



Ministério da
Ciência e Tecnologia



INPE-14216-TDI/1117

ANÁLISE MATEMÁTICO-COMPUTACIONAL DE SUPERFÍCIES IRREGULARES: APLICAÇÕES PARA MATERIAIS ATIVOS NANOESTRUTURADOS

Mariana Pelissari Monteiro Aguiar Baroni

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Computação Aplicada,
orientada pelos Drs. Reinaldo Roberto Rosa e Antônio Ferreira da Silva, aprovada
em 28 de fevereiro de 2005.

Registro do documento original:

<http://urlib.net/sid.inpe.br/iris@1913/2005/05.03.19.10> (3503 KB)

INPE
São José dos Campos
2009

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3945-6911/6923

Fax: (012) 3945-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

CONSELHO DE EDITORAÇÃO:

Presidente:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)

Membros:

Dr^a Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

Dr. Haroldo Fraga de Campos Velho - Centro de Tecnologias Especiais (CTE)

Dr^a Inez Staciarini Batista - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Dr. Ralf Gielow - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Dr. Wilson Yamaguti - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Jefferson Andrade Ancelmo - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Simone A. Del-Ducca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação (SID)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Marilúcia Santos Melo Cid - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Viveca Sant´Ana Lemos - Serviço de Informação e Documentação (SID)



Ministério da
Ciência e Tecnologia



INPE-14216-TDI/1117

ANÁLISE MATEMÁTICO-COMPUTACIONAL DE SUPERFÍCIES IRREGULARES: APLICAÇÕES PARA MATERIAIS ATIVOS NANOESTRUTURADOS

Mariana Pelissari Monteiro Aguiar Baroni

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Computação Aplicada,
orientada pelos Drs. Reinaldo Roberto Rosa e Antônio Ferreira da Silva, aprovada
em 28 de fevereiro de 2005.

Registro do documento original:

<http://urlib.net/sid.inpe.br/iris@1913/2005/05.03.19.10> (3503 KB)

INPE
São José dos Campos
2009

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Baroni, Mariana Pelissari Monteiro Aguiar.

B268an Análise matemático-computacional de superfícies irregulares: aplicações para materiais ativos nanoestruturados / Mariana Pelissari Monteiro Aguiar Baroni. – São José dos Campos : INPE, 2009.

183p. ; (INPE-14216-TDI/1117)

Dissertação (Mestrado em Computação Aplicada) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2005.

Orientadores : Drs. Reinaldo Roberto Rosa e Antônio Ferreira da Silva.

1. Modelos de formação. 2. Silício poroso. 3. Diamante poroso do tipo carbono. 4. Equação de KPZ. 5. Análise de padrões gradientes. I. Título.

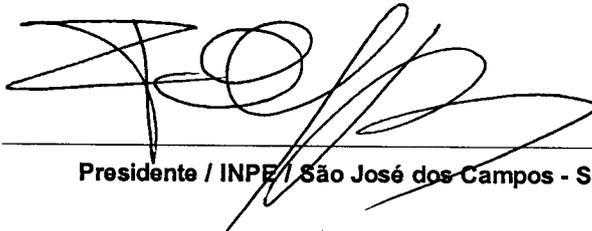
CDU 620.1 : 681.3

Copyright © 2009 do MCT/INPE. Nenhuma parte desta publicação pode ser reproduzida, armazenada em um sistema de recuperação, ou transmitida sob qualquer forma ou por qualquer meio, eletrônico, mecânico, fotográfico, reprográfico, de microfilmagem ou outros, sem a permissão escrita do INPE, com exceção de qualquer material fornecido especificamente com o propósito de ser entrado e executado num sistema computacional, para o uso exclusivo do leitor da obra.

Copyright © 2009 by MCT/INPE. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, microfilming, or otherwise, without written permission from INPE, with the exception of any material supplied specifically for the purpose of being entered and executed on a computer system, for exclusive use of the reader of the work.

Aprovado (a) pela Banca Examinadora
em cumprimento ao requisito exigido para
obtenção do Título de mestre em
Computação Aplicada

Dr. Fernando Manuel Ramos



Presidente / INPE / São José dos Campos - SP

Dr. Antônio Ferreira da Silva



Orientador(a) / UFBA / Salvador - BA

Dr. Reinaldo Roberto Rosa



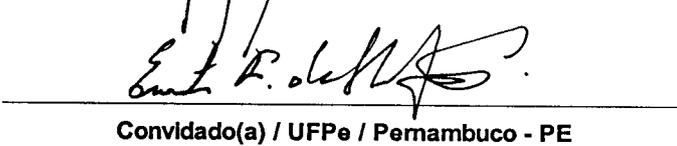
Orientador(a) / INPE / SJCampos - SP

Dra. Lucia Vieira Santos



Membro da Banca / INPE / SJCampos - SP

Dr. Eronides Felisberto da Silva Junior



Convidado(a) / UFPe / Pernambuco - PE

Aluno (a): Mariana Pelissari Monteiro Aguiar Baroni

São José dos Campos, 28 de fevereiro de 2005

*“Eu te desejo não parar tão cedo
pois toda idade tem prazer e medo
e com os que erram feio e bastante
que você consiga ser tolerante*

*Quando você ficar triste
que seja por um dia e não o ano inteiro
e que você descubra que rir é bom
mas que rir de tudo é desespero*

*Desejo que você tenha a quem amar
e quando estiver bem cansado
ainda exista amor pra recomeçar,
pra recomeçar*

*Eu te desejo muitos amigos
mas que em um você possa confiar
e que tenha até inimigos
pra você não deixar de duvidar*

*Quando você ficar triste
que seja por um dia e não o ano inteiro
e que você descubra que rir é bom
mas que rir de tudo é desespero*

Desejo que você tenha a quem amar...

*Desejo que você ganhe dinheiro
pois é preciso viver também
e que você diga a ele pelo menos uma vez
quem é mesmo o dono de quem*

Desejo que você tenha a quem amar...”.

*A meus pais, OSVALDO e ELIANA,
e meus irmãos OSVALDO e GABRIEL.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todas pessoas que me ajudaram a vencer mais esta etapa da vida e que de alguma maneira contribuíram para a realização deste trabalho. Peço desculpas antecipadamente àqueles que por algum motivo esqueci de citar.

À Fundação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES, pelo auxílio financeiro de dois anos de bolsa de mestrado e pelas viagens a congressos nacionais.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE, pela oportunidade de estudos e utilização de suas instalações.

Aos professores do INPE pelo conhecimento compartilhado, em especial aos professores Fernando M. Ramos, Elbert E. N. Macau, Antônio F. Beloto e Jerônimo Travelho por comentários fundamentais relativos ao trabalho.

Ao meu orientador Prof. Dr. Reinaldo Roberto Rosa, pelo conhecimento compartilhado, pela orientação e paciência dedicada sempre presente nos momentos que precisei. E principalmente pela amizade e compreensão às dificuldades, que contribuiu muito para que pudéssemos finalizar este trabalho.

Ao meu orientador Prof. Dr. Antônio Ferreira da Silva, pela orientação e apoio na realização deste trabalho e pela pessoa especial que demonstrou ser.

À Dra. Lúcia V. Santos pelo fornecimento das imagens de AFM das amostras de PDLC, a Dra. Lucimara S. Roman pelo fornecimento das imagens de AFM das amostras de SP e ao Dr. Rubens Bernardes Filho pelo fornecimento dos dados da amostra de Mica com ouro depositado.

À Prof. Dr. Eronides F. da Silva Jr pelo apoio a minha participação no III NanoSemiMat em 2004 e ao IV NanoSemiMat em 2005.

Aos velhos amigos do curso de Matemática da UNESP de Presidente Prudente, que sempre estiveram presentes e sempre mantiveram contato: Marcela, Fernando e Gilcilene. E ao Prof. Dr. Silvio Rainho Teixeira pelo incentivo e orientação durante os dois anos de Iniciação Científica.

Aos novos amigos que fiz no INPE, pois sem eles e sem as longas horas de conversas e descontração... O que seria de mim! Em especial aos amigos Adriana, Cristiane, Márcia, Andréia e Adriana, Ana Paula, Élcio, Isabela, Fabrício, Leonardo, Roberto, Rogério, Kamel, Warley, Joanito, Débora e Ubiratan e as secretárias Vanessa, Cristina, Fabiana e Drika pelo grande apoio.

Às grandes e sempre amigas, Tatiane e Márcia Yumi. Que nossa amizade sempre continue e sempre esteja presente! Vocês são muito especiais!

À minha família que se manteve sempre presente apesar da distância. Em especial a vó Ana e tia Márcia que contribuíram para minha estadia em São José dos Campos.

A meus pais por sempre acreditarem em mim e no meu potencial. Por sempre estarem presente, mesmo sendo a distância muito grande, e junto comigo enfrentaram todas as dificuldades e felicidades destes especiais dois anos e de toda a minha vida. Pelo carinho, amor, dedicação, atenção.... AMO MUITO VOCÊS!

A Deus, sobre tudo, por estar sempre comigo me iluminando e caminhando sempre ao meu lado durante todas as dificuldades e todas as felicidades da realização desta dissertação e de toda a minha vida.

RESUMO

Neste trabalho desenvolve-se a implementação de diferentes modelos que descrevem processos de crescimento e sua correspondente classe de universalidade: (1) deposição balística; (2) deposição randômica; e (3) KPZ. Devido as suas propriedades físicas, a modelagem de crescimento KPZ 2D é adotada para simular a estrutura de materiais porosos com características espaciais equivalentes àquelas encontradas em amostras de silício poroso e *Porous Diamond-Like-Carbon* (PDLC). Realiza-se a análise da modelagem utilizando conceitos de escala e aplicação da Análise de Padrões Gradientes, tanto nos resultados obtidos a partir dos modelos quanto nas imagens das amostras de materiais porosos obtidas através de *Atomic Force Microscopy* (AFM). Propõe-se uma classificação de padrões estruturais globais e locais e discute-se a sua importância para a área de materiais porosos nanoestruturados com destaque para a aplicação em dispositivos óptico-eletrônicos. Como objetivo fundamental, este trabalho reúne bases matemáticas, físicas e computacionais para implementação preliminar de um laboratório numérico para geração e análise de superfícies irregulares que tenham interesse para a área de nanotecnologia.

COMPUTATIONAL AND MATHEMATICAL ANALYSIS OF IRREGULAR SURFACES: APPLICATIONS FOR NANOSTRUCTURED ACTIVE MATERIALS

ABSTRACT

In this work it is developed implementation of different models that describe processes of growth and its corresponding universality class: (1) ballistic deposition; (2) random deposition; and (3) KPZ. Due to its physical properties, the KPZ 2D is adopted to simulate the structure of porous materials with spatial characteristics compatible to those founding in porous silicon and Porous Diamond-Like-Carbon (PDLC) samples. The analysis of the modeling was done using both scaling concepts and application of the Gradient Pattern Analysis in the results obtained from the models as in the Atomic Force Microscopy (AFM) images of the porous materials samples. A sample classification of global and local structural patterns is considered discussing its importance for the area of nanostructured porous materials with application in optic-electronic devices. As a fundamental goal, this work congregates mathematical, physical and computational bases for preliminary implementation of a numerical laboratory for generation and analysis of irregular surfaces that have interest in nanotechnology.

SUMÁRIO

Pág.

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

| | |
|--|-----------|
| CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO | 27 |
| 1.1 Motivação | 27 |
| 1.2 Modelos de Formação | 31 |
| 1.2.1 Modelo de Deposição Balística | 31 |
| 1.2.2 Modelo de Deposição Randômica..... | 32 |
| 1.2.3 A equação de KPZ..... | 33 |
| 1.3 Análise de Padrões Gradientes e Estudo de Modelos a Partir de Dados..... | 37 |
| 1.4 O Problema..... | 40 |
| CAPÍTULO 2 - MATERIAIS POROSOS ESTUDADOS | 45 |
| 2.1 Porosidade de um Material | 45 |
| 2.2 Amostra Utilizada como Padrão Regular de Referência..... | 48 |
| 2.3 Silício Poroso (SP) | 50 |
| 2.4 <i>Porous Diamond-Like-Carbon</i> (PDLC) | 53 |
| 2.5 Amostras de Silício Poroso | 54 |
| 2.6 Amostras de PDLC..... | 58 |
| CAPÍTULO 3 - IMPLEMENTAÇÃO DOS MODELOS DE FORMAÇÃO..... | 63 |
| 3.1 Modelos Discretos: Deposição Randômica (DR) e Deposição Balística (DB)..... | 65 |
| 3.1.1 Modelo de DR 1D | 65 |
| 3.1.1.1 Expoente de Crescimento (DR 1D)..... | 67 |
| 3.1.2 Modelo de DR 2D | 68 |
| 3.1.2.1 Expoente de Crescimento (DR 2D)..... | 69 |
| 3.1.3 Modelo de DB 1D | 70 |
| 3.1.3.1 Expoente de Crescimento (DB 1D)..... | 71 |
| 3.1.3.2 Expoente de Rugosidade (DB 1D) | 72 |
| 3.1.3.3 Expoente Dinâmico (DB 1D) | 73 |
| 3.1.4 Modelo de DB 2D | 74 |
| 3.1.4.1 Expoente de Crescimento (DB 2D)..... | 77 |
| 3.1.4.2 Expoente de Rugosidade (DB 2D) | 79 |
| 3.1.4.3 Expoente Dinâmico (DB 2D) | 80 |
| 3.2 Considerações Sobre os Modelos de Crescimento Discretos..... | 80 |
| 3.3 Modelo Contínuo: Utilizando a Equação de KPZ..... | 81 |
| 3.3.1 Modelo KPZ 1D | 81 |
| 3.3.1.1 Variando o Parâmetro Relacionado à Tensão Superficial (ν)..... | 83 |
| 3.3.1.2 Variando o Parâmetro Relacionado ao Crescimento Lateral (λ)..... | 87 |
| 3.3.1.3 Variando o Parâmetro Relacionado ao Ruído (σ) | 92 |
| 3.3.2 Modelo KPZ 2D | 95 |

| | |
|--|------------|
| 3.3.2.1 Variando o Parâmetro Relacionado a Tensão Superficial (ν)..... | 99 |
| 3.3.2.2 Variando o Parâmetro Relacionado ao Crescimento Lateral (λ)..... | 102 |
| 3.3.2.3 Variando o Parâmetro Relacionado ao Ruído (σ)..... | 105 |
| 3.4 Considerações Sobre o Modelo KPZ | 108 |
| CAPÍTULO 4 - ESTUDO DOS MODELOS A PARTIR DA ANÁLISE DE PADRÕES GRADIENTES E CLASSES DE UNIVERSALIDADE | 111 |
| 4.1 Aplicação no Modelo DB 2D | 111 |
| 4.1.1 Caso 1 | 112 |
| 4.1.2 Caso 2 | 113 |
| 4.1.3 Caso 3 | 114 |
| 4.2 Aplicação no Modelo KPZ 2D | 114 |
| 4.2.1 Variando o Parâmetro Relacionado à Tensão Superficial (ν)..... | 114 |
| 4.2.2 Variando o Parâmetro Relacionado ao Crescimento Lateral (λ)..... | 118 |
| 4.2.3 Variando o Parâmetro Relacionado ao Ruído (σ)..... | 121 |
| 4.3 Considerações Sobre os Valores de g_l^a Para os Modelos | 123 |
| 4.4 Aplicação nas Amostras | 124 |
| 4.4.1 Silício Poroso..... | 125 |
| 4.4.2 PDLC..... | 126 |
| 4.4.3 Amostra Canônica | 127 |
| 4.5 Considerações Sobre a Aplicação do GPA nas Amostras e nos Modelos..... | 128 |
| 4.6 Paredes Assimétricas | 134 |
| 4.6.1 Amostra A | 135 |
| 4.6.2 Amostra B..... | 136 |
| 4.6.3 Amostra C..... | 137 |
| 4.7 Paredes da Amostra Canônica | 138 |
| 4.8 Possíveis Classes de Universalidade Para Paredes Assimétricas | 138 |
| CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES | 141 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 147 |
| APÊNDICE A - MODELOS DE CRESCIMENTO..... | 151 |
| A.1 Modelo de Deposição Balística | 151 |
| A.2 Modelo de Deposição Randômica..... | 156 |
| A.2.1 Cálculo da Solução Exata Para a DR..... | 157 |
| A.3 Equações de Crescimento Estocásticas | 158 |
| A.4 Princípios de Simetria..... | 159 |
| A.5 A Equação de Edwards-Wilkinson..... | 161 |
| A.5.1 Resolvendo a Equação de Edwards-Wilkinson | 162 |
| A.6 A Equação de KPZ | 164 |
| A.6.1 Construção da equação de KPZ..... | 164 |
| A.6.2 Resolvendo a Equação de KPZ | 166 |
| APÊNDICE B - ANÁLISE DE PADRÕES GRADIENTES | 171 |
| B.1 O Formalismo da Análise de Padrões Gradientes..... | 172 |
| B.2 Os Momentos Gradientes..... | 172 |
| B.3 O Primeiro Momento Gradiente | 174 |

| | |
|---|-----|
| B.3.1 O Regime Assintótico do Primeiro Momento Gradiente..... | 176 |
|---|-----|

**APÊNDICE C - ESPECTROS DE ASSIMETRIA PARA MODELOS DE
FORMAÇÃO 181**

| | |
|-----------------------|-----|
| C.1 Modelo DB 2D..... | 181 |
|-----------------------|-----|

| | |
|------------------------|-----|
| C.2 Modelo KPZ 2D..... | 182 |
|------------------------|-----|

| | |
|---|-----|
| C.2.1 Variando o Parâmetro Relacionado à Tensão Superficial (ν) | 182 |
|---|-----|

| | |
|---|-----|
| C.2.2 Variando o Parâmetro Relacionado à Tensão Superficial (λ) | 184 |
|---|-----|

| | |
|--|-----|
| C.2.3 Variando o Parâmetro Relacionado à Tensão Superficial (σ) | 185 |
|--|-----|

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| 1.1 – Um esquema de deposição balística. | 32 |
| 1.2 – Um esquema de deposição randômica. | 33 |
| 1.3 – Evolução temporal da largura (flutuação das amplitudes) de uma interface para o modelo de DB com tamanho de sistema $L = 200$ | 34 |
| 1.4 – Imagens de SFM de três amostras de silício poroso: a) Amostra A; b) Amostra B; c) Amostra C. | 38 |
| 1.5 – Resultado da aplicação do GPA sobre uma parede assimétrica localizada na imagem da amostra A visualizada na Figura 1.4. a) Campo Gradiente; b) Triangulação. | 39 |
| 1.6 – Ilustrações sobre a equivalência entre os processos de crescimento e erosão no contexto das classes de universalidade, para o qual ambos os processos só dependem da escala temporal envolvida (independentemente do seu sentido) e das escalas espaciais que definem a extensão e a altura da interface. | 40 |
| 2.1 – Relação do raio de aspecto. | 47 |
| 2.2 – a) Imagem de Mica com ouro depositado e sua visualização tridimensional; b) Campo gradiente e Triangulação onde $g_{1a} = 1.9009$. . | 49 |
| 2.3 – Binarização de uma imagem de Mica com ouro depositado onde o valor obtido para o raio de aspecto foi 0,4934. a) Imagem em escala de cinza. b) Imagem binarizada (preto e branco). | 50 |
| 2.4 – Produção de silício poroso através do processo de anodização. | 53 |
| 2.5 – Esquema de produção do PDLC do processo de Magnetron Sputtering. | 54 |
| 2.6 – Amostra de baixo nível de rugosidade (A). | 56 |
| 2.7 – Amostra de nível intermediário de rugosidade (B). | 56 |
| 2.8 – Amostra de alto nível de rugosidade (C). | 57 |
| 2.9 – Binarização da Amostra (A). | 57 |
| 2.10 – Binarização da Amostra (B). | 57 |
| 2.11 – Binarização da Amostra (C). | 58 |
| 2.12 – Amostra A43. | 59 |
| 2.13 – Amostra A4_4. | 59 |
| 3.1 – Deposição Randômica para um sistema de tamanho: a) $L = 10$ e b) $L = 500$ | 67 |
| 3.2 – Evolução da rugosidade unidimensional, gerada por DR, ao longo do tempo: a) $L = 150$; b) $L = 1000$ | 68 |
| 3.3 – Deposição Randômica 2D em uma grade 5x5: a) Deposição. b) Superfície encontrada após a deposição em $t = 10$ | 69 |
| 3.4 – Evolução da rugosidade da superfície, gerada por DR 2D, ao longo do tempo: a) $L = 150$; b) $L = 1000$ | 70 |
| 3.5 – Deposição Balística para um sistema de tamanho: a) $L = 10$ e b) $L = 500$. .. | 71 |
| 3.6 – Evolução da rugosidade da interface, gerada por DB 1D, ao longo do tempo: a) $L = 150$; b) $L = 1000$ | 72 |
| 3.7 – Estimativa de α' , para DB 1D, para diversos L : $\alpha' = 0,4520 \pm 0,1781$ | 73 |

| | |
|---|-----|
| 3.8 – Deposição Balística 2D em uma grade 5x5. a) Deposição. b) Superfície gerada pela deposição em $t = 10$ | 77 |
| 3.9 – Evolução da rugosidade da superfície, gerada por DB 2D, ao longo do tempo para: a) $L = 50 \times 50$; e b) $L = 100 \times 100$ | 78 |
| 3.10 – Evolução da Rugosidade da superfície ao longo do tempo de 4 sistemas diferenciados pela variação da escala L | 78 |
| 3.11 – Cálculo de α' para diversos L , $\alpha' = 0,19413 \pm 0,00328$ | 79 |
| 3.12 – Custo computacional para a DB 2D. | 81 |
| 3.13 – Evolução do perfil de crescimento da superfície variando o valor do parâmetro relacionado a tensão superficial: a) $\nu = 5$; b) $\nu = 2$; c) $\nu = 1$; d) $\nu = 0$; e) $\nu = -0,5$; e f) $\nu = -1$ | 84 |
| 3.14 – Evolução da rugosidade da superfície ao longo do tempo: a) $\nu = 5$; b) $\nu = 2$; c) $\nu = 1$; d) $\nu = 0$; e) $\nu = -0,5$; e f) $\nu = -1$ | 86 |
| 3.15 – Evolução do perfil de crescimento da superfície variando o valor do parâmetro relacionado ao crescimento lateral: a) $\lambda = 5$; b) $\lambda = 2$; c) $\lambda = 1$; d) $\lambda = 0$; e) $\lambda = -0,5$; e f) $\lambda = -1$ | 87 |
| 3.16 – Evolução do perfil de crescimento da superfície variando o valor do parâmetro relacionado ao crescimento lateral: a) $\lambda = 200$; b) $\lambda = 300$; c) $\lambda = 400$; d) $\lambda = 500$ e e) $\lambda = 600$ | 88 |
| 3.17 – Evolução da rugosidade da superfície ao longo do tempo: a) $\lambda = 5$; b) $\lambda = 2$; c) $\lambda = 1$; d) $\lambda = 0$; e) $\lambda = -0,5$; e f) $\lambda = -1$ | 90 |
| 3.18 – Evolução da rugosidade da superfície ao longo do tempo para valores de λ variando entre 50 e 600: a) $\lambda = 200$; b) $\lambda = 300$; c) $\lambda = 400$; d) $\lambda = 500$; e e) $\lambda = 600$ | 91 |
| 3.19 – Evolução do perfil de crescimento da superfície variando valor do parâmetro relacionado ao ruído: a) $\sigma = 5$; b) $\sigma = 2$; c) $\sigma = 1$; d) $\sigma = 0$; e) $\sigma = -0,5$; e f) $\sigma = -1$ | 92 |
| 3.20 – Evolução da rugosidade da superfície ao longo do tempo: a) $\sigma = 5$; b) $\sigma = 2$; c) $\sigma = 1$; d) $\sigma = 0$; e) $\sigma = -0,5$; e f) $\sigma = -1$ | 94 |
| 3.21 – Evolução do perfil de crescimento da superfície em 2D variando valor do parâmetro relacionado à tensão superficial: a) $\nu = 5$; b) $\nu = 2$; c) $\nu = 1$; d) $\nu = 0$; e) $\nu = -0,1$; f) $\nu = -0,2$; e g) $\nu = -0,3$ | 99 |
| 3.22 – Evolução da rugosidade da superfície ao longo do tempo: a) $\nu = 5$; b) $\nu = 2$; c) $\nu = 1$; d) $\nu = 0$; e) $\nu = -0,1$; f) $\nu = -0,2$; e g) $\nu = -0,3$ | 101 |
| 3.23 – Evolução do perfil de crescimento da superfície em 2D variando valor do parâmetro relacionado à tensão superficial. a) $\lambda = 5$; b) $\lambda = 2$; c) $\lambda = 1$; d) $\lambda = 0$; e) $\lambda = -0,5$; e f) $\lambda = -1$ | 103 |
| 3.24 – Evolução da rugosidade da superfície ao longo do tempo: a) $\lambda = 5$; b) $\lambda = 2$; c) $\lambda = 1$; d) $\lambda = 0$; e) $\lambda = -0,5$; e f) $\lambda = -1$ | 104 |
| 3.25 – Evolução do perfil de crescimento da superfície em 2D variando o valor do parâmetro relacionado ao ruído: a) $\sigma = 5$; b) $\sigma = 2$; c) $\sigma = 1$; d) $\sigma = 0$; e) $\sigma = -0,5$; e f) $\sigma = -1$ | 105 |
| 3.26 – Evolução da rugosidade da superfície ao longo do tempo: a) $\sigma = 5$; b) $\sigma = 2$; c) $\sigma = 1$; d) $\sigma = 0$; e) $\sigma = -0,5$; e f) $\sigma = -1$ | 107 |

| | |
|---|-----|
| 3.27 – Custo computacional para a simulação de KPZ 2D. | 109 |
| 4.1 – Formação da superfície e g_{1a} versus t para o primeiro caso da DB 2D onde, em $t = 1000$, $g_{1a} = 1,9573$ | 112 |
| 4.2 – Espectro de assimetria para primeiro caso de simulação da DB2D. | 113 |
| 4.3 – Formação da superfície e g_{1a} versus t para o primeiro caso da DB 2D onde, em $t = 1000$, $g_{1a} = 1,9481$ | 113 |
| 4.4 – Formação da superfície e g_{1a} versus t para o primeiro caso da DB 2D onde, em $t = 1000$, $g_{1a} = 1,9399$ | 114 |
| 4.5 – Formação da superfície e g_{1a} versus t para: a) $\nu = 5$; b) $\nu = 2$; c) $\nu = 1$; d) $\nu = 0$; e) $\nu = -0,1$; f) $\nu = -0,2$; e g) $\nu = -0,3$ | 115 |
| 4.6 – Evolução do parâmetro de assimetria g_{1a} para diferentes valores da tensão superficial ν | 117 |
| 4.7 – Formação da superfície e t versus g_{1a} para: a) $\lambda = 5$; b) $\lambda = 2$; c) $\lambda = 1$; d) $\lambda = 0$; e) $\lambda = -0,5$; e f) $\lambda = -1$ | 118 |
| 4.8 – Evolução do parâmetro de assimetria g_{1a} para diferentes valores da tensão superficial λ | 120 |
| 4.9 – Formação da superfície e t versus g_{1a} para: a) $\sigma = 5$; b) $\sigma = 2$; c) $\sigma = 1$; d) $\sigma = -0,5$; e, e) $\sigma = -1$ | 121 |
| 4.10 – Evolução do parâmetro de assimetria g_{1a} para diferentes valores da tensão superficial σ | 123 |
| 4.11 – Sub-amostra A e superfície 25x25 utilizada na aplicação do GPA onde $g_{1a} = 1,9772$ | 125 |
| 4.12 – Sub-amostra B e superfície 25x25 utilizada na aplicação do GPA onde $g_{1a} = 1,9684$ | 125 |
| 4.13 – Sub-amostra C e superfície 25x25 utilizada na aplicação do GPA onde $g_{1a} = 1,9714$ | 126 |
| 4.14 – Sub-amostra A43 e superfície 25x25 utilizada na aplicação do GPA onde $g_{1a} = 1,9682$ | 126 |
| 4.15 – Sub-amostra A4_4 e superfície 25x25 utilizada na aplicação do GPA onde $g_{1a} = 1,9750$ | 127 |
| 4.16 – Sub-amostra de Mica e superfície 25x25 utilizada na aplicação do GPA onde $g_{1a} = 1,7612$ | 127 |
| 4.17 – Formação da superfície (a) e g_{1a} versus t (b) para o modelo KPZ, onde $\nu = -0,1$, $\lambda = 3$ e $\sigma = -0,5$ onde na superfície gerada em $t = 1000$, $g_{1a} = 1,97280$ | 130 |
| 4.18 – Formação da superfície (a) e g_{1a} versus t (b) para o modelo KPZ, onde $\nu = -0,2$, $\lambda = 3$ e $\sigma = -0,5$ onde na superfície gerada em $t = 1000$, $g_{1a} = 1,97440$ | 131 |
| 4.19 – Formação da superfície (a) e g_{1a} versus t (b) para o modelo KPZ, onde $\nu = -0,3$, $\lambda = 3$ e $\sigma = -0,5$ onde na superfície gerada em $t = 1000$, $g_{1a} = 1,97280$ | 132 |
| 4.20 – Imagem da última superfície gerada pelo modelo KPZ 2D, onde os valores dos parâmetros são: a) $\nu = -0,1$, $\lambda = 3$ e $\sigma = -0,5$; a) $\nu = -0,2$, $\lambda = 3$ e $\sigma = -0,5$ e a) $\nu = -0,3$, $\lambda = 3$ e $\sigma = -0,5$ | 133 |
| 4.21 – Identificação de uma parede na Amostra C..... | 134 |

| | |
|--|-----|
| 4.22 – Identificação de uma parede na Amostra B..... | 135 |
| 4.23 – Identificação das paredes na Amostra A. a) Amostra A; b) Parede 1; c) Parede 2. | 135 |
| 4.24 – Identificação das paredes na Amostra B. a) Amostra B; b) Parede 1; c) Parede 2. | 136 |
| 4.25 – Identificação das paredes na Amostra C. a) Amostra C; b) Parede 1; c) Parede 2. | 137 |
| 4.26 – Identificação das paredes na Mica. a) Mica; b) Parede 1. | 138 |
| 5.1 – Procedimento de pesquisa para determinação de um conjunto de amostras (SP, PDLC, etc) ideais. | 143 |
| 5.2 – Esquema de pesquisa e desenvolvimento tecnológico para nanofabricação de amostras ideais de SP, PDLC, etc. utilizando recursos da computação científica. A Fase 2 refere-se a produção mais rápida e transfere o procedimento de medida de energia para um procedimento de controle de qualidade inerente a fase de nanofabricação. | 143 |
| A.1 – O modelo de DB. | 151 |
| A.2 – Evolução temporal da largura de uma interface para o modelo de DB com tamanho de sistema $L = 200$ | 153 |
| A.3 – Representação esquemática dos passos envolvidos na reescala da rugosidade com dependência temporal. | 154 |
| A.4 – O modelo de DR. | 157 |
| A.5 – A origem do termo não linear na equação de KPZ..... | 165 |
| B.1 – Momentos associados ao padrão gradiente: (a) Matriz de amplitudes, (b) Conjunto das flutuações de amplitude, pixel a pixel, representado pelo campo gradiente, (c) Conjuntos das normas e das fases correspondentes ao campo gradiente, e (d) Conjuntos dos números complexos correspondentes ao campo gradiente. | 173 |
| B.2 – Exemplos de padrões bidimensionais. a) Envelope sem fragmentação espacial; (b) Envelope com fragmentação espacial totalmente simétrica; (c) Envelope com fragmentação espacial assimétrica; (d) Envelope com fragmentação espacial totalmente assimétrica..... | 174 |
| B.3 – Exemplo de quebra de simetria no campo gradiente. | 175 |
| B.4 – Análise da diferença entre os valores C e VA . a) Curva da diferença ($C - VA$) em função de VA . b) Curva da razão $(C - VA) / VA$ em função de VA | 176 |
| C.1 – Espectro de assimetria a simulação da DB 2D. a) Caso1; b) Caso 2; c) Caso 3. | 181 |
| C.2 – Espectro de assimetria a simulação da KPZ 2D quando: a) $\nu = 5$; b) $\nu = 2$; c) $\nu = 1$; d) $\nu = 0$; e) $\nu = -0,1$; f) $\nu = -0,2$; e g) $\nu = -0,3$ | 182 |
| C.3 – Espectro de assimetria a simulação da KPZ 2D quando: a) $\lambda = 5$; b) $\lambda = 2$; c) $\lambda = 1$; d) $\lambda = 0$; e) $\lambda = -0,5$; e, f) $\lambda = -1$ | 184 |
| C.4 – Espectro de assimetria a simulação da KPZ 2D quando: a) $\sigma = 5$; b) $\sigma = 2$; c) $\sigma = 1$; d) $\sigma = -0,5$; e, e) $\sigma = -1$ | 185 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|-----|
| 1.1 – Valores dos parâmetros para as imagens de silício poroso. | 39 |
| 2.1 – Um exemplo de classificação dos poros segundo o seu diâmetro..... | 46 |
| 2.2 – Valores dos parâmetros para as imagens de silício poroso. | 57 |
| 2.3 – Valores dos parâmetros para as imagens de PDLC..... | 59 |
| 2.4 – Expoentes críticos de alguns experimentos envolvendo amostras de si com porosidade superficial ($2d + 1$). | 61 |
| 3.1 – Intervalos de valores para os expoentes de crescimento e de rugosidade. | 65 |
| 3.2 – Expoentes de crescimento e rugosidade para os sistemas $L = 150$ e $L=1000$ | 72 |
| 3.3 – Expoentes críticos para os sistemas $L = 150$ e $L=1000$ | 74 |
| 3.4 – Expoentes de crescimento e dinâmico para os sistemas $L = 50 \times 50$ e $L=100 \times 100$ | 80 |
| 3.5 – Expoentes críticos para os sistemas $L = 50 \times 50$ e $L=100 \times 100$ | 80 |
| 4.1 – Comparação dos valores de g_l^a | 124 |
| 4.2 – Resultados obtidos com as amostras e os modelos. | 129 |
| 4.3 – Resultados obtidos com o modelo KPZ 2D. | 130 |
| 4.4 – Valores de g_l^a para cada parede. | 136 |
| 4.5 – Valores de g_l^a para cada parede. | 137 |
| 4.6 – Valores de g_l^a para cada parede. | 137 |
| 4.7 – Valores dos caracterizadores de universalidade das paredes de cada amostra.... | 139 |
| B.1 – Parâmetros de fragmentação assimétrica para matrizes randômicas de diferentes tamanhos. | 177 |

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

| | |
|--------|---|
| 1D | - Unidimensional |
| 2D | - Bidimensional ou $2d + 1$ |
| AFM | - <i>Atomic Force Microscopy</i> - Microscopia de Força Atômica |
| CTE | - Centro de Tecnologias Especiais |
| CVD | - <i>Chemical Vapor Deposition</i> |
| DB | - Deposição Balística |
| DLC | - Diamond-Like-Carbon |
| DR | - Deposição Randômica |
| GPA | - <i>Gradient Pattern Analysis</i> - Análise de Padrões Gradientes |
| HF | - Ácido Fluídrico |
| IIP | - Implatação Iônica por Imersão em Plasma |
| KPZ | - Kardar-Parisi-Zhang |
| LAC | - Laboratório Associado de Computação e Matemática Aplicada |
| LAS | - Laboratório de Sensores e Materiais |
| LED | - <i>Light-Emitting Device</i> - Dispositivo Emissor de Luz |
| MCT | - Ministério da Ciência e Tecnologia |
| NUSASC | - Núcleo para Simulação e Análise de Sistemas Complexos |
| PDLC | - <i>Porous Diamond-Like-Carbon</i> - Diamante Poroso do tipo Carbono |
| PVD | - <i>Physical Vapor Deposition</i> |
| SFM | - <i>Scanning Force Microscopy</i> |
| SP | - Silício Poroso |

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 Motivação

Uma variedade de processos dinâmicos naturais e/ou industriais são capazes de produzir perfis, superfícies e volumes cuja estrutura apresenta irregularidades causadas pela *deposição* (crescimento¹) ou *erosão* (remoção) de materiais resultando em padrões complexos, os quais podem evoluir através da alteração espaço-temporal das interfaces entre os materiais envolvidos. A dinâmica de crescimento ou da redução dessas interfaces é responsável pela geração de diferentes morfologias com caráter universal: estruturas planas, facetadas, com estrias (*ripples*), desordenadas, entre outras (Dotto, 2003). Tanto para o caso da remoção (ou erosão) como para o caso do crescimento (ou deposição), é usual tentar determinar se existem e quais são as características universais associadas à formação da estrutura da interface.

Universalidade, no contexto deste trabalho, significa que um conjunto de propriedades dinâmicas e geométricas, relacionadas com a estrutura da interface, são independentes (ou dependem muito fracamente) das propriedades intrínsecas e específicas dos materiais envolvidos no processo. Por exemplo, consideremos o caso do crescimento da interface quando mergulhamos a ponta de um pedaço de papel num copo com solução aquosa a temperatura ambiente. As interfaces que crescem, e em determinados casos saturam numa morfologia final, independem do tipo de papel e também do tipo de solução aquosa (água, líquidos destilados, percolados, fisiológicos, corantes, etc). Ao contrário, irão depender majoritariamente e de forma explícita, das escalas temporais e espaciais envolvidas.

¹ Em inglês técnico, a palavra *growth* é interpretada genericamente como *desenvolvimento* podendo inclusive envolver durante o desenvolvimento taxas de decréscimo do material. Neste texto em português utiliza-se a palavra *formação*, que envolve ambos os processos de acréscimo e decréscimo de material.

Em geral, os comprimentos característicos que determinam o nível de complexidade das interfaces (estrutura/meio ambiente) variam conforme os comprimentos de escala que são escolhidos para analisar aspectos locais e/ou globais da estrutura, o que impõe uma propriedade multi-escala tanto na geração ou simulação, como na análise de estruturas espaciais (regulares e irregulares). Dessa forma, a caracterização dos processos lineares e não-lineares de formação de estruturas espaço-temporais multi-escalares tem se destacado, nas últimas duas décadas, como um novo desafio para físicos, matemáticos e cientistas computacionais.

Portanto, a principal motivação para o desenvolvimento desta dissertação é reunir bases matemáticas, físicas e computacionais para a implementação de um laboratório numérico para simulação e caracterização de processos que determinam a formação de estruturas em multi-escala com destaque para a simulação computacional de interfaces cujos modelos de formação sejam compatíveis com as interfaces observadas em materiais nanometricamente estruturados.

Em particular, a caracterização de padrões espaço-temporais relacionados a materiais nanoestruturados tem recebido especial atenção por parte dos físicos estatísticos (Barabási e Stanley, 1995). Um dos principais motivos dessa tendência é a falta de ferramentas robustas para análise de porosidade em novos materiais que apresentam propriedades importantes para aplicações tecnológicas. Dois exemplos de materiais investigados nas áreas emergentes da nanociência e da nanotecnologia são o silício poroso (SP) e o PDLC², ambos apresentando a propriedade de fotoluminescência (da Silva et al, 2000a, da Silva et al, 2000b e da Silva et al, 2004). Enquanto o SP pode ser gerado através de um processo típico de remoção (ou *erosão*), o PDLC é gerado a partir de um processo típico de crescimento (ou *deposição*).

Além da falta de ferramentas analíticas para investigação da formação e evolução estrutural desses materiais e da relação entre porosidade e fotoluminescência, há uma

² PDLC = *Porous Diamond-Like-Carbon*. Manteve-se a sigla em inglês, dado que a tradução para o português não é usual, assim como nos textos específicos escritos em outras línguas. A tradução em português para PDLC é diamante poroso do tipo carbono, mas nesta dissertação será usada a terminologia em inglês “PDLC” que, segundo os especialistas, reflete de forma mais precisa a natureza desse material.

grande necessidade pelo estudo e desenvolvimento de modelos para simular a formação de interfaces de materiais com superfície e volume irregulares em nanoescala. As superfícies geradas por distintos processos de formação podem apresentar propriedades estatísticas de escala semelhantes, sendo que a investigação de classes de universalidade³ destas propriedades tem sido alvo de um grande número de trabalhos científicos desenvolvidos nos últimos anos (Dotto, 2003; Barabási e Stanley, 1995).

O silício poroso (SP) foi um dos materiais escolhidos para este trabalho, pois durante a última década o interesse pela pesquisa do silício, que é considerado um material bem conhecido, tem crescido significativamente. Este interesse aumentou principalmente após a publicação dos resultados encontrados pelo Dr. Leigh Canham, comunicando a presença do fenômeno da fotoluminescência⁴ associada à superfície de amostras de silício poroso (Canham, 1990).

Usualmente, o SP é um material produzido pelo tratamento do silício em soluções de ácido fluorídrico. O silício em seu estado original (sem porosidade) considerado apropriado apenas para aplicações eletrônicas, durante toda a década de 70, não havia sido ainda investigado em relação à existência de possíveis propriedades ópticas. A observação da fotoluminescência no silício poroso motivou a realização de novas investigações com o propósito de construção de dispositivos emissores de luz (*Light-Emitting Devices* - LEDs) acoplados a nanocircuitos eletrônicos. LEDs de silício poderão eventualmente resultar em uma nova geração de chips de silício e estender a funcionalidade da tecnologia do silício de microeletrônica para óptico-eletrônica em escalas nanométricas (Cullis, Canham e Calcott, 1997). A expectativa, em termos de uma nova tecnologia, é incluir dispositivos eletrônicos e óptico-eletrônicos em um mesmo *chip* de silício, sem incorporar técnicas sofisticadas e de grande custo (Sensores Integráveis e Microsistemas, 2002).

³ Dois sistemas pertencem à mesma classe de universalidade se eles compartilham o mesmo conjunto de expoentes de escala. Isto significa que dois sistemas são descritos por processos semelhantes de formação.

⁴ A parcela da luz incidente que é absorvida pelo material pode excitar seus átomos, aumentando a sua energia interna, resultando em uma energia líquida que será emitida pelo material (Präss, 1997).

O empenho da comunidade científica empreendido durante o primeiro quinquênio da década de 90 trouxe muitos resultados úteis sobre os processos de formação do SP e de suas propriedades físicas e químicas (Parkhutik, 1999). Aparentemente, os esforços dedicados durante a primeira década de pesquisas não foram suficientes para permitir a fabricação de LEDs baseados na tecnologia do silício poroso, introduzindo muitas dúvidas sobre a viabilidade de utilizar o SP como um material óptico-eletrônico do futuro. Há ainda muitas questões científicas e tecnológicas a serem estudadas, como, por exemplo explicar a associação entre o mecanismo de crescimento do SP com o fenômeno físico da fotoluminescência, assunto que ainda está cercado por muitas controvérsias. Nesse sentido, várias teorias têm sido propostas para explicar os mecanismos subjacentes a este fenômeno, não observado nesses materiais quando os mesmos não apresentam porosidade.

Além do SP, neste trabalho será analisado o PDLC que também apresenta o fenômeno da fotoluminescência (Da Silva et al, 2004). Usualmente, o PDLC é obtido por *Physical Vapor Deposition* (PVD), *Chemical Vapor Deposition* (CVD) ou *Sputtering* (Robertson, 2002) (deposição magnética de baixa energia de diamante do tipo carbono em um substrato de silício monocristalino). Medidas obtidas através de microscopia de força atômica (AFM) tem revelado uma alta similaridade entre as estruturas de PDLC e SP. Resultados recentes sugerem que, assim como o SP, existe a possibilidade de aplicações tecnológicas do PDLC em dispositivos óptico-eletrônicos (Da Silva et al, 2004).

Um problema recente no estudo da formação e evolução de padrões espaço-temporais naturais ou induzidos, é determinar, para um dado tipo de sistema estrutural que possui uma dinâmica de formação subjacente, qual o modelo matemático⁵ mais apropriado para que a dinâmica de formação da estrutura possa ser simulada e conseqüentemente criteriosamente investigada a partir de técnicas estatísticas e analíticas (Walgraef, 1997). No caso de materiais porosos com fenômeno de fotoluminescência ativa associada à porosidade, com destaque para o SP e o PDLC, não há ainda na literatura resultados

⁵ Dada a natureza do sistema o modelo matemático deve incluir as propriedades físicas, químicas, biológicas ou de outra ordem, que estejam diretamente relacionadas com a dinâmica envolvida na formação de padrões.

definitivos sobre modelagem físico-matemática e simulação computacional da porosidade. Neste contexto, o problema fundamental deste projeto de mestrado consistiu no estudo de modelos de formação de interfaces que, devidamente parametrizados, possam auxiliar na investigação das propriedades estruturais de materiais porosos gerados em nanoescala, com destaque para o silício poroso e o PDLC.

1.2 Modelos de Formação

Em geral, os processos de formação de padrões estruturais de interfaces, superfícies e volumes são considerados complexos principalmente devido a grande quantidade de fatores envolvidos na dinâmica de formação que determina uma dada morfologia. Os modelos de formação de estruturas podem ser discretos ou contínuos. Os modelos discretos procuram simular aspectos universais do problema (por exemplo, leis de escala) desconsiderando o detalhamento físico do sistema. Os modelos contínuos utilizam equações diferenciais, geralmente com um caráter estocástico, associadas a um processo de crescimento que obedeça aos principais aspectos físicos do sistema (simetria, equilíbrio e relaxação). Neste contexto, apresenta-se nesta seção uma breve revisão e alguns dos principais processos de crescimento discretos (DB e DR) e contínuo (KPZ) considerados neste trabalho e suas correspondentes classes de universalidade. Uma descrição detalhada destes modelos é apresentada no Apêndice A.

1.2.1 Modelo de Deposição Balística

A deposição balística (DB) é definida de acordo com o seguinte processo: um elemento⁶ é liberado de uma posição escolhida aleatoriamente acima da superfície, localizada a uma distância maior que a altura máxima da interface (Figura 1.1). O elemento segue uma trajetória vertical e ao encontrar a superfície⁷ fixa-se a superfície ou ao primeiro elemento vizinho que encontrar.

⁶ Elemento: estrutura elementar que pode ser depositado ou retirado do substrato para formação da superfície estruturada.

⁷ Superfície neste contexto é o conjunto de elementos no agregado que são mais altos em cada coluna.

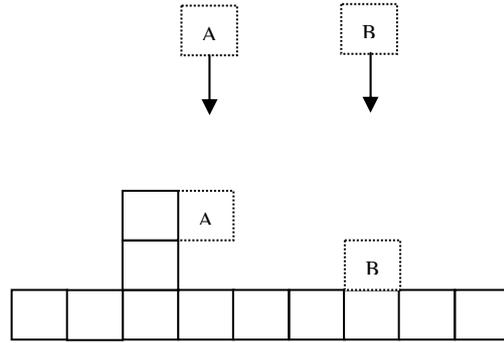


FIGURA 1.1 – Um esquema de deposição balística.

A altura ou amplitude média da superfície, \bar{h} , é definida por

$$\bar{h}(t) \equiv \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L h(i,t) \quad (1.1)$$

onde $h(i,t)$ é a altura da coluna i no tempo t .

As flutuações das amplitudes da superfície ou interface em relação ao comprimento L do sistema e o tempo de deposição, que caracteriza a rugosidade da superfície ou interface, é dada pela seguinte expressão:

$$W(L,t) \equiv \sqrt{\frac{1}{L} \sum_{i=1}^L [h(i,t) - \bar{h}(t)]^2} \quad (1.2)$$

O valor de W é usado neste trabalho como parâmetro de medida de rugosidade tanto da superfície das amostras experimentais como das superfícies geradas a partir dos modelos.

1.2.2 Modelo de Deposição Randômica

A deposição randômica (DR - conhecida também como deposição aleatória) é o mais simples dos modelos de crescimento. Este modelo descreve o seguinte processo: de uma posição escolhida aleatoriamente sobre a superfície, um elemento cai verticalmente, até encontrar o topo da coluna, e em seguida é depositado (Figura 1.2).

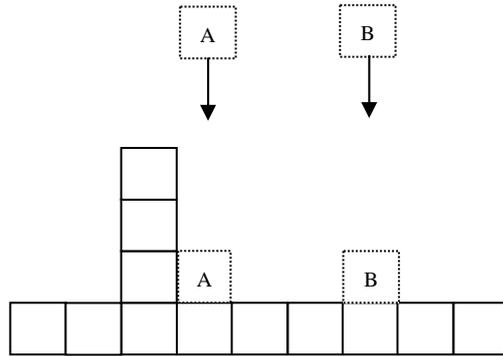


FIGURA 1.2 – Um esquema de deposição randômica.

O crescimento de cada coluna é independente e não há nenhum mecanismo que gere correlações ao longo da superfície. Essa é a diferença fundamental entre a DR e a DB, isto é, a interface da DR não é correlacionada.

1.2.3 A Equação de KPZ

A dinâmica de crescimento, além dos modelos de deposição de elementos discretos, pode também ser descrita através de equações diferenciais. A equação de Kardar-Parisi-Zhang (KPZ) escrita abaixo:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = v \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \frac{\lambda}{2} \left(\frac{\partial h}{\partial x} \right)^2 + \eta(x,t) \quad (1.3)$$

é a equação de crescimento mais simples que descreve o processo de crescimento de uma interface, onde $h(x,t)$ é a altura de uma interface em uma posição do substrato x no tempo t ; $\eta(x,t)$ é o termo de ruído branco e, v e λ são os parâmetros relacionados a tensão superficial e o crescimento lateral respectivamente. Essa equação é a primeira extensão da equação linear de Edwards-Wilkinson (EW) (Barabási e Stanley, 1995; Batchelor, Henry e Watt, 1998). A equação de KPZ inclui um termo não linear que na equação de EW não existe. Este termo não linear é necessário, pois inclui um crescimento lateral da interface na equação de crescimento.

Por definição, o crescimento começa de uma linha horizontal (a interface no instante inicial é simplesmente uma linha reta com largura zero). Como pode ser visto na seção anterior sobre a DB, também neste modelo é possível calcular as flutuações das alturas

da superfície ou interface através da Equação (1.2). Em um gráfico simples da evolução temporal da largura da superfície existem duas regiões separadas por um cruzamento no tempo t_{sat} (Figura 1.3):

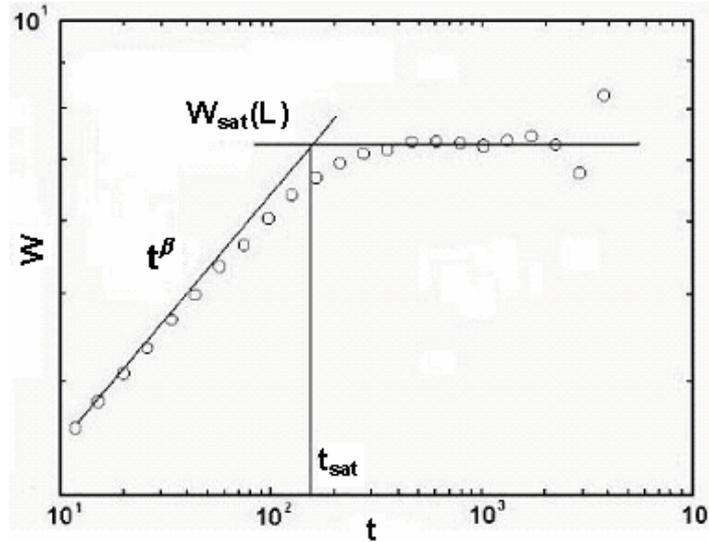


FIGURA 1.3 – Evolução temporal da largura (flutuação das amplitudes) de uma interface para o modelo de DB com tamanho de sistema $L = 200$.
 FONTE: Adaptada de Barabási e Stanley (1995), e Dotto (2003).

1. inicialmente, a largura aumenta como uma potência do tempo,

$$W(L, t) \sim t^\beta \quad [t \ll t_{sat}] \quad (1.4)$$

onde expoente β , que é comumente chamado de *expoente de crescimento* (Barabási e Stanley, 1995), caracteriza a dependência temporal relacionada à dinâmica de formação da estrutura.

2. o aumento da largura da flutuação pela lei de potência não continua indefinidamente, mas é seguida por um regime de saturação que dura até alcançar um valor de limiar:

$$W_{sat}(L) \sim L^\alpha \quad [t \gg t_{sat}] \quad (1.5)$$

onde expoente α , que é comumente chamado de *expoente de rugosidade* (Barabási e Stanley, 1995), caracteriza a rugosidade da interface saturada.

3. o cruzamento temporal t_{sat} (algumas vezes chamado de tempo de saturação) depende do tamanho do sistema,:

$$t_{sat} \sim L^z \quad (1.6)$$

onde z é chamado de *expoente dinâmico* (Barabási e Stanley, 1995).

Os expoentes de escala α , β e z não são independentes. Aproximando o ponto de cruzamento $(t_{sat}, W(t_{sat}))$ pela esquerda teremos, de acordo com (1.4), $W(t_{sat}) \sim t_{sat}^\beta$. E se aproximarmos pela direita teremos $W(t_{sat}) \sim L^\alpha$, conforme (1.5). Dessas duas relações segue que $t_{sat}^\beta \sim L^\alpha$. Daí por (1.6) temos:

$$z = \frac{\alpha}{\beta}. \quad (1.7)$$

A Equação (1.7) é uma lei de escala relacionando os três expoentes. De acordo com o princípio básico da Teoria de Grupo de Renormalização (Barabási e Stanley, 1995), se a equação de KPZ for re-escalada fazendo $x \rightarrow bx$, $h \rightarrow b^\alpha h$ e $t \rightarrow b^z t$, tem-se:

$$b^{a-z} \frac{\partial h}{\partial t} = \nu b^{a-2} \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \frac{\lambda}{2} b^{2a-2} \left(\frac{\partial h}{\partial x} \right)^2 + b^{-d/2-z/2} \eta. \quad (1.8)$$

Multiplicando ambos os lados por $b^{z-\alpha}$, obtém-se

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \nu b^{z-2} \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \frac{\lambda}{2} b^{a+z-2} \left(\frac{\partial h}{\partial x} \right)^2 + b^{-d/2+z/2-a} \eta. \quad (1.9)$$

Sabe-se que a equação de KPZ é invariante no tempo e no espaço (Barabási e Stanley, 1995). O valor de cada expoente pode ser encontrado usando vários tipos de esquemas de aproximações (Barabási e Stanley, 1995 e Shahbazi, Masoudi e Tabar, 2003). Como

a equação de KPZ tem uma simetria adicional, chamada invariância Galileana⁸, implica que é válida a seguinte relação: $\alpha + z = 2$. Em um substrato unidimensional, pelo teorema da flutuação-dissipação (Barabási e Stanley, 1995), obtêm-se os seguintes valores para esses parâmetros:

$$\alpha = \frac{1}{2}, \quad z = \frac{3}{2} \quad \text{e} \quad \beta = \frac{1}{3} \quad (1.10)$$

Os valores dos expoentes, conhecidos também como expoentes críticos, são compatíveis com os obtidos em experimentos numéricos utilizando o modelo de DB (Meakin et al 1986). Os resultados sugerem que a equação de KPZ e a DB pertencem à mesma classe de universalidade. Além disso, uma conexão entre a DB e a equação de KPZ foi derivada utilizando métodos analíticos (Nagatani, 1998; Katzav e Schwartz, 2003).

Considerando o nosso estudo de caso: imagens $(2d+1)$ das amostras de materiais porosos obtidos por anodização (SP) e deposição (erosão catódica - PDLC), as soluções da equação de KPZ que nos interessam são aquelas resolvidas para o domínio espaço-temporal $(2d+1, t)$, onde $2d$ expressa as dimensões x e y espaciais sobre as quais o crescimento da amplitude (ou altura), que formará a estrutura, ocorrerá. No caso da equação de KPZ $(2d+1)$ é possível encontrar na literatura dois tipos conhecidos como: equação de KPZ anisotrópica e equação de KPZ isotrópica. A diferença entre essas duas equações é que a equação de KPZ anisotrópica considera as duas direções x e y não equivalentes em relação à direção do processo de crescimento. Por questão de compatibilidade com o caráter homogêneo da geração de porosidade nos casos de interesse, neste trabalho utilizaremos a equação isotrópica de KPZ que é dada pela seguinte equação:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \nu \left(\frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} \right) + \frac{\lambda}{2} \left(\frac{\partial h}{\partial x} + \frac{\partial h}{\partial y} \right)^2 + \eta(x, y, t) \quad (1.11)$$

onde os parâmetros são os mesmo do caso unidimensional (1D).

⁸ Invariância é uma propriedade que algumas leis físicas possuem sob certas transformações de sistemas de coordenadas. Ela é muito importante visto que pode ser considerada uma medida da abrangência da validade das equações que regem os processos

Com relação aos expoentes críticos, para o caso de dimensões maiores que 1, algumas faixas de valores foram determinadas a partir de diversos experimentos numéricos, onde os mais aceitos na literatura são os seguintes (Barabási e Stanley, 1995):

$$\alpha \sim 0,40 \quad \text{e} \quad \beta \sim 0,24 . \quad (1.12)$$

Entretanto, como não há ainda experimentos em laboratório que permitam obter os expoentes de crescimento (ou formação) da porosidade em SP ou PDLC, necessitamos de uma metodologia alternativa de análise que seja capaz de caracterizar a compatibilidade dos modelos com as nanoestruturas porosas reais, levando em consideração a complexidade estrutural da porosidade superficial em estudo.

1.3 Análise de Padrões Gradientes e Estudo de Modelos a Partir de Dados

A técnica de Análise de Padrões Gradientes, expressa na literatura internacional como *Gradient Pattern Analysis* (GPA), caracteriza, através da medida de quatro momentos gradientes, a formação e evolução de estruturas espaço-temporais. Os quatro momentos gradientes são, respectivamente, medidas de assimetria (g_1), diversidade de norma (g_2), diversidade de fases (g_3) e entropia complexa (g_4), calculadas a partir dos gradientes entre as amplitudes das flutuações em pequena e larga escala representadas como um campo gradiente obtido a partir da matriz de intensidades que constitui cada imagem (Rosa, Sharma e Valdivia, 1999, Rosa et al, 2003 e Rosa e Ramos, 2003).

No Apêndice B apresenta-se o formalismo da Análise de Padrões Gradientes. Em particular, como obter, através de um operador computacional, o primeiro momento gradiente (parâmetro relacionado à fragmentação assimétrica das amplitudes) utilizado neste trabalho de mestrado.

Recentemente, caracterizações das assimetrias da estrutura do SP foram obtidas através de aplicações da técnica GPA em um conjunto canônico de imagens de amostras de SP geradas a partir de Microscopia de Força Atômica (Da Silva et al, 2000a) e Microscopia Eletrônica (Brito, 2004). Devido à alta sensibilidade do parâmetro de fragmentação

físicos. A invariância Galileana diz que as equações são invariantes a mudança de referencial.

assimétrica (primeiro momento gradiente) para quantificar as quebras de assimetria em escalas local e global das estruturas rugosas, uma classificação das amostras canônicas de SP, de mesmo tamanho, usando valores de fragmentação assimétrica foi desenvolvido para caracterizar quantitativamente o grau de porosidade superficial do silício poroso (Da Silva et al, 2000a). Para um conjunto de amostras canônicas (Figura 1.4), o único parâmetro que mostrou uma relação direta com a energia de absorção de cada amostra foi à fragmentação assimétrica de amplitude (g_I^a). Na Tabela 1.1, são mostrados os valores de g_I^a , para cada amostra, em comparação com os respectivos valores para a energia média de absorção e o raio de aspecto⁹.

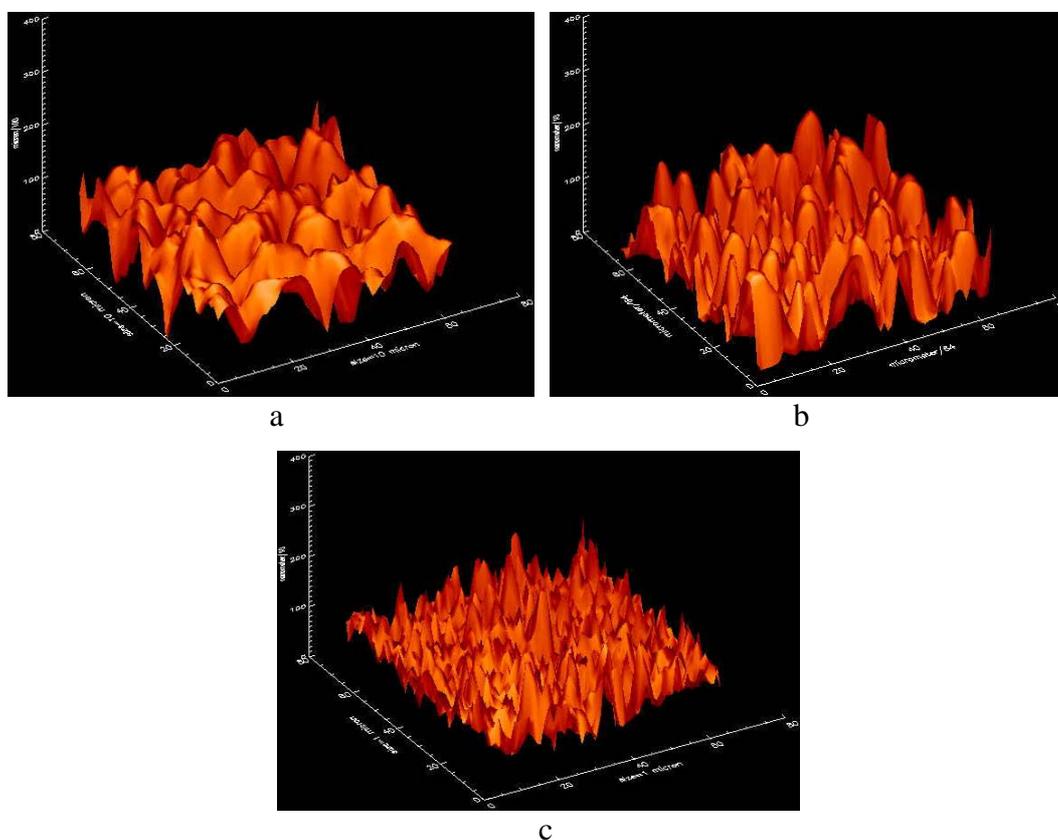


FIGURA 1.4 – Imagens de SFM de três amostras de silício poroso: a) Amostra A; b) Amostra B; c) Amostra C.

Os resultado da Tabela 1.1 permitiram, pela primeira vez, relacionar o grau de porosidade do SP não apenas com a quantidade de estruturas finas que determinam a rugosidade, mas também em termos da sua complexidade estrutural, isto é, dos aspectos

⁹ O Raio de aspecto é uma medida de rugosidade e é discutido em maior detalhe no Capítulo 2.

morfológicos e topológicos da rugosidade, com destaque para o papel das chamadas *paredes assimétricas*¹⁰ presentes nas amostras.

TABELA 1.1 – Valores dos parâmetros para as imagens de silício poroso.

| Amostra | g_1^a | $\bar{E}(eV)$ | $\bar{\Gamma}$ |
|---------|---------|---------------|----------------|
| A | 1.99346 | 1.83 | 38% |
| B | 1.99329 | 1.73 | 54% |
| C | 1.99356 | 1.87 | 76% |

FONTE: Adaptada de da Silva et al (2000a).

Como um exemplo da operação computacional utilizando GPA, apresenta-se na Figura 1.5, a caracterização do grau de assimetria associado a uma *parede assimétrica* localizada em uma imagem SFM de uma das amostras de silício poroso.

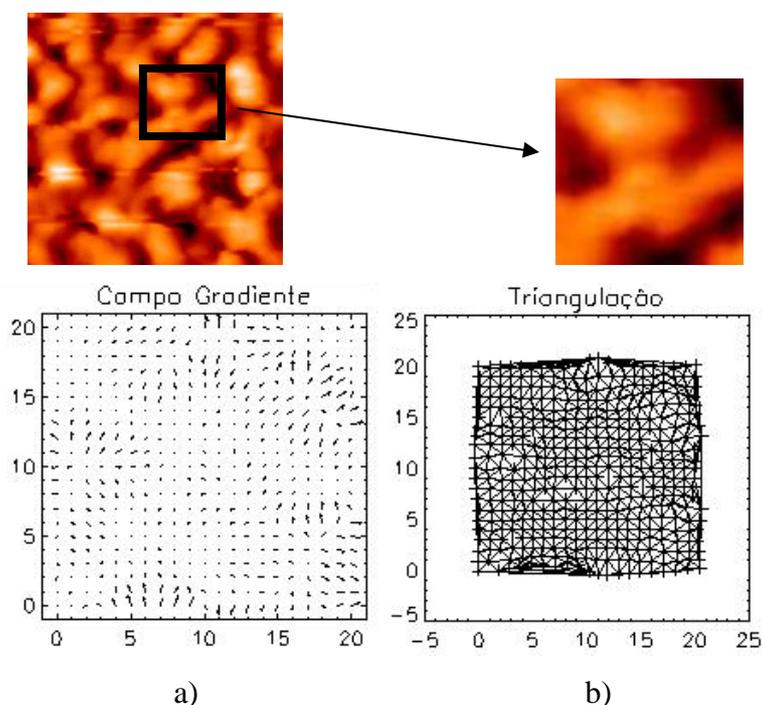


FIGURA 1.5 – Resultado da aplicação do GPA sobre uma parede assimétrica localizada na imagem da amostra A visualizada na Figura 1.4. a) Campo Gradiente; b) Triangulação.

¹⁰ O adjetivo *assimétrica* refere-se ao fato desse tipo de estrutura, quando presente na amostra, contribuir para o aumento do valor do primeiro momento gradiente, que mede o grau de assimetrias da estrutura, como discutido no Capítulo 4.

O valor de assimetria ($g_I^a = 1.9649$) associado a este padrão é calculado através da razão $\frac{I-L}{L}$ onde L é a quantidade de vetores assimétricos (Figura 1.5 a) e I o número total de linhas de triangulação construída a partir do ponto médio de cada vetor assimétrico (Figura 1.5b).

1.4 O Problema

Um problema básico considerado no processo de formação de interfaces é a equivalência entre os modelos de deposição e de erosão. Partindo da hipótese que a erosão pode ser considerado como um processo de deposição inversa, a formação de uma interface, entre dois meios materiais, independentemente do caso (a) ou (b) da Figura 1.6, definirá uma classe de universalidade quando os expoentes de escala temporal e espacial forem os mesmos para os dois casos (Barabási e Stanley, 1995).

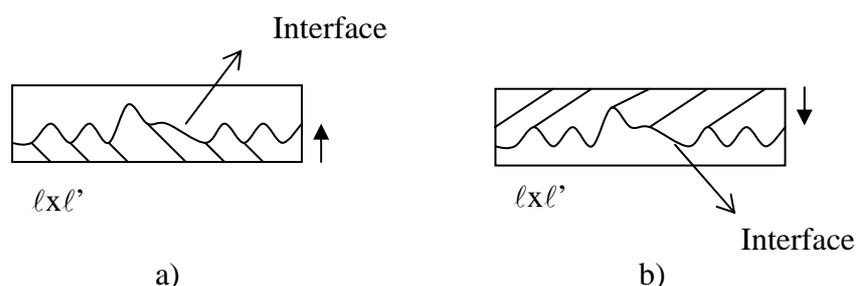


FIGURA 1.6 – Ilustrações sobre a equivalência entre os processos de crescimento e erosão no contexto das classes de universalidade, para o qual ambos os processos só dependem da escala temporal envolvida (independentemente do seu sentido) e das escalas espaciais que definem a extensão e a altura da interface.

Nessa situação um modelo de deposição ou crescimento pode ser também utilizado na geração de uma interface proveniente de erosão ou remoção (no exemplo dado anteriormente envolvendo o papel e a solução aquosa, temos de um modo direto o crescimento da área líquido-papel e, de um modo inverso, a erosão da área de papel não-percolado).

Nesse trabalho, além das análises de assimetrias estruturais dos modelos e amostras, propomos comparar os expoentes de formação dos três modelos de crescimento introduzidos anteriormente com os expoentes encontrados para as amostras de SP e

PDLC e discutir os resultados em termos de possíveis classes de universalidade para esses materiais.

As quatro principais motivações para estudo deste problema são as seguintes:

- 1) Verificou-se recentemente (Dotto, 2003), através do estudo de amostras de Si(111) atacadas por gota em ambiente não saturado em água, que a morfologia superficial destas amostras apresenta uma direção preferencial de crescimento, resultante de uma combinação entre a orientação cristalográfica e 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 para as correlações locais da superfície.
- 2) Utilizar, de forma inédita, Análise de Padrões Gradientes para avaliar a qualidade de diferentes modelos de deposição e crescimento como possíveis geradores de estruturas porosas do tipo SP e PDLC, destacando novas características de escala não investigadas nas abordagens anteriores as quais foram realizadas apenas sobre as amostras experimentais sem consideração de modelos (Da Silva et al, 2000a,b; Rosa et al, 2004a,b).
- 3) O SP, além de outros materiais como o PDLC, está sendo sistematicamente estudado no Laboratório de Sensores e Materiais (LAS) do INPE, principalmente quanto a sua utilização na fabricação de células solares e sensores de umidade. No Núcleo para Simulação e Análise de Sistemas Complexos do Laboratório Associado de Computação e Matemática Aplicada (NUSASC/LAC) do INPE está em desenvolvimento (Brito, 2004) um ambiente flyby para visualização e análise de materiais nanoestruturados com porosidade ativa, que possibilita a extração de informações morfológicas de estruturas espaciais irregulares observadas e visualizadas com alta resolução espacial, em multi-escala e tempo real. Nesse sentido, os resultados desse trabalho, combinados com as pesquisas em andamento, poderão contribuir para uma futura inserção do Centro de Tecnologias Especiais (CTE) do INPE, que congrega os dois laboratórios associados LAS e LAC) nos futuros projetos de

fabricação de nanodispositivos óptico-eletrônicos previstos pelas Redes de Nanociências e Nanotecnologias do Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT).

- 4) Reunir bases matemáticas, físicas e computacionais para implementação de um laboratório numérico para experimentos computacionais que envolvam a simulação e caracterização de processos que determinam a formação de estruturas em multi-escala, com destaque para os processos de crescimentos de superfícies e/ou interfaces com potencial de aplicação não somente aos problemas de materiais porosos nanoestruturados, como também a outros sistemas que apresentem dinâmica para formação de estruturas espaço-temporais (turbulência em fluidos neutros e ionizados, relaxação espaço-temporal em polímeros, reação-difusão em processos físico-químicos, etc).

Considerando a definição do problema fundamental e as suas principais motivações, o texto desta dissertação está organizado da seguinte forma:

- Capítulo 2: introduz os conceitos de materiais porosos, destacando a descrição dos materiais e amostras de SP e PDLC escolhidos como estudos de caso, além de apresentar um valor de referência para o primeiro momento gradiente (relativo a uma amostra experimental de Mica que apresenta uma estrutura com alto grau de regularidade);
- Capítulo 3: apresenta os resultados das implementações dos modelos de crescimento e leis de escala (expoentes críticos) e introduz um conjunto de hipóteses a serem avaliadas.
- Capítulo 4: apresenta uma classificação inédita das estruturas em escalas globais e locais utilizando a Análise de Padrões Gradientes, e apresenta os resultados e interpretações provenientes dos estudos de equivalência entre os parâmetros dos dados experimentais com os dados provenientes da modelagem;
- Capítulo 5: discussões, conclusões e trabalhos futuros;
- Referências Bibliográficas.

Os Apêndices A e B tratam, respectivamente, de maiores detalhes sobre os modelos de crescimento e sobre a Análise de Padrões Gradientes.

CAPÍTULO 2

MATERIAIS POROSOS ESTUDADOS

Uma variedade de materiais sólidos, naturais ou manufaturados, podem apresentar uma microestrutura porosa. Em geral, as propriedades de materiais porosos estão intimamente relacionadas com as suas características topológicas e de composição química (Inovação Tecnológica, 2003). No caso de materiais porosos nanoestruturados, propriedades quânticas relacionadas às escalas atômicas e moleculares em geral são relevantes para o estudo das propriedades físicas associadas à porosidade. Entretanto, para todos os casos, independentemente das escalas, um conceito universal de porosidade deve ser considerado. Neste capítulo apresenta-se, além do conceito de porosidade, as amostras de materiais porosos estudadas neste trabalho, incluindo suas principais propriedades, entre elas os respectivos valores obtidos para o nível de rugosidade utilizando a Equação 1.2.

2.1 Porosidade de um Material

Antes de classificar os diferentes tipos de porosidade de um material é preciso definir o significado de poro no contexto das ciências dos materiais. *Poro* pode ser definido como um pequeno orifício ou interstício entre as moléculas ou componentes macroscópicos que constituem um dado tipo de material no estado sólido. Van Vlack (Van Vlack, 1973) define interstício como sendo pequenos espaços abertos entre os aglomerados de partículas que definem a extensão do material. Em geral, define-se porosidade de uma amostra como sendo a quantidade de poros existentes no substrato superficial ou volumétrico do material estudado (Monteiro, 2002).

Existem dois tipos diferentes de formação porosa. O primeiro tipo é constituído de espaços existentes entre as partículas primárias de um sólido quando estas se encontram ligadas pela ação de forças de superfície formando agregados ou aglomerados. O segundo tipo de porosidade é formado quando uma parte do sólido é removida, seja por

um processo de solubilização parcial deste sólido, reações com formação e permeação de gases, ou pela separação de fases entre o copolímero e o diluente durante o processo de síntese do substrato (Teixeira, Coutinho e Gomes, 2001).

É usual classificar os poros em dois tipos: abertos e fechados. Os poros abertos são interstícios ligados à superfície, e os poros fechados são internos sem acesso ao exterior (Van Vlack, 1973). No primeiro caso, uma distribuição de poros abertos pode representar um padrão estrutural superficial conhecido como “rugosidade” (*roughness*). Os poros são classificados quanto ao seu diâmetro por: microporo, mesoporo e macroporo. Na Tabela 2.1. apresenta-se uma classificação dessas categorias, em função do diâmetro médio dos poros, segundo a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) (Cullis, Canham e Calcott, 1997; Teixeira, Coutinho e Gomes, 2001).

TABELA 2.1 – Um exemplo de classificação dos poros segundo o seu diâmetro.

| Classificação | Diâmetro (nm) |
|----------------------|----------------------|
| Microporos | ≤ 2 |
| Mesoporos | 2 – 50 |
| Macroporos | >50 |

FONTE: Adaptada de Teixeira, Coutinho e Gomes (2001).

Alguns métodos experimentais foram desenvolvidos para a caracterização da distribuição de poros, de acordo com seu tamanho, tais como a microscopia eletrônica, a absorção de raios gama e a picnometria com hélio (Teixeira, Coutinho e Gomes, 2001). A distribuição precisa da localização e dimensão dos poros na superfície são parâmetros importantes para o estudo da superfície porosa sobre um substrato, pois estão ligados aos processos de formação da porosidade em diversas escalas e, em particular, às correlações entre a estrutura observada na escala global e as subestruturas observadas nas escalas locais da amostra do material.

Usualmente, a porosidade superficial é visualizada e interpretada como rugosidade. Uma maneira de definir o grau de rugosidade de um determinado material é através da estimativa do raio de aspecto ($\bar{\Gamma}$) da média das estruturas. Raio de aspecto é um termo da ciência fotográfica que significa razão entre as escalas que definem o *aspecto* da

imagem fotográfica, isto é, a razão entre a resolução e deformação da imagem (Brito, 2004). O raio de aspecto aproximado, no contexto deste trabalho, é definido como:

$$\bar{\Gamma} = \frac{\bar{\rho}}{L} = \frac{\sum_{i=1}^N \rho_i}{N \cdot L} \quad (2.1)$$

onde

ρ_i = tamanho de cada sub-estrutura porosa;

$\bar{\rho}$ = tamanho médio das sub-estruturas porosas;

L = tamanho linear da extensão da amostra;

N = número total de sub-estruturas da amostra porosa (rugosa).

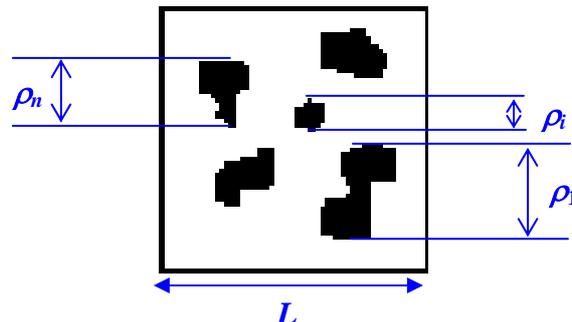


FIGURA 2.1 – Relação do raio de aspecto.

FONTE: Adaptada de Brito (2004).

Para amostras com estruturas altamente irregulares que compreendem uma grande diversidade de escalas, inclusive em altura, a medida do raio de aspecto, como definido pela Equação 2.1, não é recomendada para caracterizar o grau de rugosidade, pois seu caráter médio em relação às escalas distribuídas somente na extensão, implica numa perda de informação sobre a distribuição das alturas que expressa a profundidade média da porosidade. Entretanto, uma medida do grau de rugosidade por raio de aspecto dos contornos de intensidade tem sido comumente utilizada (Da Silva et al, 2000a e da Silva et al, 2000b). Nesse caso, as estruturas visualizadas através dos contornos de intensidade apresentam conjuntamente as informações relativas tanto à

extensão como à altura média dos poros. Entretanto, do ponto de vista dinâmico, importante na caracterização do processo de formação da porosidade, os raios de aspecto não trazem informação. Portanto, como caracterização complementar da porosidade superficial, o nível de rugosidade pode também ser obtido através do valor do parâmetro $W(L,t)$ dado pela Equação 1.2 que considera a evolução da rugosidade através do cálculo do desvio padrão das amplitudes da estrutura (Barabási e Stanley, 1995).

Portanto, uma medida rigorosa da porosidade (superficial ou volumétrica) deve levar em consideração os graus de rugosidade considerando ambos o raio de aspecto e o desvio padrão das flutuações de amplitude. Neste contexto, a rugosidade pode ser interpretada como uma medida de porosidade superficial, entretanto ainda não há na literatura uma relação formal de medida estrutural entre os dois conceitos (Brito, 2004). Portanto, neste trabalho será considerada, de acordo com a literatura, a medida de porosidade superficial baseada principalmente na medida de rugosidade por flutuações da amplitude, dada pela Equação 1.2. Quando necessário, faremos o cálculo do raio de aspecto de forma a encontrarmos as estruturas mais relevantes em cada amostra por contraste binário¹¹.

A seguir introduzimos as amostras investigadas nesse trabalho, apresentando antes uma amostra de referência que permite definir um novo parâmetro, baseado na medida da divergência da regularidade, que poderá ser útil na classificação do grau de complexidade dos padrões estruturais das amostras de Silício Poroso e PDLC.

2.2 Amostra Utilizada como Padrão Regular de Referência

Em vários experimentos de produção de materiais nanoestruturados a mica é o material utilizado como substrato para deposição de um segundo material que irá crescer formando um filme com porosidade superficial sobre o substrato. Experimentos envolvendo substrato de mica com ouro depositado foram desenvolvidas na Embrapa pelo grupo do Dr. Rubens Bernardes Filho. Em geral, essas amostras apresentam uma

estrutura com rugosidade quase regular constituída por estrias paralelas com variabilidade espacial quase periódica. Neste trabalho consideramos uma amostra desse material como um modelo canônico de referência para cálculo de assimetrias. Na Figura 2.2 mostra-se a amostra utilizada como padrão regular de referência devido a sua regularidade (baixa assimetria) caracterizada através do valor calculado para o seu primeiro momento gradiente: $g_I^{a,r} = 1.9009$.

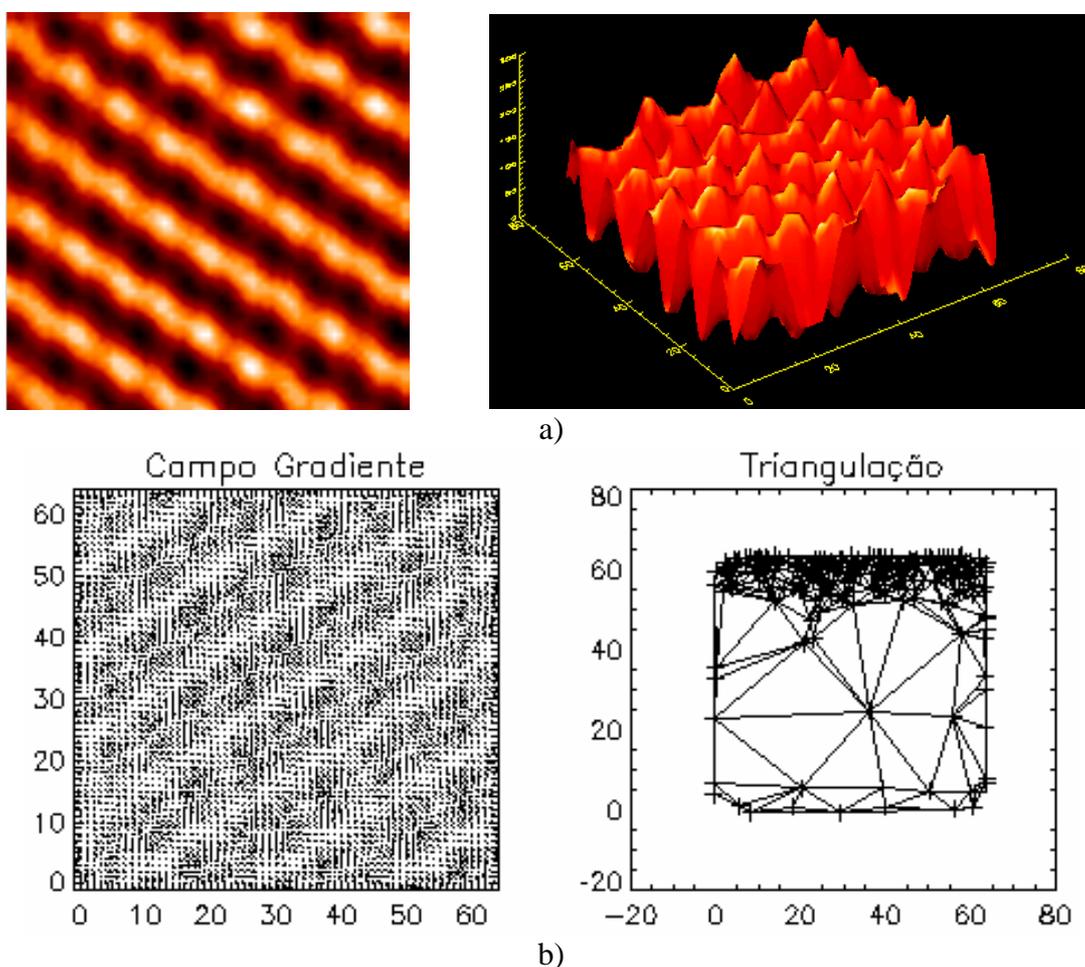


FIGURA 2.2 – a) Imagem de Mica com ouro depositado e sua visualização tridimensional; b) Campo gradiente e Triangulação onde $g_I^a = 1.9009$.

¹¹ O contraste binário é obtido reescrevendo a imagem no domínio binário – ver como exemplo a Figura 2.3).

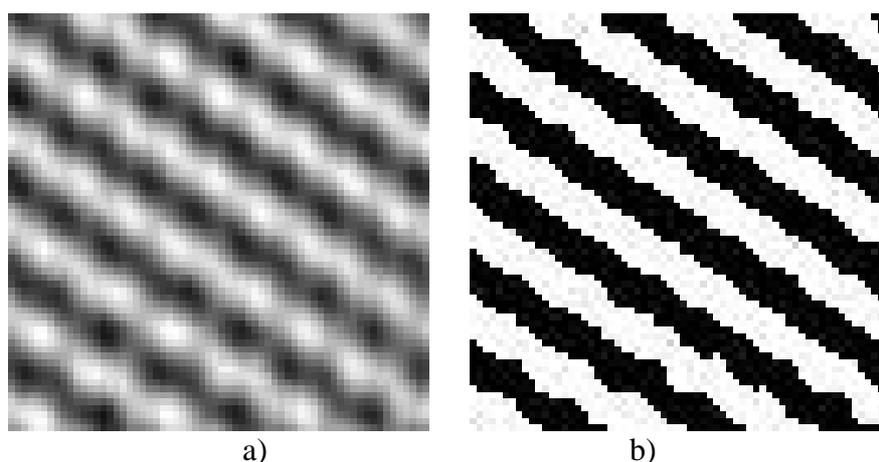


FIGURA 2.3 – Binarização de uma imagem de Mica com ouro depositado onde o valor obtido para o raio de aspecto foi **0,4934**. a) Imagem em escala de cinza. b) Imagem binarizada (preto e branco).

Tomando como base à medida do primeiro momento gradiente da amostra quase regular $g_I^{a,r}$ define-se a medida da divergência da regularidade, ou *grau de complexidade por assimetria*, de uma amostra como sendo:

$$C_A = |g_I^a - g_I^{a,r}| \quad (2.2)$$

Onde g_I^a refere-se ao primeiro momento gradiente da amostra de SP ou PDLC que serão apresentadas nas próximas seções. Uma condição importante nesta formulação é que, de acordo com a teoria da Análise de Padrões Gradientes, o valor de g_I^a seja calculado a partir de uma imagem quadrada que apresente o mesmo tamanho da imagem da amostra de referência para a qual deve ser previamente calculado o valor de $g_I^{a,r}$ (igual a 1,9009 para a imagem da amostra visualizada a partir de uma matriz 64x64). Portanto, nesse caso a Equação 2.2 pode ser reescrita como:

$$C_{A,64} = |g_I^a - 1,9009| \quad (2.3)$$

2.3 Silício Poroso (SP)

O silício poroso (SP) tem sido intensamente estudado na última década devido a uma de suas principais propriedades fundamentais: a fotoluminescência (PL) (Canham, 1990; Canham et al, 1992; da Silva et al, 2000a). Um dado material apresenta o fenômeno da fotoluminescência quando parte da luz que incide na matéria reflete-se e outra parte

absorve-se. A energia da luz que é absorvida, na maioria dos casos, provoca apenas o aquecimento do corpo. Nesse caso, a fotoluminescência é do tipo passiva (Brito, 2004). No entanto, alguns corpos começam imediatamente a emitir luz, em determinados comprimentos de onda, após a ação da radiação que incide sobre os mesmos. A luz excita os átomos aumentando a sua energia interna por absorção, resultando em uma energia efetiva que será emitida pelo material, não necessariamente no mesmo comprimento de onda da luz incidente (Präss, 1997). Nesse caso, a fotoluminescência é do tipo ativa (Brito, 2004).

Embora o silício poroso não seja um material recentemente produzido, o interesse pela investigação criteriosa de sua microestrutura e propriedades fotoluminescentes teve início apenas a cerca de duas décadas. O primeiro SP foi produzido há 50 anos atrás pelo casal Arthur Uhlir Jr. e Ingeborg Uhlir, nos laboratórios *Bell Telephone Laboratories*, EUA (Tufts Journal, 2004). Durante estudos de eletropolimento de silício em soluções baseadas em ácido fluorídrico (HF) eles observaram que as superfícies desenvolveram um tipo de filme opaco, onde a princípio, supôs-se que era “um sub-óxido de silício”, e nas décadas seguintes não houve pesquisas sobre o estudo deste fenômeno de “deposição” (Cullis, Canham e Calcott, 1997). L. T. Canham em 1990 descobriu que o material era fotoluminescente na região do visível, quando excitado com luz ultravioleta e, a partir daí, a pesquisa em torno deste material se intensificou devido à possibilidade de ser utilizado na produção de dispositivos óptico-eletrônicos. Sua elevada área superficial e reatividade química favorecem sua utilização como material sensor e, através de formação seletiva em silício, na fabricação de dispositivos de microeletrônica (Gole, DeVicentis e Seals, 2000). A origem da luminescência, entretanto, tornou-se rapidamente um tópico muito controverso e uma quantidade muito grande de modelos emergiu, cada um embasado por observações específicas da microestrutura do material e na natureza espectroscópica do processo de emissão de luz (Cullis, Canham e Calcott, 1997).

Um dos processos mais conhecidos de fabricação do SP é o de anodização. Ele consiste da imersão de uma lâmina de silício em uma solução de ácido fluorídrico com etanol, algumas vezes na presença de luz, outras no escuro, e submetida à corrente elétrica. A

microestrutura da camada porosa é sensível a muitos parâmetros que necessitam ser controlados durante a anodização (densidade de corrente e potencial aplicado, a concentração do ácido, o tipo e a resistividade da lâmina de silício, temperatura do eletrólito, dentre outros (Cullis, Canham e Calcott, 1997). O etanol é frequentemente adicionado ao ácido fluorídrico para minimizar a formação de bolhas de hidrogênio durante a anodização e para melhorar, desse modo, a uniformidade da camada. As camadas porosas luminescentes do silício geradas ou por solução aquosa de HF ou HF etanólico são geralmente mesoporosas, enquanto as camadas porosas do silício fabricadas na solução aquosa de HF concentrado podem ser microporosas. A iluminação por luz branca é empregada geralmente durante a anodização ou pós a anodização. A iluminação durante a anodização é um dos fatores responsáveis pela geração de SP luminescente do tipo-n.

A fotoluminescência do SP tem sido associada com uma variedade de mecanismos (Gole et al, 1997; Gole, DeVicentis e Seals, 2000) entre os quais se destaca a direta proporcionalidade entre o grau de porosidade do material e o nível de fotoluminescência (da Silva et al, 2000a). Deve-se ressaltar que ainda hoje os mecanismos da emissão de luz do SP não estão totalmente esclarecidos e estão sendo investigados por vários grupos na comunidade científica (Cullis, Canham e Calcott, 1997; Parkhutik, 1999).

A Figura 2.4 apresenta uma ilustração de um esquema de anodização para produção de SP utilizado no Laboratório de Sensores e Materiais (LAS) do INPE. O SP vem sendo estudado no LAS quanto a sua aplicabilidade na fabricação de células solares e sensores de umidade. Este laboratório utiliza além do processo de anodização para a produção do SP, o ataque químico sem a presença de luz ou aplicação de potencial Além disso, estuda-se novas técnicas de obtenção do silício poroso, das quais se destacam: a Implantação Iônica por Imersão em Plasma (IIIP) e ataque químico por vapor (Brito, 2004).

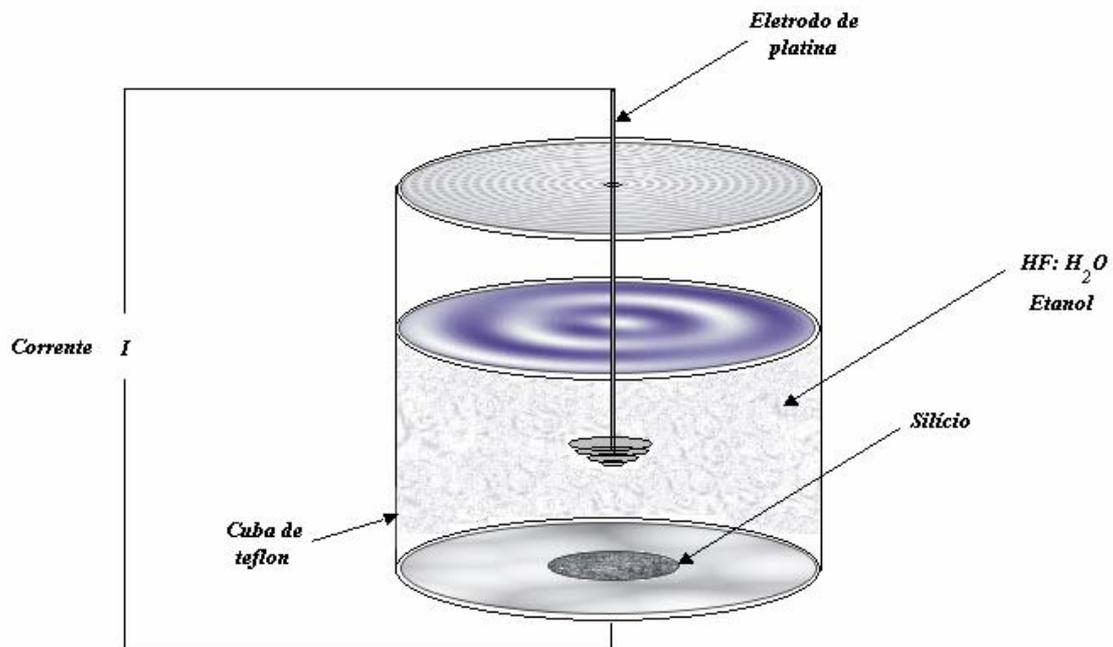


FIGURA 2.4 – Produção de silício poroso através do processo de anodização.
 FONTE: Brito (2004, p.23).

A principal motivação no estudo do SP é sem dúvida seu potencial no desenvolvimento de dispositivos óptico-eletrônicos baseados na tecnologia do silício convencional, pois esta é amplamente consolidada e a expectativa, no futuro, de incluir dispositivos eletrônicos e óptico-eletrônicos em um mesmo chip de Si, sem incorporar técnicas sofisticadas e de grande custo, torna o SP um material de grande interesse também na área tecnológica (Sensores Integráveis e Microsistemas, 2002) e da nanotecnologia (Rede NanoSemiMat, 2000).

2.4 Porous Diamond-Like-Carbon (PDLC)

Lubrificantes sólidos representam uma importante área de estudos envolvendo aplicações industriais e espaciais. Entretanto, os materiais duros não-lamelares tais como o *Diamond-like-Carbon* (DLC), exibem coeficientes muito baixos de atrito e são estudados pelas comunidades científicas como uma boa alternativa para o uso similar (Santos et al, 2002).

Os filmes de PDLC têm muitas propriedades que podem resultar em aplicações potenciais. Mais especificamente, a porosidade da superfície em tipos diferentes de materiais exibe efeito óptico muito interessante relacionado à densidade porosa e ao tamanho, sugerindo novas aplicações (Santos et al, 2001, Santos et al, 2002 e Trava-Airoldi et al, 2002).

Microscopia de força atômica (AFM) e medidas de transmissão têm revelado uma similaridade intrigante entre PDLC e o SP (da Silva et al, 2004). O PDLC apresenta a propriedade de fotoluminescência e isto sugere, que ele também tem um potencial para aplicações tecnológicas em dispositivos óptico-eletrônicos (Robertson, 2002).

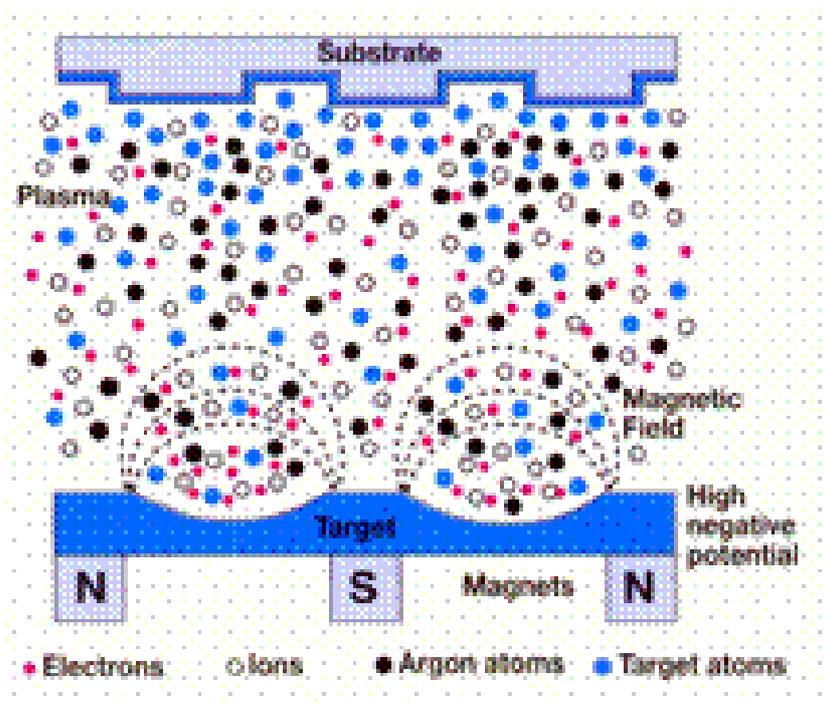


FIGURA 2.5 – Esquema de produção do PDLC do processo de *Magnetron Sputtering*.

2.5 Amostras de Silício Poroso

Para este trabalho, foram selecionadas imagens obtidas por SFM de amostras do tipo-p geradas com resistividade de 1-30 Ωcm em uma mistura de 40% HF:etanol a 1:1, 1:2 e 1:3 respectivamente, sem a presença de luz. A densidade de corrente aplicada foi de 6,2, 25 e 10 mA/cm^2 , respectivamente, onde para cada caso o valor aplicado permaneceu constante durante todo o processo de anodização. O tempo de anodização foi de 77, 90 e

45 minutos. A investigação da superfície utilizando SFM revelou uma espessura da camada porosa em torno de 30 μm . As medidas de SFM foram obtidas utilizando um *Digital Instrument Nanoscope III* em modo de contato intermitente. Nesse modo de imageamento, o SFM oscila de forma senoidal em alta frequência (300kHz) com amplitude de 10-100 nm, assim a agulha mantém contato com a superfície uma vez durante cada período. As amostras são armazenadas, por um longo período ($\gg 1$ mês), para que a superfície oxidada mantenha-se equilibrada. Isso implica que a estrutura da superfície não muda com o tempo. A exploração foi feita sobre áreas de 500x500nm a 20x20 μm com uma resolução de 512x512 pixels e razão de exploração de 1-2 Hz (da Silva et al, 2001; Andersen & Veje, 1996; Frederiksen, Melcher e Veje, 1998, e da Silva et al, 2000a). Na Tabela 2.2. são apresentados os valores para os principais parâmetros que caracterizam cada uma das três amostras canônicas: baixa, média e alta porosidade superficial São eles: a densidade de corrente (J), o tempo de anodização (τ), o valor médio da energia de absorção (\overline{E}), o nível de rugosidade por raio de aspecto (Γ), o nível de rugosidade por flutuações das amplitudes (W) e o grau de complexidade por assimetria ($C_{A,64}$).

Como introduzido no Capítulo 1, para as amostras canônicas foram determinados os níveis de fragmentação assimétrica das amplitudes através do cálculo do primeiro momento gradiente (Apêndice B). Com relação à presença da fotoluminescência, foram obtidos os valores médios das energias de absorção para cada amostra. Essas estruturas foram classificadas como de baixo a alto nível de rugosidade através do cálculo do raio de aspecto por da Silva et al, 2000a.

Analisando a Equação 1.2, o valor de W corresponde ao desvio padrão das amplitudes (alturas) da superfície. Quanto mais baixo este valor, menor é a variação das alturas da superfície com relação à altura média. A medida de W é importante, pois determina os expoentes críticos que serão calculados para os modelos no Capítulo 3. Com relação ao valor de W encontrado nas amostras, os resultados da Tabela 2.2 mostram que a amostra A apresentou o maior nível de rugosidade, a amostra B, menor nível de rugosidade e a amostra C um nível intermediário de rugosidade. Com relação ao cálculo do raio de

aspecto os resultados coincidiram com os apresentados por da Silva et al, 2000a. Também é possível notar uma relação entre o valor de fragmentação assimétrica da superfície (o primeiro momento gradiente, g_1^a) e o valor da energia (\bar{E}). A amostra B apresentou um valor de g_1^a e de energia baixo. Apesar da amostra A ser classificada como de nível de rugosidade baixo, esta apresentou um valor de energia e de g_1^a intermediário. A amostra C foi a que apresentou o maior valor de g_1^a e de energia. Essas observações também foram feitas por da Silva et al, 2000a e Rosa et al, 2004b. Esse resultado pode ter a influência de estruturas locais dessa superfície, que aqui chamaremos de *paredes assimétricas*. Um estudo mais detalhado dessas paredes será apresentado no Capítulo 4.

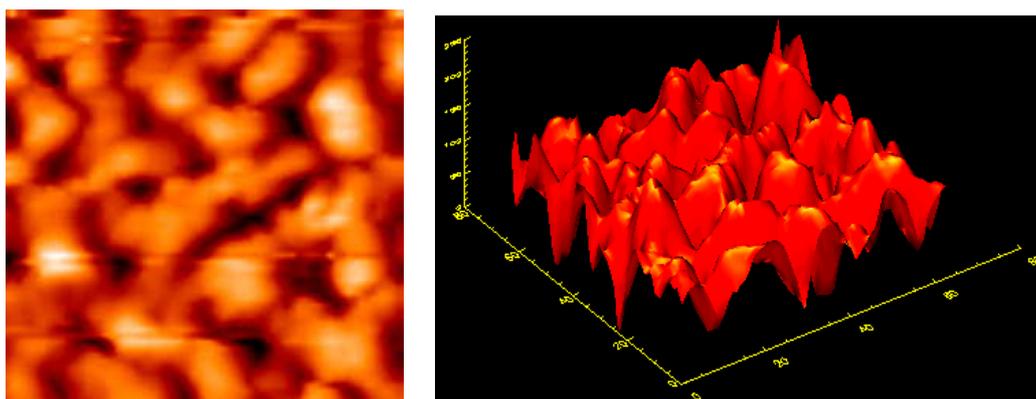


FIGURA 2.6 – Amostra de baixo nível de rugosidade (A).

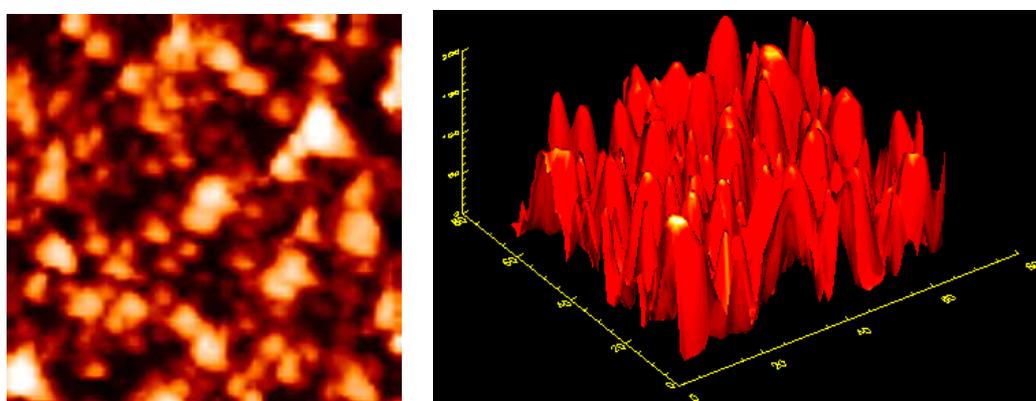


FIGURA 2.7 – Amostra de nível intermediário de rugosidade (B).

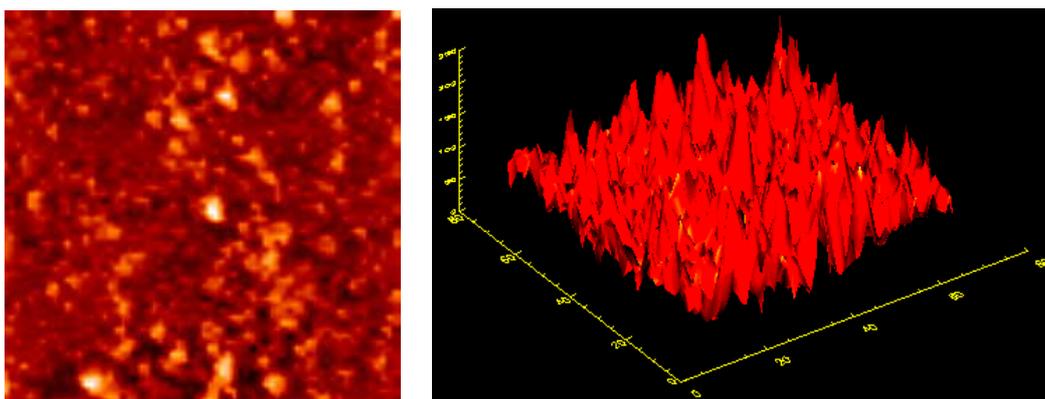


FIGURA 2.8 – Amostra de alto nível de rugosidade (C).

TABELA 2.2 – Valores dos parâmetros para as imagens de silício poroso.

| Amostra | $\bar{E}(eV)$ | W | $J (mA/cm^2)$ | $\tau (min)$ | $\bar{\Gamma}$ | g_I^a | $C_{A,64}$ |
|---------|---------------|--------|---------------|--------------|----------------|---------|------------|
| A | 1.83 | 0,2448 | 6,2 | 77 | 0,4187 | 1,9934 | 0,0925 |
| B | 1.73 | 0,1175 | 25 | 90 | 0,5925 | 1,9933 | 0,0924 |
| C | 1.87 | 0,1672 | 10 | 45 | 0,6865 | 1,9936 | 0,0927 |

FONTE: Adaptada de da Silva et al (2000a), e Rosa et al (2004b).

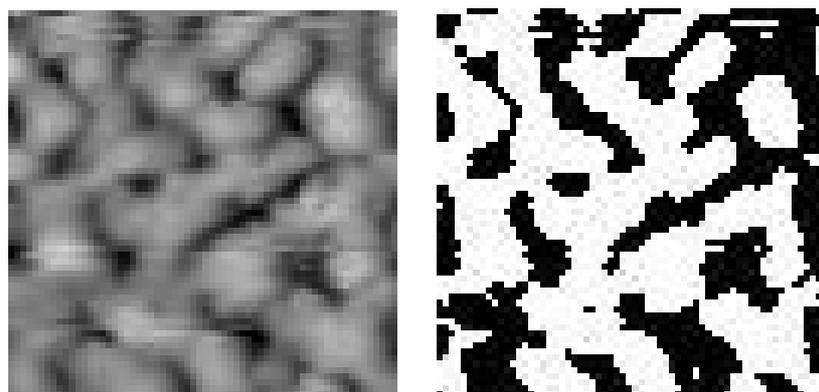


FIGURA 2.9 – Binarização da Amostra (A).

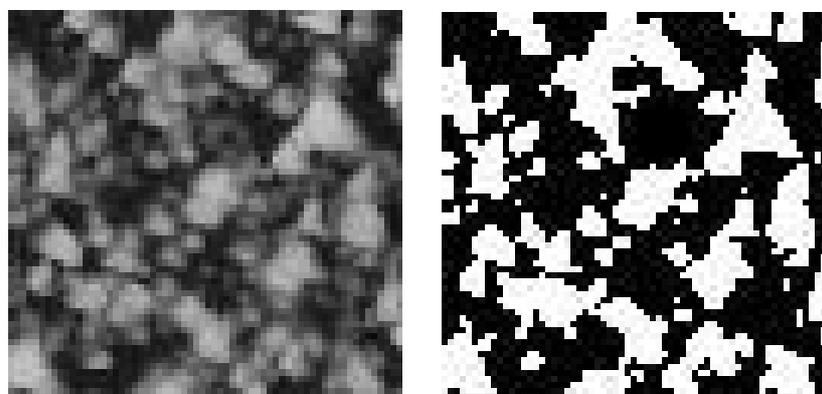


FIGURA 2.10 – Binarização da Amostra (B).

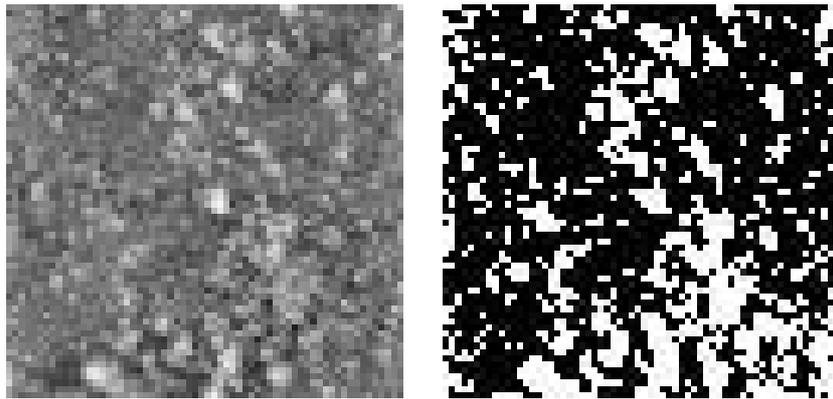


FIGURA 2.11 – Binarização da Amostra (C).

A presença de paredes assimétricas é maior na amostra A que na amostra B, apesar de A apresentar menos porosidade superficial que B. Na prática, a amostra A, apesar de menos rugosa, apresenta maior complexidade por assimetria quando comparada com o padrão de referência dado pela amostra regular. A importância dessa interpretação para fins de nanofabricação será discutida no Capítulo 4.

Em relação aos valores da energia é importante acrescentar que os instrumentos experimentais de espectroscopia de transmissão e de reflexão consistem em uma lâmpada do halogênio usada como a fonte de luz para a medida. O feixe policromático é difratado por um plano ligado a um step-motor. Um filtro band-pass de primeira ordem foi usado para evitar uma eventual contaminação de segunda ordem de uma luz monocromática, que a resolução intrínseca obtida pelo processo da calibração, é 1,2 nm ou 0,2%. Analisando todo o equipamento e o processo de análise, o erro óptico absoluto associado com o erro sistemático dá uma resolução total final de 2,8% na determinação do valor da energia.

2.6 Amostras de PDLC

Neste trabalho, os filmes de PDLC foram obtidos depositando DLC sobre uma lâmina de silício. O equipamento usado para a deposição foi um *DC Magnetron Sputtering* (200 W) com descarga de uma mistura de gás de 90% de argônio e 10% de hidrogênio. Os filmes obtidos foram armazenados em um ambiente a 60% RH e 298 K por 45 dias.

Para a obtenção das imagens das amostras foi utilizado o sistema *Nanoscope III AFM*. A área de exploração foi de $5 \times 5 \mu\text{m}$ a $0,2 \times 0,2 \mu\text{m}$.

Nesta seção, apresenta-se as duas amostras de PDLC que foram analisadas. Com essas estruturas obteve-se o nível de rugosidade através da Equação 1.2 e o raio de aspecto. Com relação à presença da fotoluminescência, da Silva et al, 2004 analisou a primeira amostra obtendo também o valor da energia de absorção quantizada, constatando a existência do fenômeno da fotoluminescência.

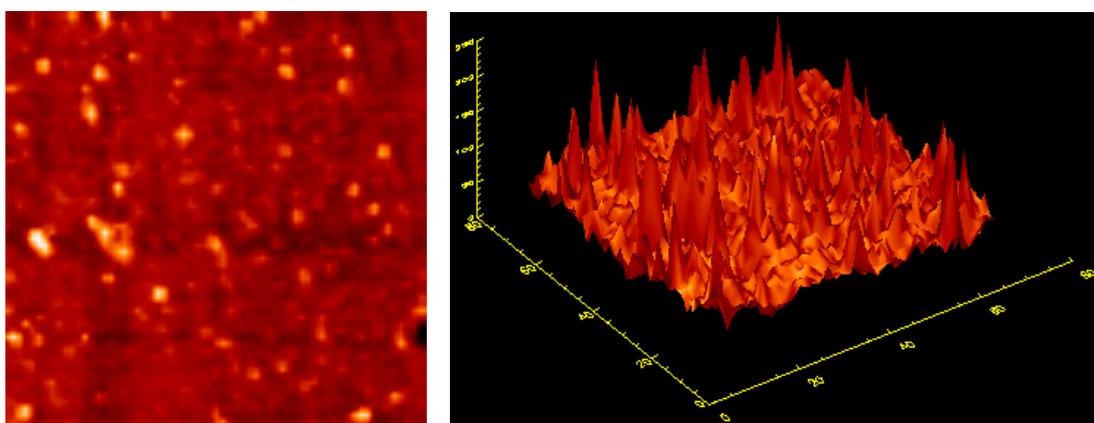


FIGURA 2.12 – Amostra A43.

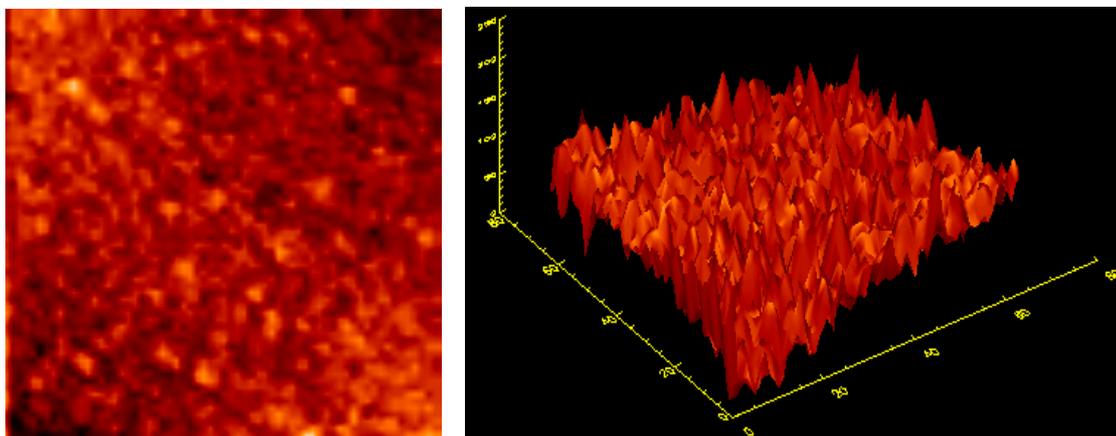


FIGURA 2.13 – Amostra A4_4.

TABELA 2.3 - Valores dos parâmetros para as imagens de PDLC.

| Amostra | $\bar{E}(\text{eV})$ | W | $\bar{\Gamma}$ | g_1^a | $C_{A,64}$ |
|---------|----------------------|--------|----------------|---------|------------|
| A43 | 2,45 | 0,0855 | 0,7988 | 1,9918 | 0,0934 |
| A4_4 | - | 0,1750 | 0,5466 | 1,9933 | 0,0924 |

Os resultados da Tabela 2.3 mostram que a amostra A4_4 apresenta o maior nível de rugosidade dado por W , mas ainda assim esse valor é baixo quando comparado com as amostras de SP. Pode-se dizer que o desvio padrão das alturas dessas amostras são bem menores que as de SP. Já o valor de g_I^a é maior que a da A43 indicando que o nível de fragmentação assimétrica dessa amostra é compatível com as de SP. Com relação ao valor do raio de aspecto a amostra A43 foi a que apresentou o maior nível rugosidade.

Quando consideramos que as amostras selecionadas foram obtidas pelos processos de formação discutidos no Capítulo 1, é fundamental discutir a viabilidade de construir modelos matemáticos que sejam capazes de simular, mesmo por aproximação, as principais propriedades morfológicas observadas nessas amostras. Neste contexto, surge a necessidade de estimar o expoente dinâmico de uma amostra. Em geral, é possível estimar o expoente de saturação da amostra (Barabási e Stanley, 1995; Dotto, 2003). Entretanto, há uma significativa dificuldade técnica para estimar o expoente de crescimento de uma amostra de material nanoestruturado formado por processos de deposição ou remoção de material sobre um substrato. Partindo da hipótese que os processos de formação de nanoestruturas envolvendo SP com porosidade superficial pertençam a uma mesma classe de universalidade, são mostrados na Tabela 2.4 os valores para os expoentes de crescimento e saturação já obtidos a partir de diferentes experimentos de formação.

É possível estudar equivalências estruturais entre os dados analisados neste capítulo com dados gerados através de modelos matemáticos? No próximo capítulo é apresentada a implementação de alguns modelos de crescimento, descritos no Apêndice A, objetivando o estudo dessas equivalências. Nesse caso, além da classificação através do primeiro momento gradiente, leis de potência comumente utilizadas para caracterizar classes de universalidade em modelos de crescimento serão consideradas. Os valores mostrados na Tabela 2.4 serão importantes para a análise de desempenho dos modelos cujas implementações serão discutidas neste próximo capítulo.

TABELA 2.4 – Expoentes críticos de alguns experimentos envolvendo amostras de si com porosidade superficial ($2d + 1$).

| Sistema | α | β | Referência |
|---|-----------------------------------|--------------|-------------------------------|
| Ag sobre Si | 0,70 | 0,26 | Thompson et al, 1994 |
| Fe sobre Si | - | 0,22-0,3 | Chevrier, et al, 1991 |
| Si sobre Si | 0,68 | - | Hegeman et al, 1994 |
| Au depositado sobre Si | - | 0,40 (300 K) | You et al, 1993 |
| | 0,42 | 0,42 (220 K) | |
| SP | 0,64 (depois de oxidação natural) | - | Happo, Iwamatsu e Horii, 2000 |
| | 0,53 (antes de oxidação natural) | - | |
| Si(111) atacado quimicamente em ambiente não saturado em água durante 110 min | 0,40 | 0,42 | Dotto, 2003 |

CAPÍTULO 3

IMPLEMENTAÇÃO DOS MODELOS DE FORMAÇÃO

Neste Capítulo apresenta-se a implementação dos modelos de formação escolhidos para o desenvolvimento da análise comparada com as amostras de SP e PDLC descritas no Capítulo anterior. O detalhamento sobre cada um dos modelos (DR, DB e KPZ) é apresentado no Apêndice A. Embora, considerando a compatibilidade com os dados reais, a análise de interesse esteja diretamente associada aos modelos implementados em 2D¹² (também é usual a nomenclatura $2d+1$) implementou-se primeiramente cada modelo em 1D com o objetivo de avaliar o esquema numérico adotado. Ao longo do projeto optou-se por desenvolver todo o trabalho computacional baseando-se em um microcomputador padrão de média performance, respeitando a disponibilidade computacional compatível ao projeto de mestrado inicialmente proposto. O computador utilizado para implementação dos modelos foi um Pentium III 500 MHz, com 256 Kb de RAM e HD de 5Gb. Os algoritmos foram desenvolvidos em ambiente MATLAB 6.5.

Uma segunda fase de implementação, tomando a da presente dissertação como referência, deverá ser desenvolvida em ambiente computacional de alto desempenho tendo por objetivo avaliar os limites de escalas dos modelos aqui propostos, além de outros que poderão ser considerados no contexto de um futuro projeto de doutorado.

Para a análise dos resultados fornecidos pelos algoritmos utilizou-se o conceito de escalas relacionado às classes de universalidade. Para isso, fez-se a evolução da rugosidade (largura da interface) ao longo do tempo, como previamente apresentado no Capítulo 1 (Figura 1.3). Dos resultados obtidos encontrou-se a reta que representa a tendência dos dados e calculou-se os expoentes de crescimento (β), rugosidade (α) e dinâmico (z).

¹² 2D refere-se as duas dimensões espaciais x e y que definem o tamanho do sistema. Em geral, escreve-se também $2d+1$, sendo a terceira dimensão espacial (“ z ”) a das amplitudes que definem o padrão estrutural.

Uma vez que $W(t) \sim t^\beta$, a estimativa do expoente de crescimento (β) é realizada obtendo-se o valor do coeficiente angular da reta da tendência dos dados (parte não-saturada da distribuição):

$$\log(W_1) = a + \beta \log(t_1) \quad (3.1)$$

e

$$\log(W_2) = a + \beta \log(t_2) \quad (3.2)$$

tal que,

$$\log(W_2/W_1) = \beta \log(t_2/t_1) \quad (3.3)$$

portanto

$$\beta = \frac{\log(W_2/W_1)}{\log(t_2/t_1)}, \quad t_2 > t_1. \quad (3.4)$$

Considerando que $W_{sat} \sim L^\alpha$, o expoente de rugosidade α é encontrado a partir do valor de W dado pela reta melhor ajustada à distribuição de pontos após t_{sat} (ver Capítulo 1), considerando o valor de L previamente escolhido para a extensão do sistema (uma das condições iniciais para o experimento numérico). Na prática, como L é um parâmetro livre, faz-se o cálculo da média da largura da interface com saturação para diversos tamanhos de sistemas.

Para o cálculo do expoente dinâmico, utilizou-se a Equação (1.7), assim o expoente dinâmico é dado por $z = \frac{\alpha}{\beta}$.

Na literatura é possível encontrar alguns valores do expoente de rugosidade e do expoente de crescimento obtidos através de simulação numérica para os modelos

estudados neste trabalho¹³. É importante acrescentar que nas medidas obtidas através de simulação numérica deve-se considerar um intervalo de 6% a 20% para o erro dos valores dos expoentes críticos (Barabási e Stanley, 1995). A Tabela 3.1 apresenta o intervalo onde os valores dos expoentes são encontrados considerando as porcentagens de erro.

TABELA 3.1 – Intervalos de valores para os expoentes de crescimento e de rugosidade.

| Modelo | d | α' | β' |
|--------|-----|-----------|-----------|
| DR | 1 | - | 0,40-0,60 |
| DR | 2 | - | 0,40-0,60 |
| DB | 1 | 0,34-0,60 | 0,24-0,37 |
| DB | 2 | 0,29-0,42 | 0,17-0,29 |
| KPZ | 1 | 0,40-0,60 | 0,29-0,37 |
| KPZ | 2 | 0,15-0,47 | 0,08-0,29 |

Para ajustar uma reta aos dados utilizou-se a rotina POLYFIT do MATLAB. O erro correspondente ao ajuste foi calculado utilizando o método dos mínimos quadrados¹⁴.

3.1 Modelos Discretos: Deposição Randômica (DR) e Deposição Balística (DB)

3.1.1 Modelo de DR 1D

O modelo de deposição randômica em 1D é implementado considerando-se o seguinte critério: uma posição é escolhida aleatoriamente sobre a superfície de onde um elemento é solto verticalmente até encontrar a base do substrato ou o topo de uma coluna de elementos pré-depositados, quando então se deposita.

O algoritmo de simulação consta dos seguintes passos:

- escolhe-se aleatoriamente uma coluna i , e

¹³ Utilizaremos a nomenclatura α' e β' para se referir aos expoentes de rugosidade e de crescimento obtidos a partir de experimentos numéricos.

¹⁴ Este método consiste em minimizar o quadrado da diferença entre os valores observados e os valores calculados (Ruggiero e Lopes, 1996). Para este trabalho foi efetuado o seguinte cálculo:

$$Erro = \frac{\sum_{t=1}^N (W(t) - Y(t))^2}{N}$$

onde $W(t)$ é largura da interface em um tempo t , $Y(t)$ são os pontos da reta ajustada aos dados e N é o número de dados. A divisão por N é feita para que se tenha um erro médio do ajuste da reta onde assim é possível comparar o erro obtido em conjuntos de dados de tamanhos diferentes.

- aumentamos sua altura $h(i,t)$ por uma unidade (amplitude unitária do elemento).

O pseudo-algoritmo desenvolvido é o seguinte:

```
t_max = tempo de deposição
raz = numero total de elementos depositados a cada tempo (taxa de
deposição)
A = matriz de números aleatórios //(definirá as posições aleatórias)
for t = 1 : t_max do
    for k = 1 : raz do
        i = A(t,k);
        h(i) = h(i) + 1;
    end
end
end.
```

Um exemplo de resultado proveniente da simulação é mostrado na Figura 3.1a. Para esse caso o tamanho do sistema é $L = 10$, a forma dos elementos depositados é circular, o tempo de deposição¹⁵ é 10 e a taxa de deposição são 10 elementos por unidade de tempo. O tempo de simulação na máquina considerada é igual a 0,290 segundos.

Um outro exemplo é mostrado na Figura 3.1b. Nesse caso o tamanho do sistema é $L = 500$, a forma dos elementos depositados é circular, o tempo de deposição é 10 e a taxa de deposição são 500 elementos por unidade de tempo. O tempo de simulação na máquina considerada é igual a 0,291 segundos.

¹⁵ O tempo de deposição representa a quantidade de iterações do algoritmo, onde cada iteração envolve a deposição de um número de elementos escolhido (taxa de deposição).

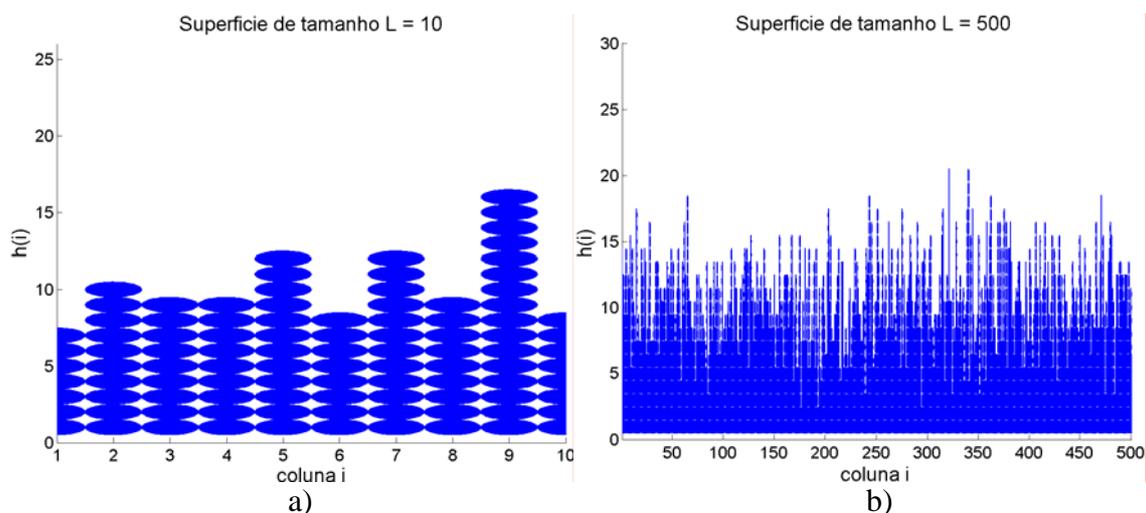


FIGURA 3.1 – Deposição Randômica para um sistema de tamanho: a) $L = 10$ e b) $L = 500$.

3.1.1.1 Expoente de Crescimento (DR 1D)

Sabe-se que para o modelo de DR o valor do expoente de crescimento, determinado analiticamente, é $\beta = 1/2$. Para analisar o código da simulação, calcula-se o valor desse expoente calculando o coeficiente angular da reta da tendência dos dados no gráfico $W(t) \times t$. Para isso utilizou-se 40 sistemas de tamanhos diversos ($L = 25$ a 1000) onde o tempo de deposição foi igual a 10000 em todos os sistemas e a taxa de deposição (quantidade de elementos por unidade de tempo) escolhida foi igual ao tamanho do sistema. A Figura 3.2 apresenta os respectivos valores do expoente de crescimento encontrado na simulação numérica dos sistemas de tamanho $L = 150$ e $L = 1000$.

Nota-se que o valor de β' encontrado a partir dos experimentos numéricos é próximo do valor encontrado na solução exata do modelo de DR. Como pode ser visto no capítulo anterior, para este modelo não-difusivo (não ocorre difusão de correlações ao longo da superfície) não ocorre saturação do processo de formação e por isso o expoente de rugosidade não é definido e, conseqüentemente, o expoente dinâmico também é indeterminado. Portanto, esse modelo define (e pertence) a seguinte classe de universalidade: $[\beta=0,50; \alpha=\infty; z \text{ indefinido}]$.

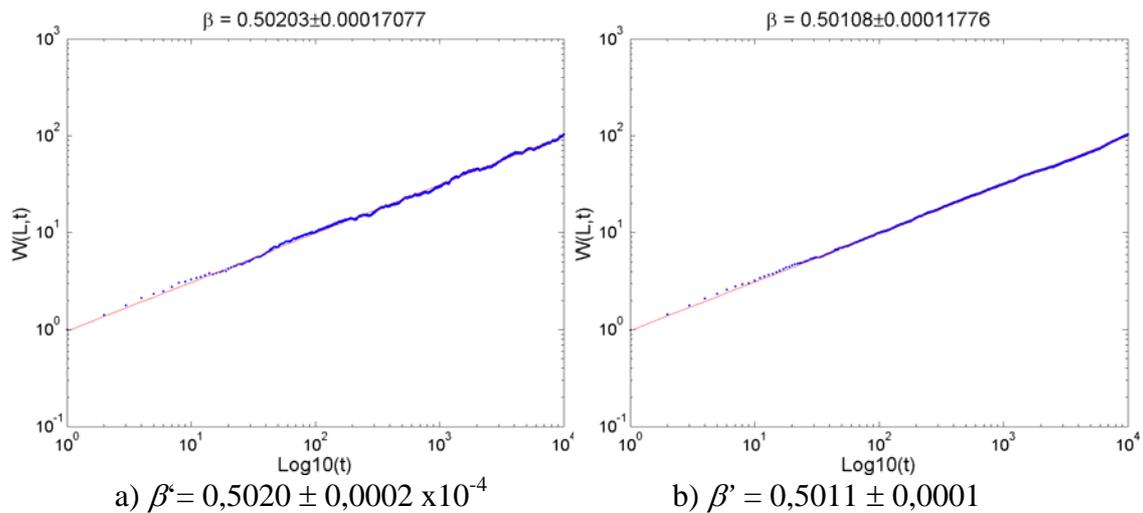


FIGURA 3.2 – Evolução da rugosidade unidimensional, gerada por DR, ao longo do tempo: a) $L = 150$; b) $L = 1000$.

3.1.2 Modelo de DR 2D

O modelo de deposição randômica em 2D é construído segundo os mesmos critérios definidos para o caso de DR em 1D, considerando-se a segunda dimensão espacial. O algoritmo de simulação consta dos seguintes passos:

- escolhe-se aleatoriamente uma linha i e uma coluna j , e
- incrementa-se sua altura $h(i, j, t)$ por um elemento.

O pseudo-algoritmo consta dos seguintes passos:

```

A = matriz de números aleatórios (para colunas)
B = matriz de números aleatórios (para linhas)
for t = 1 : t_max do
    for k = 1 : raz do
        i = A(t,k);
        j = B(t,k);
        h(i,j) = h(i,j) + 1;
    end
end
end

```

Um exemplo de resultado proveniente de uma simulação é mostrado na Figura 3.3. O tamanho do sistema é 5x5, a forma dos elementos depositados é esférica, o tempo de deposição é 10 e a taxa de deposição escolhida são 10 elementos por unidade de tempo. O tempo de simulação correspondente é igual a 0,03 segundos.

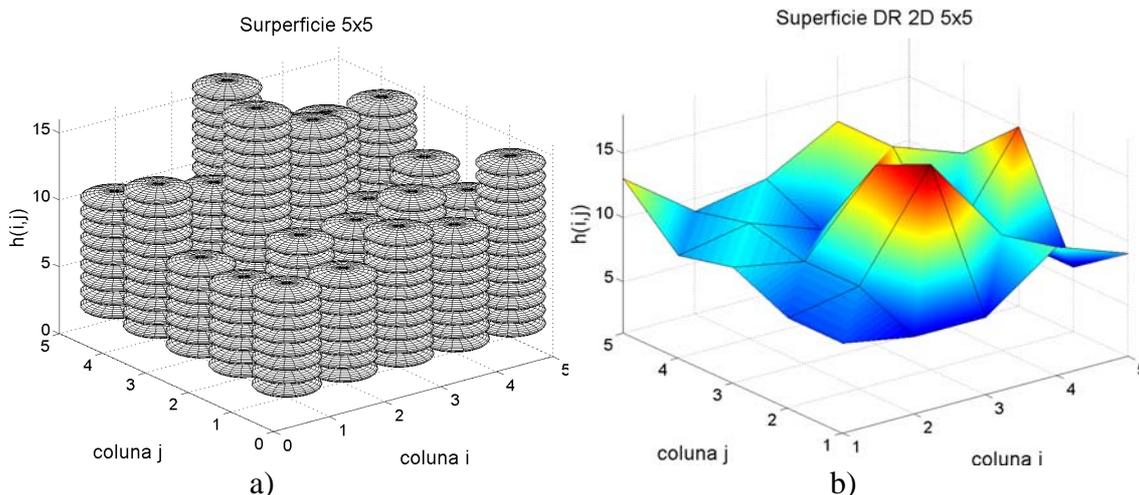


FIGURA 3.3 – Deposição Randômica 2D em uma grade 5x5: a) Deposição. b) Superfície encontrada após a deposição em $t = 10$.

3.1.2.1 Expoente de Crescimento (DR 2D)

Para o modelo de DR em 2D, o valor analítico do expoente de crescimento também é $\beta = 1/2$, pois não existe correlação entre as colunas e elas crescem independentemente. Para analisar o código da simulação 2D, procedeu-se da mesma maneira para o caso 1D, utilizando também sistemas de tamanho variando entre 25x25 a 1000x1000. O valor do expoente de crescimento encontrado nas simulações foi $\beta' \sim 0,50$, o que condiz com resultados encontrados na literatura (ver Tabela 3.1) e o resultado analítico.

Da mesma forma como no caso 1D, os expoentes de rugosidade e dinâmico não são definidos. Portanto, o caso 2D do modelo DR pertence à mesma classe de universalidade do seu equivalente unidimensional. A Figura 3.4 apresenta o resultado da simulação numérica para sistemas de tamanho $L = 150 \times 150$ e $L = 1000 \times 1000$ e o valor do expoente de crescimento obtido. O erro de ajuste da reta aos dados é $6,1887 \times 10^{-7}$ para o caso $L = 150 \times 150$, e $2,376 \times 10^{-8}$ para o caso $L = 1000 \times 1000$.

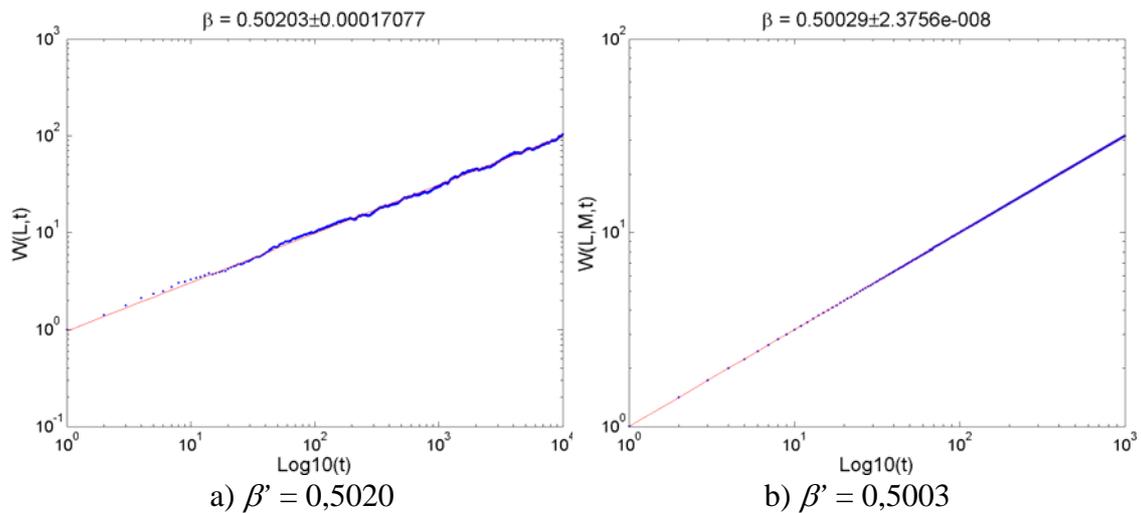


FIGURA 3.4 – Evolução da rugosidade da superfície, gerada por DR 2D, ao longo do tempo: a) $L = 150$; b) $L = 1000$.

3.1.3 Modelo de DB 1D

O modelo de deposição balística em 1D é implementado considerando-se o seguinte critério: uma posição aleatória é escolhida sobre a superfície e um elemento é solto verticalmente até encontrar o substrato ou um outro elemento pré-depositado, quando então se deposita, não importando se o contato se dá com o topo ou laterais do elemento pré-depositado. A estrutura gerada, capaz de simular porosidade interna, impõe uma condição de não-equilíbrio à interface.

O algoritmo de simulação consta dos seguintes passos:

- Em $t = 0$, a superfície é lisa, assim $h(i,t) = 0$ para $i = 1, \dots, L$.
- Em um tempo t , escolhe-se aleatoriamente um sítio i e aumenta-se $h(i,t)$ para $h(i,t+1) = \max[h(i-1,t), h(i,t)+1, h(i+1,t)]$.

O pseudo-algoritmo utilizado na implementação é (baseado em Nugroho, 2004):

```
t_max = tempo de deposição
raz = numero total de elementos depositados a cada iteração no tempo
(taxa de deposição)
temp = variável para deposição (escolha da altura máxima)
```

```

A = matriz de números aleatórios
for t = 1 : t_max do
  for k = 1 : raz do
    i = A(t,k);
    if (i == 1) then //trabalhando com o contorno
      h(i) = max(h(i)+1,h(i+1));
    else if (i == L) then //trabalhando com o contorno
      h(i) = max(h(i-1),h(i)+1);
    else //trabalhando com os pontos internos
      temp = max(h(i-1),h(i+1));
      h(i) = max(temp,h(i)+1);
    end
  end
end
end
end

```

Exemplos de resultados provenientes simulações são mostrados nas Figuras 3.5a e 3.5b, onde as configurações do sistema são as mesmas usadas para a DR 1D. Os tempos de simulação na máquina considerada são iguais a 1,190 e 1,011 segundos, respectivamente.

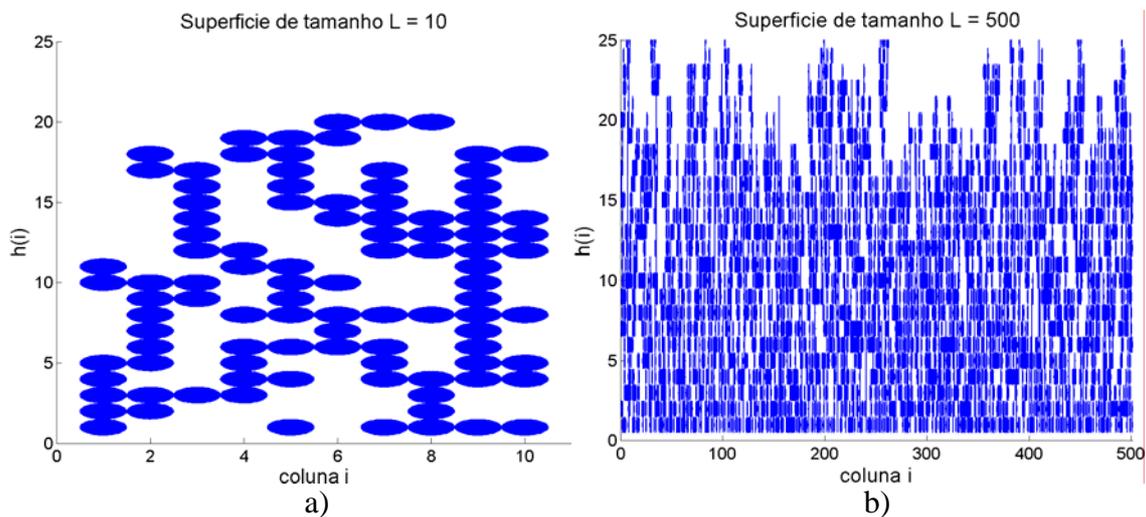


FIGURA 3.5 – Deposição Balística para um sistema de tamanho: a) $L = 10$ e b) $L = 500$.

3.1.3.1 Expoente de Crescimento (DB 1D)

Para o modelo de DB 1D, os valores obtidos coincidem com os valores encontrados na literatura, ou seja, em torno de $\beta' = 0,33$ (Meakin et al, 1986; Barabási e Stanley, 1995).

A Figura 3.6 apresenta os resultados para os sistemas de tamanho $L = 150$ e $L = 1000$. Para analisar o código de simulação do modelo de DB 1D, foi utilizado o mesmo critério usado para a DR 1D e DR 2D. As figuras abaixo, além de apresentarem os respectivos expoentes de crescimento, apresentam também o cruzamento, t_{sat} , entre os regimes de crescimento e de saturação.

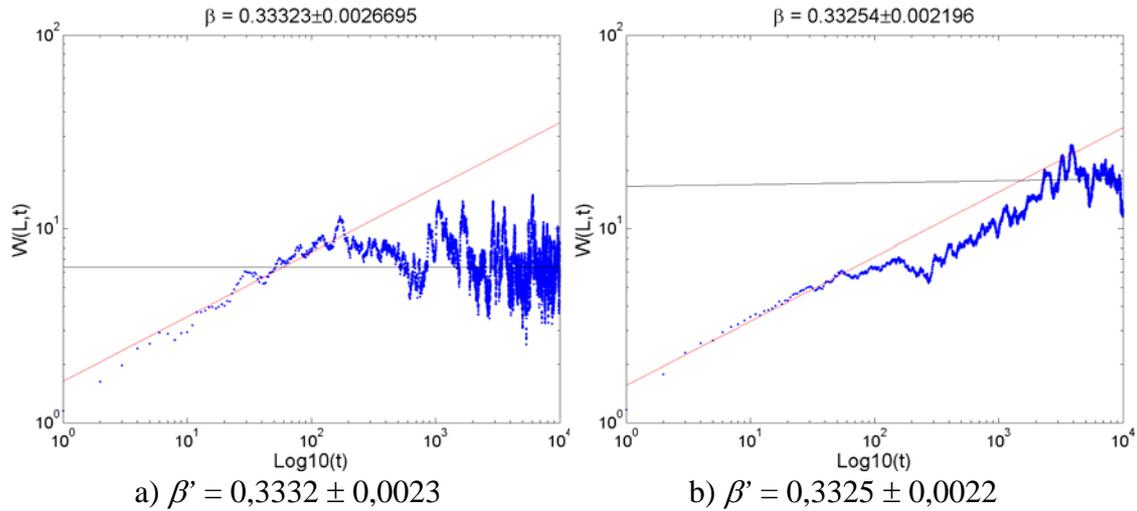


FIGURA 3.6 – Evolução da rugosidade da interface, gerada por DB 1D, ao longo do tempo: a) $L = 150$; b) $L = 1000$.

3.1.3.2 Expoente de Rugosidade (DB 1D)

Na seção anterior apresentou-se alguns resultados de simulações do modelo de DB 1D onde foi possível encontrar o cruzamento temporal que separa os regimes de crescimento e o de saturação. Conforme discutido no Capítulo 1, considerando um dado valor de L , determina-se o respectivo expoente de rugosidade a partir do valor encontrado para o W_{sat} . Como no caso do expoente de crescimento, o valor do expoente de rugosidade mais utilizado na literatura é $\alpha' = 1/5$ ou 0,5. A Tabela 3.2 apresenta os expoentes para os casos apresentados na Figura 3.6 onde nota-se que os valores obtidos coincidem com faixa de valores apresentada na Tabela 3.1.

TABELA 3.2 – Expoentes de crescimento e rugosidade para os sistemas $L = 150$ e $L=1000$.

| L | α' | β' |
|------|-----------|----------|
| 150 | 0,3609 | 0,3332 |
| 1000 | 0,4184 | 0,3325 |

Fazendo a media dos valores encontrados após t_{sat} ($\overline{W_{sat}}$) para cada sistema gerado, é possível obter o expoente de rugosidade considerando os vários tamanhos de sistemas. Na Figura 3.7 apresenta-se este resultado onde o valor do expoente de rugosidade obtido ($\alpha \sim 0,45$) insere-se na faixa dos valores esperados conforme a Tabela 3.1.

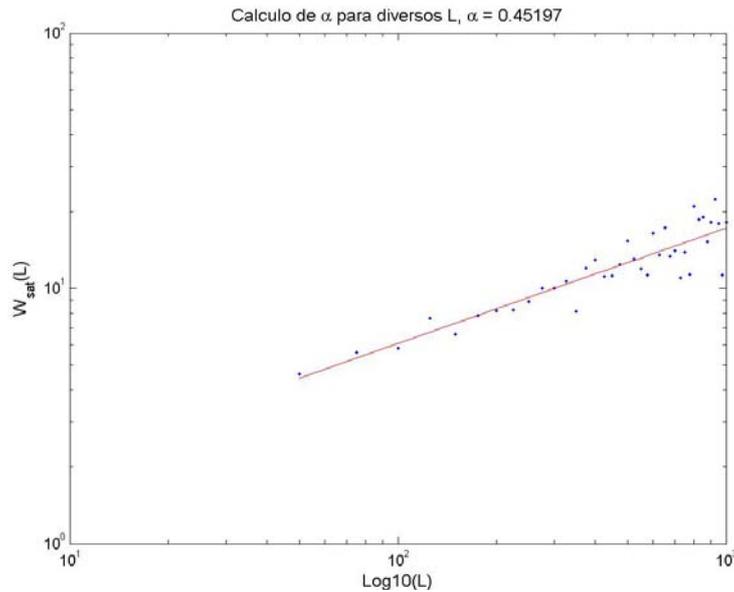


FIGURA 3.7 – Estimativa de α' , para DB 1D, para diversos L : $\alpha' = 0,4520 \pm 0,1781$.

3.1.3.3 Expoente Dinâmico (DB 1D)

Como apresentado no Capítulo 1 e, em maiores detalhes, no Apêndice A, a expressão para o cálculo do expoente dinâmico é $z = \frac{\alpha}{\beta}$. Assim, foram estimados os respectivos valores para o expoente dinâmico referentes às simulações de DB 1D, variando o tamanho do sistema (L). Os valores encontrados, utilizando $\alpha' = 0,4520$ para todos os casos, pertencem ao intervalo $1,35 \leq z \leq 1,38$. Considerando as faixas de variação esperadas (até 20%), esses valores são compatíveis com os intervalos propagados a partir dos valores para α e β apresentados na Tabela 3.1. Para os casos apresentados na Figura 3.6, a Tabela 3.3 apresenta os valores de todos os expoentes críticos. Deve-se salientar que para o cálculo de z' , foi utilizado o valor de α' encontrado para cada sistema.

TABELA 3.3 – Expoentes críticos para os sistemas $L = 150$ e $L=1000$.

| L | α' | β' | z' |
|------|-----------|----------|--------|
| 150 | 0,3609 | 0,3332 | 1,0831 |
| 1000 | 0,4184 | 0,3325 | 1,2584 |

3.1.4 Modelo de DB 2D

O modelo de deposição balística em 2D é construído segundo os mesmos critérios definidos para o caso de DB em 1D, considerando-se a segunda dimensão espacial. O algoritmo de simulação consta dos seguintes passos:

- Em $t = 0$, a superfície é lisa, assim $h(i, j, t) = 0$ para $i = 1, \dots, L$.
- Em um tempo t , escolhe-se aleatoriamente um sítio i , e aumenta-se

$$h(i, t) \text{ para } h(i, j, t+1) = \max \begin{bmatrix} h(i-1, j-1, t), h(i-1, j, t), h(i-1, j+1, t), \\ h(i, j-1, t), h(i, j, t)+1, h(i, j+1, t), \\ h(i+1, j+1, t), h(i+1, j, t), h(i+1, j+1, t) \end{bmatrix}.$$

O pseudo-algoritmo é:

```

t_max = tempo de deposição
raz = numero total de elementos depositados a cada iteração no tempo
(taxa de deposição)
temp = variável para deposição interna
A = matriz de números aleatórios (i)
B = matriz de números aleatórios (j)
for t = 1:t_max do
    for k = 1:raz do
        i = A(t,k);
        j = B(t,k);
        if (i == 1) then //trabalhando com o contorno
            h(i, j) = max(h(i, j)+1, h(i+1, j));
            if (j == 1) then
                temp_cima = max(h(i, j+1), h(i+1, j+1));

```

```

        h(i,j) = max(h(i,j),temp_cima);
elseif (j == Lj)
        temp_baixo = max(h(i,j-1),h(i+1,j-1));
        h(i,j) = max(h(i,j),temp_baixo);
else
        temp_cima = max(h(i,j+1),h(i+1,j+1));
        temp_baixo = max(h(i,j-1),h(i+1,j-1));
        temp = max(temp_cima, temp_baixo);
        h(i,j) = max(h(i,j), temp);
end
elseif (i == L) then //trabalhando com o contorno
        h(i,j) = max(h(i,j)+1,h(i-1,j));
        if (j == 1) then
                temp_cima = max(h(i,j+1),h(i-1,j+1));
                h(i,j) = max(h(i,j),temp_cima);
        elseif (j == Lj)
                temp_baixo = max(h(i,j-1),h(i-1,j-1));
                h(i,j) = max(h(i,j),temp_baixo);
        else
                temp_cima = max(h(i,j+1),h(i-1,j+1));
                temp_baixo = max(h(i,j-1),h(i-1,j-1));
                temp = max(temp_cima, temp_baixo);
                h(i,j) = max(h(i,j), temp);
        end
elseif (j == 1) then //trabalhando com o contorno
        h(i,j) = max(h(i,j)+1,h(i,j+1));
        if (i == 1)
                temp_dir = max(h(i+1,j),h(i+1,j+1));
                h(i,j) = max(h(i,j),temp_dir);

```

```

elseif (i == L)
    temp_esq = max(h(i-1,j),h(i-1,j+1));
    h(i,j) = max(h(i,j),temp_esq);
else
    temp_esq = max(h(i-1,j),h(i-1,j+1));
    temp_dir = max(h(i+1,j),h(i+1,j+1));
    temp = max(temp_esq, temp_dir);
    h(i,j) = max(h(i,j), temp);
end
elseif (j == Lj) then //trabalhando com o contorno
    h(i,j) = max(h(i,j)+1,h(i,j-1));
    if (i == 1)
        temp_dir = max(h(i+1,j),h(i+1,j-1));
        h(i,j) = max(h(i,j),temp_dir);
    elseif (i == L)
        temp_esq = max(h(i-1,j),h(i-1,j-1));
        h(i,j) = max(h(i,j),temp_esq);
    else
        temp_esq = max(h(i-1,j),h(i-1,j-1));
        temp_dir = max(h(i+1,j),h(i+1,j-1));
        temp = max(temp_esq, temp_dir);
        h(i,j) = max(h(i,j), temp);
    end
else // trabalhando com os pontos interiores
    h(i,j) = max(h(i,j)+1,h(i,j-1));
    h(i,j) = max(h(i,j),h(i,j+1));
    temp_esq = max(h(i-1,j),h(i-1,j-1));
    temp_esq = max(temp_esq,h(i-1,j+1));
    temp_dir = max(h(i+1,j),h(i+1,j-1));

```

```

temp_dir = max(temp_dir, h(i+1, j+1));

temp = max(temp_esq, temp_dir);

h(i, j) = max(h(i, j), temp);

end

end

end

```

Um exemplo de resultado proveniente de uma simulação é mostrado na Figura 3.8. O tamanho do sistema é 5x5, a forma dos elementos depositados é esférica, o tempo de deposição é 10 e a taxa de deposição escolhida são 10 elementos por unidade de tempo. O tempo de simulação correspondente é igual a 1,051 segundos.

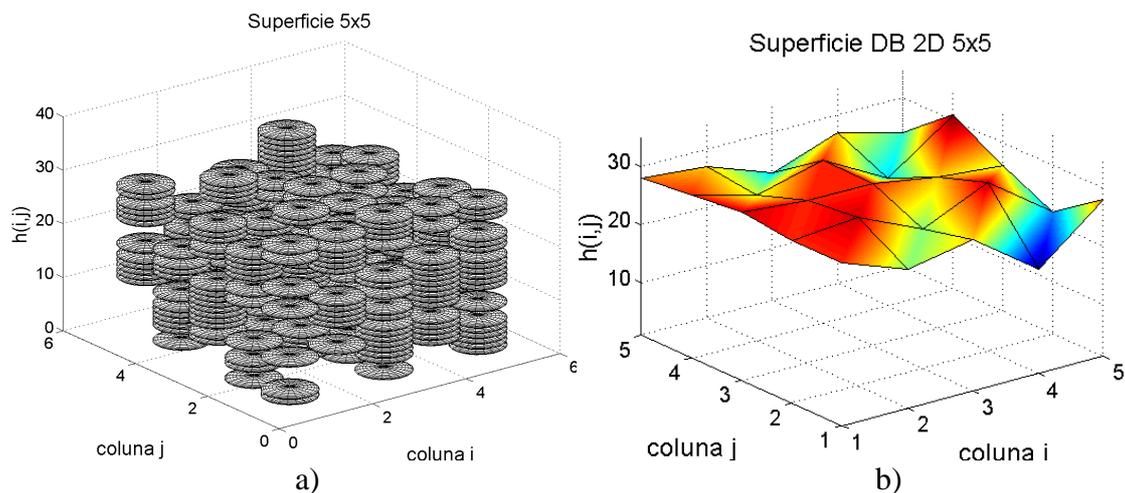


FIGURA 3.8 – Deposição Balística 2D em uma grade 5x5. a) Deposição. b) Superfície gerada pela deposição em $t = 10$.

3.1.4.1 Exponente de Crescimento (DB 2D)

Para o modelo de DB 2D, o valor encontrado em simulações numéricas e mais usado na literatura é $\beta' \sim 0,24$. O valor do expoente de crescimento encontrado neste trabalho foi $\beta' \sim 0,24$. A Figura 3.9 apresenta os resultados para os sistemas de tamanho $L = 50 \times 50$ e $L = 100 \times 100$ incluindo o valor do expoente de crescimento e o cruzamento temporal entre os regimes de crescimento e de saturação. Para analisar o código da simulação, procedeu-se da mesma maneira como para o caso 1D, trabalhando com sistemas de tamanhos que variam entre 25×25 e 1000×1000 .

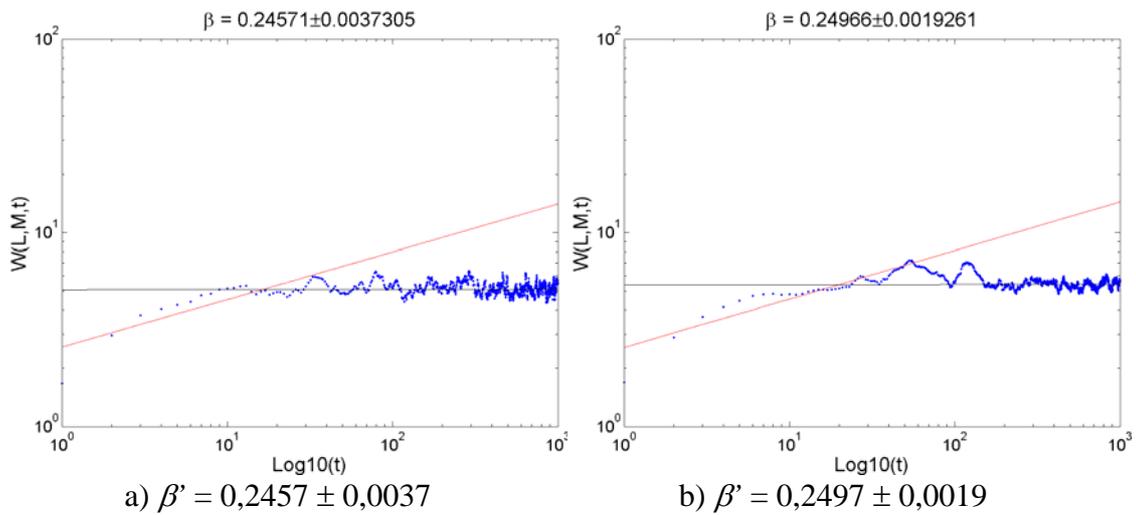


FIGURA 3.9 – Evolução da rugosidade da superfície, gerada por DB 2D, ao longo do tempo para: a) $L = 50 \times 50$; e b) $L = 100 \times 100$.

Para o caso da DB 2D, através da Figura 3.9 observa-se que quanto maior o tamanho do sistema, maior o tempo de deposição necessário para que seja possível observar o regime de saturação e obter o valor do expoente de rugosidade com maior precisão. Na Figura 3.10 apresenta-se uma comparação entre sistemas de tamanhos diferentes, onde é possível notar o surgimento do regime de saturação em cada um deles.

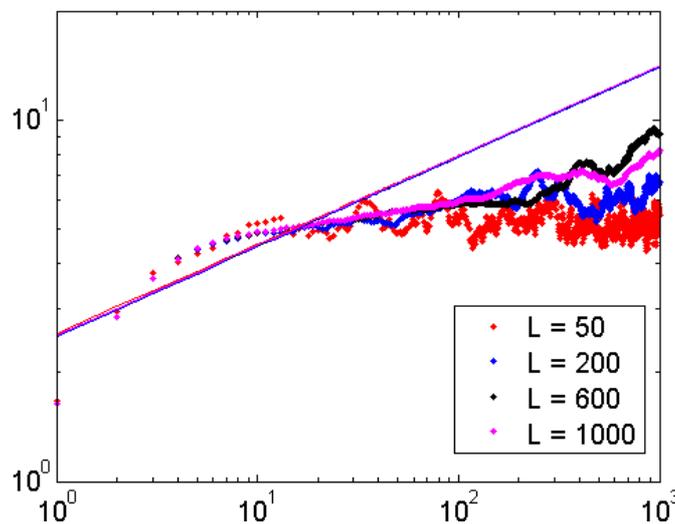


FIGURA 3.10 – Evolução da Rugosidade da superfície ao longo do tempo de 4 sistemas diferenciados pela variação da escala L .

No sistema de tamanho $L = 50 \times 50$ o regime de saturação pode ser diferenciado visualmente enquanto que para um sistema $L = 1000 \times 1000$ este regime ainda não está

presente para o tempo de deposição escolhido. Além disso, as retas de ajuste aos dados referentes à parte não-saturada dos sistemas estão próximas. Esse fato sugere que o processo de crescimento encontra-se quase estabilizado, isto é, quase não se altera para diferentes tamanhos de sistemas. Apenas na parte referente ao regime de saturação é possível discriminar as diferentes evoluções, como previsto pelas Equações 1.4 e 1.5.

3.1.4.2 Expoente de Rugosidade (DB 2D)

Considerando o cruzamento temporal (t_{sat}) é possível obter o expoente de rugosidade com o mesmo procedimento adotado para o caso 1D. Os valores mais frequentes obtidos a partir das simulações numéricas variam em torno de $\alpha' \sim 0,33$. O valor encontrado para as simulações realizadas neste trabalho estão em torno de $\alpha' \sim 0,19$. Este valor, devido ao método utilizado (Figura 3.11), não coincide com o encontrado na literatura¹⁶. Este método para o tempo de deposição considerado não é adequado. Entretanto a Tabela 3.5 apresenta o valor do expoente de crescimento e rugosidade encontrados para os casos apresentados na Figura 3.9, que coincidem com os valores esperados.

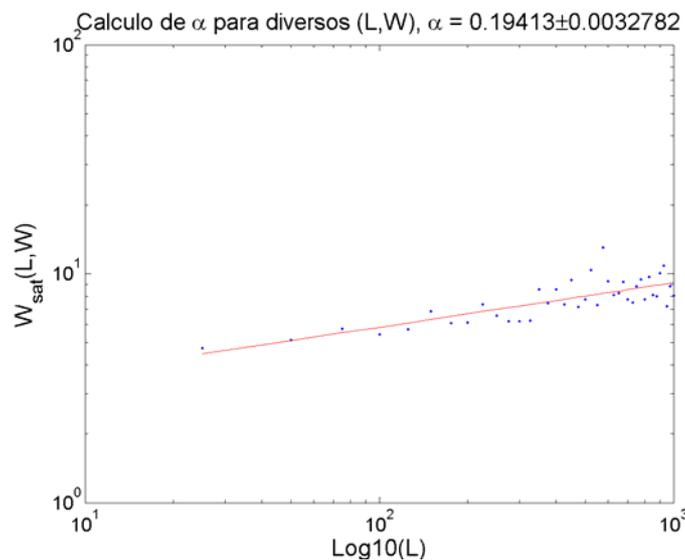


FIGURA 3.11 – Cálculo de α' para diversos L , $\alpha' = 0,19413 \pm 0,00328$.

¹⁶ Este resultado era esperado devido ao comportamento das curvas de rugosidade ao longo do tempo. Não é possível estabelecer exatamente o cruzamento temporal em sistemas de tamanho maior que 200, ou seja, é necessário aumentar o tempo de deposição conforme aumenta-se o tamanho do sistema, o que aumenta o tempo de simulação (o que é discutido na seção 3.2).

TABELA 3.4 – Expoentes de crescimento e dinâmico para os sistemas $L = 50 \times 50$ e $L = 100 \times 100$.

| L | α' | β' |
|-----|-----------|----------|
| 50 | 0,4114 | 0,2457 |
| 100 | 0,3621 | 0,2497 |

3.1.4.3 Expoente Dinâmico (DB 2D)

Para cada sistema foi calculado o expoente dinâmico, $z = \frac{\alpha}{\beta}$. Os valores encontrados, utilizando $\alpha' = 1,1941$ para todos os casos, pertencem ao intervalo $0,6608 \leq z \leq 0,6715$. Como era esperado, os valores encontrados para esse expoente, não coincidem com aqueles encontrados na literatura, principalmente devido ao valor de α' adotado. Na Tabela 3.5 apresentam-se todos os valores dos expoentes críticos para os casos apresentados na Figura 3.9.

TABELA 3.5 – Expoentes críticos para os sistemas $L = 50 \times 50$ e $L = 100 \times 100$.

| L | α' | β' | z' |
|-----|-----------|----------|--------|
| 50 | 0,4114 | 0,2457 | 1,6744 |
| 100 | 0,36214 | 0,2497 | 1,4505 |

3.2 Considerações Sobre os Modelos de Crescimento Discretos

Os algoritmos para a DR 1D, DR 2D, DB 1D e DB 2D foram analisados utilizando os expoentes críticos (crescimento, rugosidade e dinâmico). Os resultados coincidiram com os encontrados na literatura e dentro dos intervalos apresentados na Tabela 3.1. Deve-se acrescentar ainda que na análise do expoente de rugosidade, a utilização da análise individual de cada sistema deve ser considerado, visto que o método utilizando o (\overline{W}_{sat}) não trouxe resultados satisfatórios. Também para o expoente de rugosidade ser obtido exatamente é necessário aumentar o tempo de deposição conforme aumenta-se o tamanho do sistema. Quanto a esse tipo de dificuldade, é discutido na literatura que para estimativas mais precisas de α' e β' é necessário simular substratos muito grandes considerando crescimento de filmes grossos. Isso significa que é necessário que os sistemas tenham tamanho muito grande e alta taxa de deposição dos elementos. Com as configurações da máquina utilizada para a simulação (mencionada no início deste

Capítulo) e o ambiente computacional utilizado para a implementação do algoritmo, o custo computacional é altíssimo. Somando o tempo gasto de todas as simulações de DB 2D (considerando todos os tamanhos de sistemas) tem-se um total de 9 horas de simulação. A Figura 3.12 apresenta o gráfico de $t(s)$ versus L para a simulação da DB 2D. Para uma segunda fase de implementação desses algoritmos recomenda-se o uso de um computador de alta performance considerando conceitos de processamento de alto desempenho.

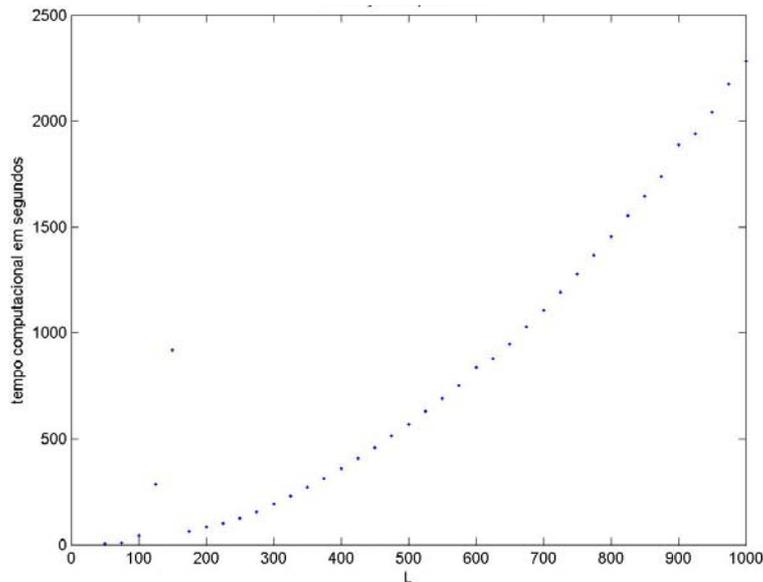


FIGURA 3.12 – Custo computacional para a DB 2D.

3.3 Modelo Contínuo: Utilizando a Equação de KPZ

3.3.1 Modelo KPZ 1D

Para integrar numericamente a equação de KPZ é necessário discretizá-la utilizando um esquema numérico. Na literatura, o esquema mais utilizado é o método de diferenças finitas FTCS (*Forward Time Centered Space* - para frente no tempo centrado no espaço) onde Δx é o incremento no espaço e Δt é o incremento no tempo (Barabási e Stanley, 2004; Moser, Kertész e Dietrich, 1991). Assim, a equação de KPZ discretizada é dada por:

$$h(x,t + \Delta t) = h(x,t) + \frac{\Delta t}{(\Delta x)^2} \left[v(h(x + \Delta x,t) - 2h(x,t) + h(x - \Delta x,t)) + \left(\frac{\lambda}{8}\right)(h(x + \Delta x,t) - h(x - \Delta x,t))^2 \right] + \sigma(12\Delta t)^{1/2} \eta(t). \quad (3.5)$$

Os números randômicos η são uniformemente distribuídos entre 0 e 1. A condição de contorno utilizada é periódica e a condição inicial é zero¹¹. Os valores escolhidos para os parâmetros variam de 5 a -1, como será descrito nas próximas seções, $\Delta x = 1$ e $\Delta t = 0,001$ onde t pertence ao intervalo entre 0 e 1.

O pseudo-algoritmo consta dos seguintes passos:

```
L = tamanho do sistema
dx = grade em x
dt = grade em t
v = parâmetro relacionado à tensão superficial;
up = parâmetro relacionado ao ruído (intensidade);
lambda = parâmetro relacionado ao crescimento lateral;
x=1:dx:L; //definição do dominio em x
t=0:dt:1; //definição do dominio no tempo
lx=length(x); // tamanho do vetor x
lt=length(t); // tamanho do vetor t

// Condição inicial (h(0,x)=0)
for n=1:lt
    for i=1:lx
        h(n,i) = 0;
    end
end
end
// Geração do Ruído
R=rand(lt, lx); // numeros randomicos uniformemente distribuidos entre
//0 e 1
// Iniciando simulação
for n=1:(lt-1) do
```

¹¹ Por definição, o crescimento começa de uma linha horizontal; a interface no tempo zero é simplesmente uma linha reta com largura zero.

```

for i=1:lx do
    if(i==1) then
        // cond. contorno em h(n,1)
hn(n+1,i) = h(n,i) + dt*(v*(h(n,i+1)-2*h(n,i)+h(n,1x)) +
(lambda/8)*(h(n,i+1)-h(n,1x))^2) + up*sqrt(12*dt)*R(n,i);
    elseif (i==lx) then
        // cond. contorno em h(n,L)
hn(n+1,i) = h(n,i) + dt*(v*(h(n,1) - 2*h(n,i) + h(n,i-1)) +
(lambda/8)*(h(n,1)-h(n,i-1))^2) + up*sqrt(12*dt) * R(n,i);
    else
        // pontos interiores
hn(n+1,i) = h(n,i) + dt*(v*(h(n,i+1)-2*h(n,i)+h(n,i-1)) +
(lambda/8)*(h(n,i+1)-h(n,i-1))^2) + up*sqrt(12*dt)*R(n,i);
    end
end
end
end

```

As próximas seções apresentam os resultados obtidos a partir da variação dos seguintes parâmetros: tensão superficial, crescimento lateral e ruído.

3.3.1.1 Variando o Parâmetro Relacionado à Tensão Superficial (ν)

Para essas simulações escolheu-se os seguintes parâmetros: $L = 100$, t variando entre 0 e 1 com $\Delta t = 0,001$, $\Delta x = 1$, $\lambda = 3$, $\sigma = 0,1$ e ν variando entre 5 e -1 . A geração dos números aleatórios foi padronizada adotando-se o mesmo nível de ruído através da semente de geração, assim, todas as simulações apresentam a mesma distribuição de números aleatórios. Alguns resultados, relativos a um conjunto de simulações ($\nu = 5,0$; $2,0$; $1,0$; $0,0$; $-0,5$; $-1,0$), são mostrados na Figura 3.13.

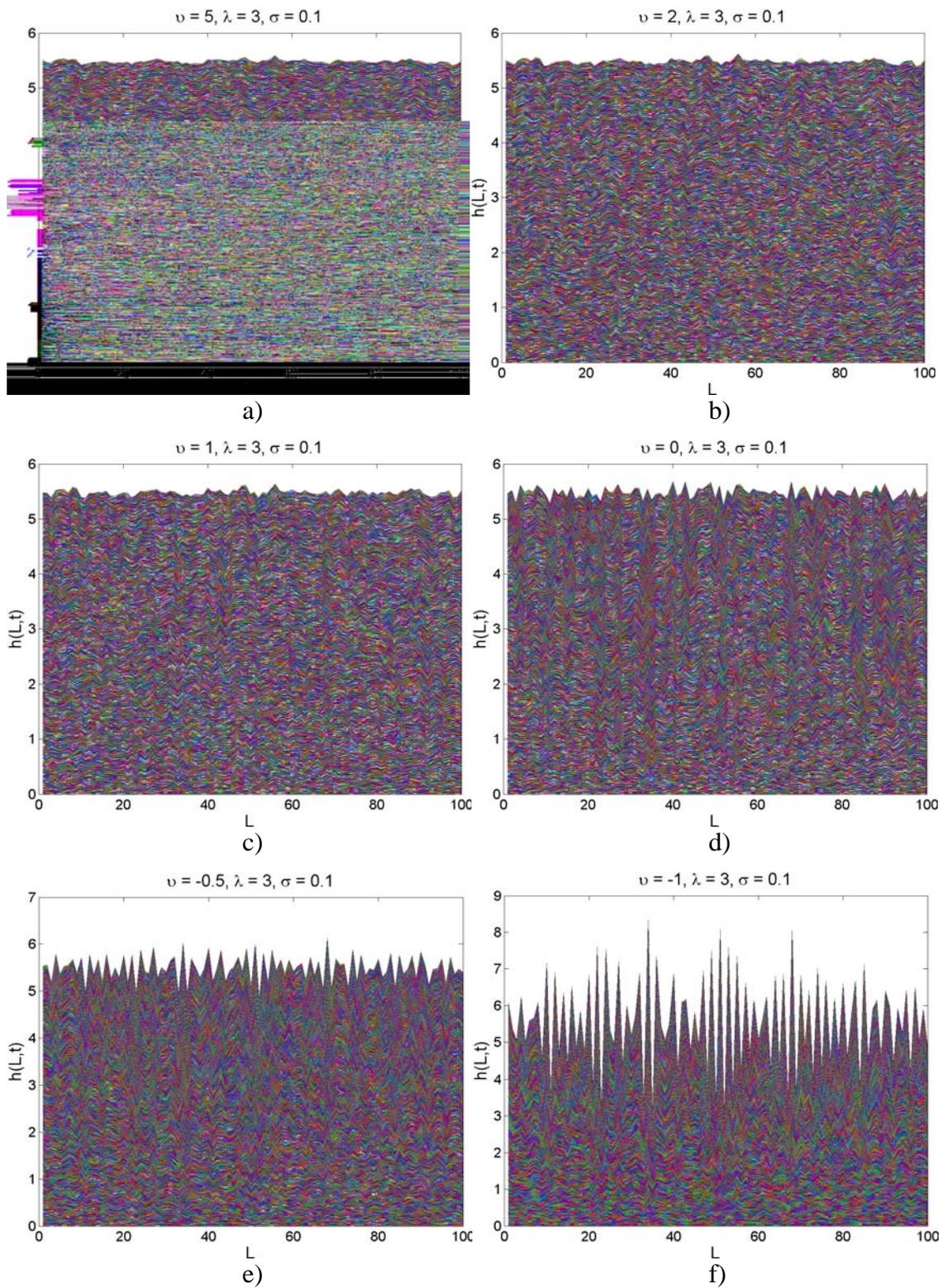


FIGURA 3.13 – Evolução do perfil de crescimento da superfície variando o valor do parâmetro relacionado a tensão superficial: a) $\nu = 5$; b) $\nu = 2$; c) $\nu = 1$; d) $\nu = 0$; e) $\nu = -0,5$; e f) $\nu = -1$.

O comportamento da variabilidade da interface resultante é devido à variação da tensão superficial agindo sobre o crescimento. Nota-se que quanto maior o valor de ν menor é a propagação do crescimento ao longo do eixo h (altura da superfície). Quando $\nu = 5$ a superfície é mais lisa e menos rugosa. Diminuindo esse valor percebe-se o aumento da rugosidade. Quando $\nu = 0$ não há influência da tensão superficial, somente do crescimento lateral. Nesse caso, a superfície não apresenta grandes variações de amplitude (picos). Considerando valores negativos para ν nota-se que o crescimento atinge escalas ainda maiores e a superfície já não se apresenta tão homogênea, destacando-se ainda mais a propriedade auto-afim¹⁷ da estrutura, identificada pela repetição de padrões ao longo da estrutura (isto é, ao longo do eixo L).

Expoente de Crescimento (KPZ 1D caso ν)

Como no caso da DR e da DB, o valor do expoente de crescimento de cada sistema foi encontrado utilizando os mesmos critérios: ajustando uma reta a tendência dos dados. Os gráficos de $W(L) \times t$ referentes aos resultados da Figura anterior (3.13) apresentam-se na próxima Figura (Figura 3.14).

Como era esperado, verificando a morfologia das superfícies resultantes, conforme o valor de ν diminui o valor do expoente de crescimento aumenta. A saturação do sistema ainda não é evidente com esses valores de parâmetros escolhidos. Por esse motivo não se fez a análise com relação ao expoente de saturação.

¹⁷ Enquanto objetos auto-similares são invariantes sob transformações isotrópicas (uma dilatação aumenta o tamanho do sistema uniformemente em toda direção espacial), para objetos auto-afins deve-se executar uma transformação anisotrópica (re-escala por fatores diferentes nas diferentes direções espaciais). A invariância sob uma transformação anisotrópica significa que o objeto re-escalado $b \times R$ é idêntico a uma parte deste objeto original R . Portanto, estruturas auto-afins apresentam algum grau de fractalidade.

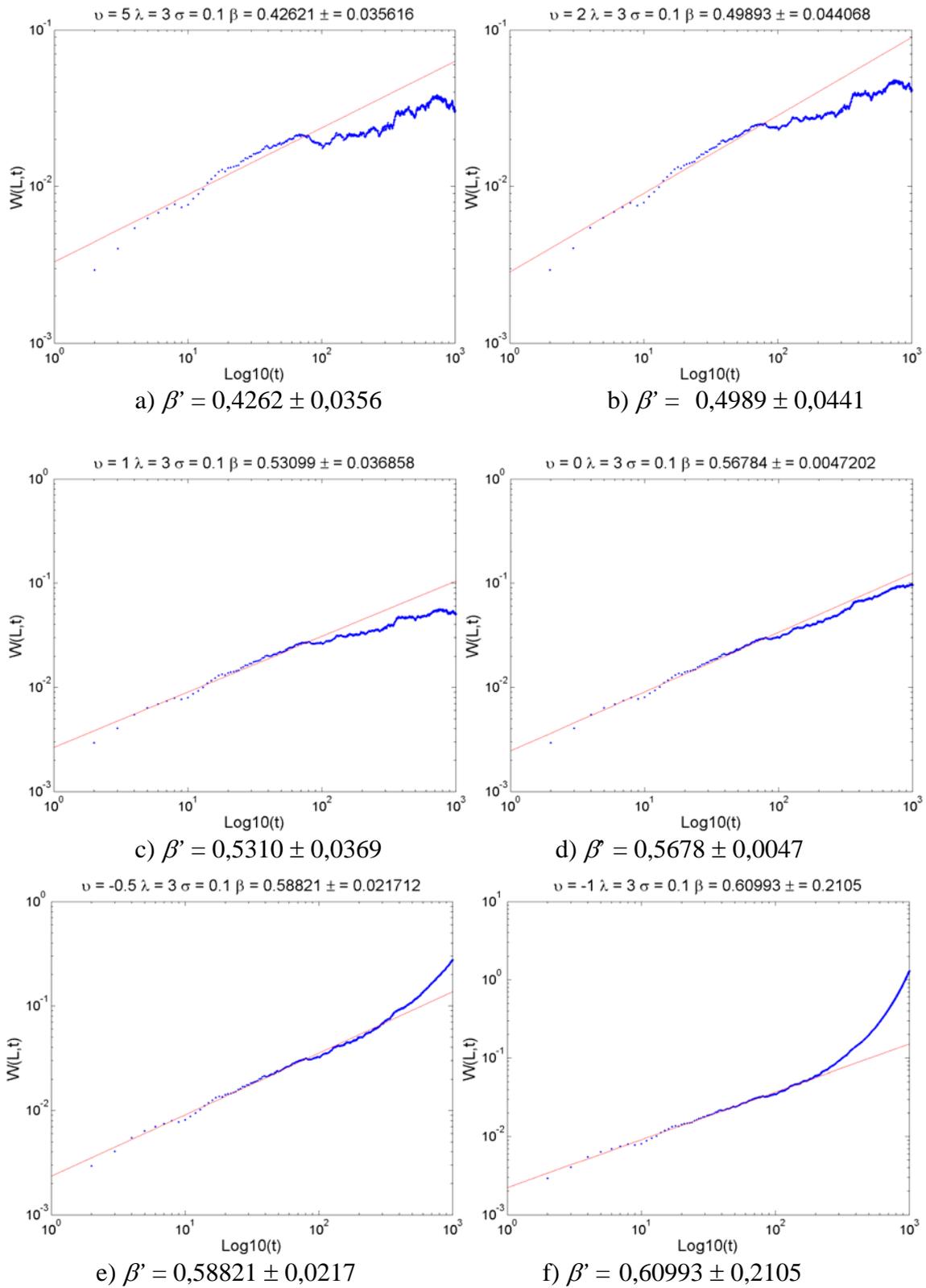


FIGURA 3.14 – Evolução da rugosidade da superfície ao longo do tempo: a) $\nu = 5$; b) $\nu = 2$; c) $\nu = 1$; d) $\nu = 0$; e) $\nu = -0,5$; e f) $\nu = -1$.

3.3.1.2 Variando o Parâmetro Relacionado ao Crescimento Lateral (λ)

Para as próximas simulações foram escolhidos os seguintes parâmetros: $L = 100$, $\Delta t = 0,001$, $\Delta x = 1$, $\nu = 1$, $\sigma = 0,1$ e λ variando entre 5 e -1 . Nota-se que λ é o parâmetro associado ao termo não linear da equação de KPZ. Alguns resultados, considerando esse aspecto, são apresentados na Figura 3.15.

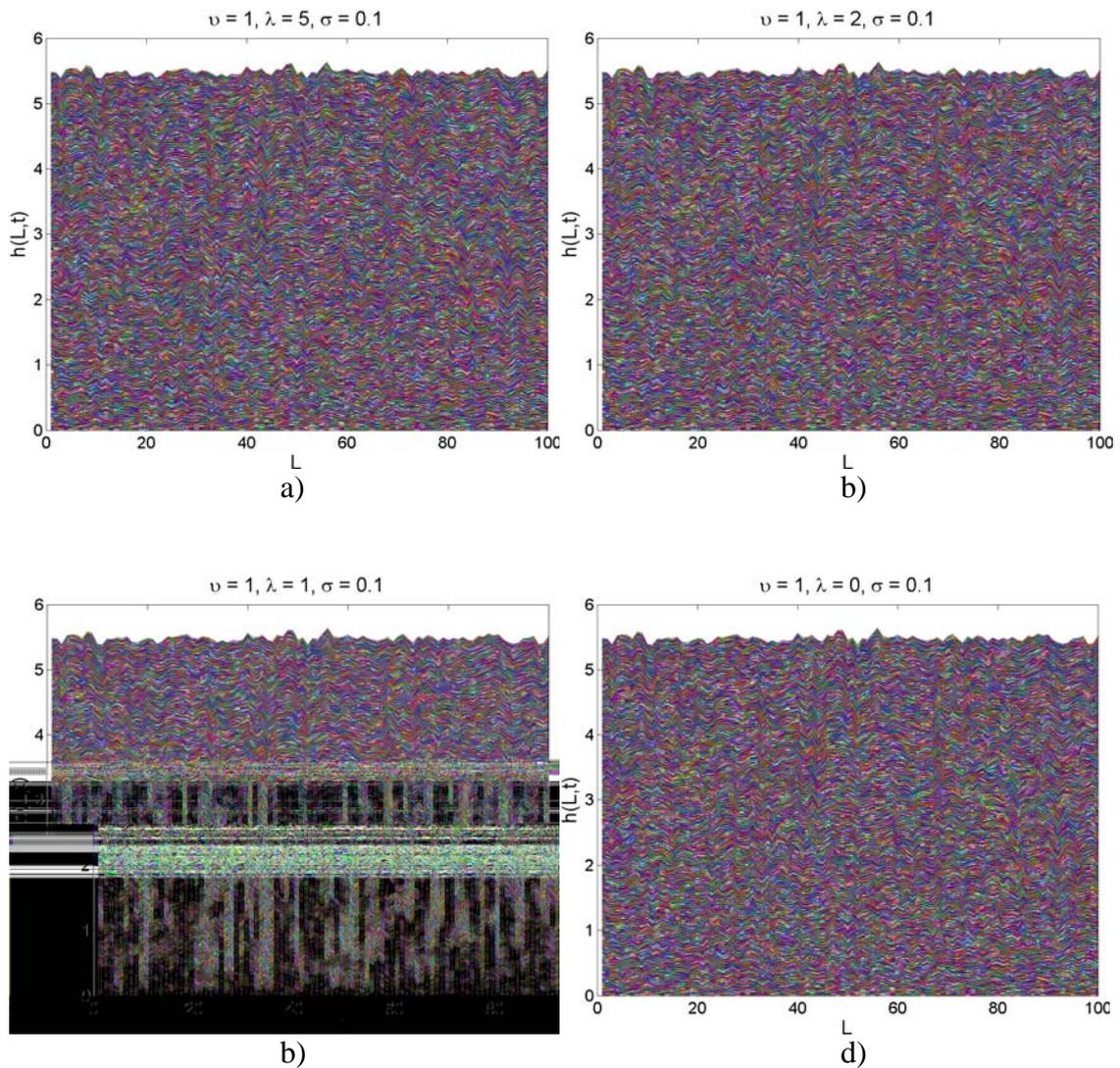


FIGURA 3.15 – Evolução do perfil de crescimento da superfície variando o valor do parâmetro relacionado ao crescimento lateral: a) $\lambda = 5$; b) $\lambda = 2$; c) $\lambda = 1$; d) $\lambda = 0$; e) $\lambda = -0,5$; f) $\lambda = -1$ (continua).

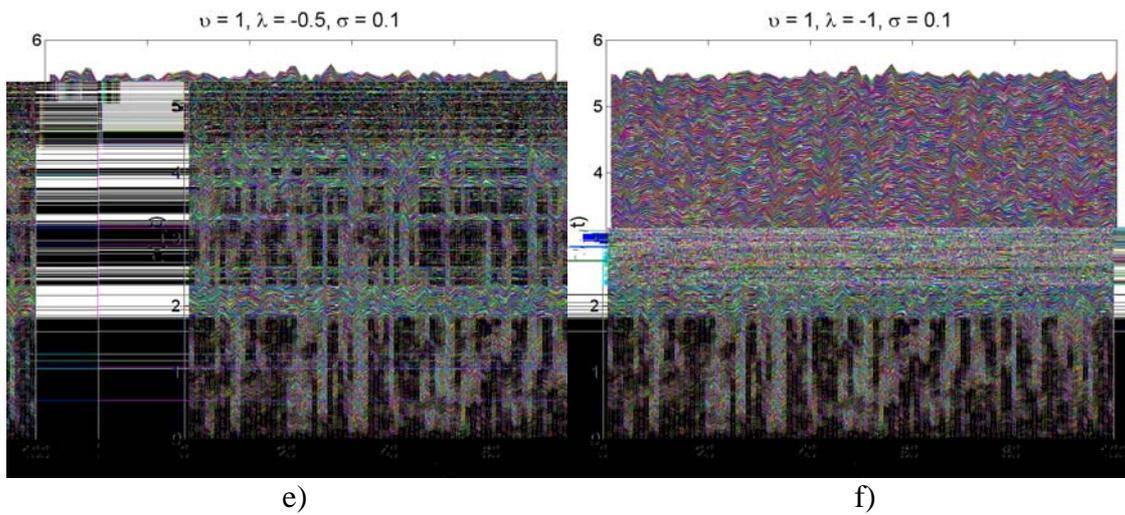


FIGURA 3.15 – Conclusão.

Nota-se que, na primeira faixa de valores escolhidos para o parâmetro λ , houve pouca variação na superfície simulada, possivelmente devido ao crescimento lateral cuja presença não está explícita no resultado, predominando a influência da tensão superficial. Por isso decidiu-se aumentar a faixa de variação do crescimento lateral. Para essa nova faixa, os valores de λ variam entre 50 e 600 (Figura 3.16).

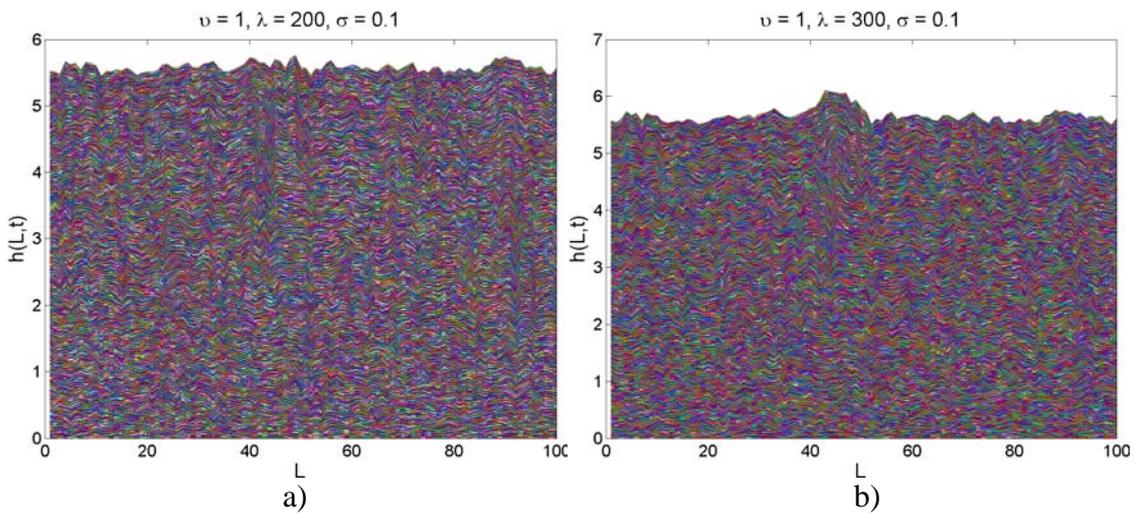


FIGURA 3.16 – Evolução do perfil de crescimento da superfície variando o valor do parâmetro relacionado ao crescimento lateral: a) $\lambda = 200$; b) $\lambda = 300$; c) $\lambda = 400$; d) $\lambda = 500$ e e) $\lambda = 600$ (continua).

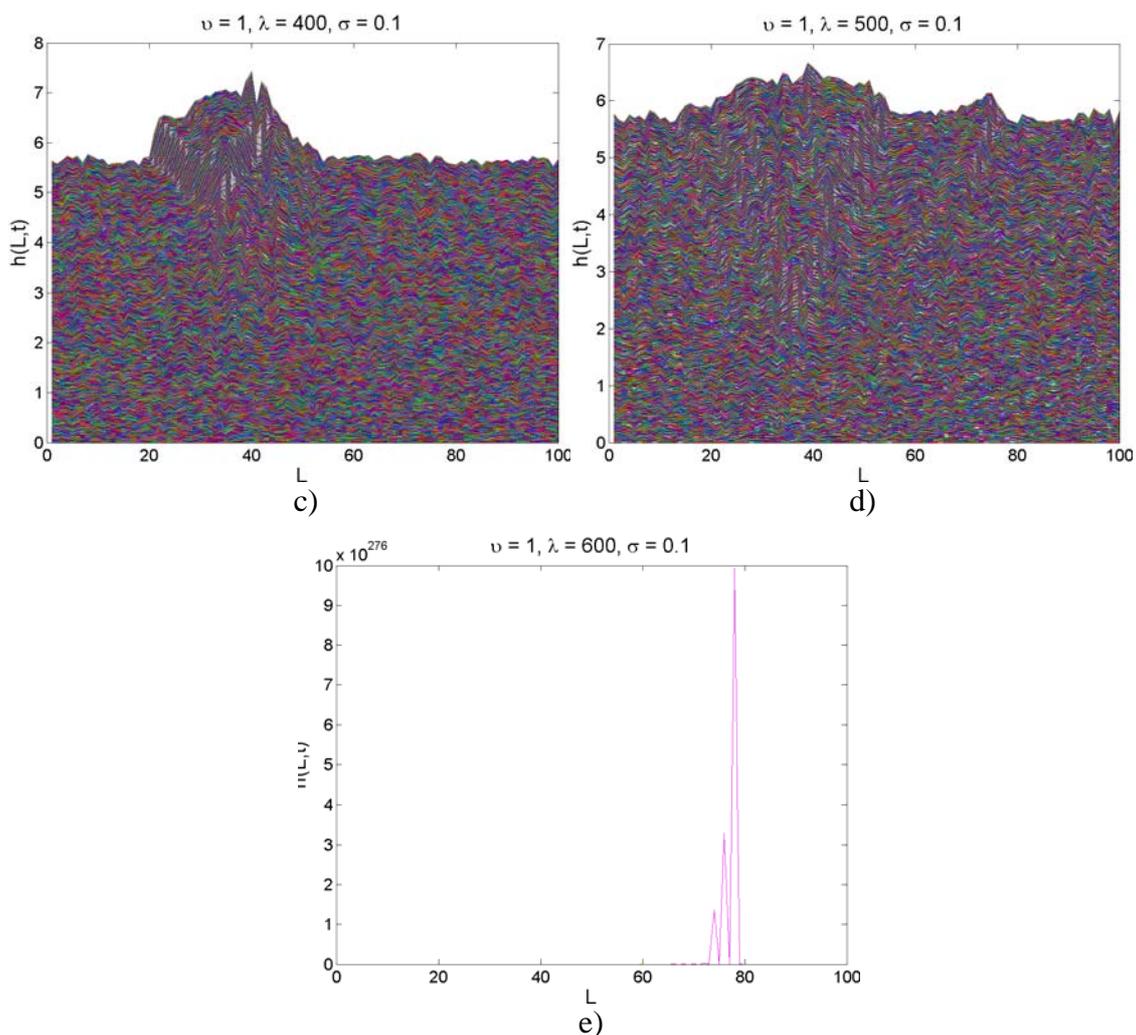


FIGURA 3.16 – Conclusão.

Quando $\lambda = 200$ (Figura 3.16c) é possível identificar a formação de “montanhas” sobre a superfície. Quando $\lambda \geq 500$, o sistema começa a entrar num regime de instabilidade, (ex. $\lambda = 600$), sugerindo um estudo detalhado sobre a estabilidade do método numérico utilizado, a ser realizado em um futuro projeto de doutorado.

Expoente de Crescimento (KPZ 1D caso λ)

Para o primeiro caso de variação do valor de λ ($5 \leq \lambda \leq -1$), os valores dos expoentes de crescimento obtidos estão em torno de 0,49, como é mostrado na Figura 3.17.

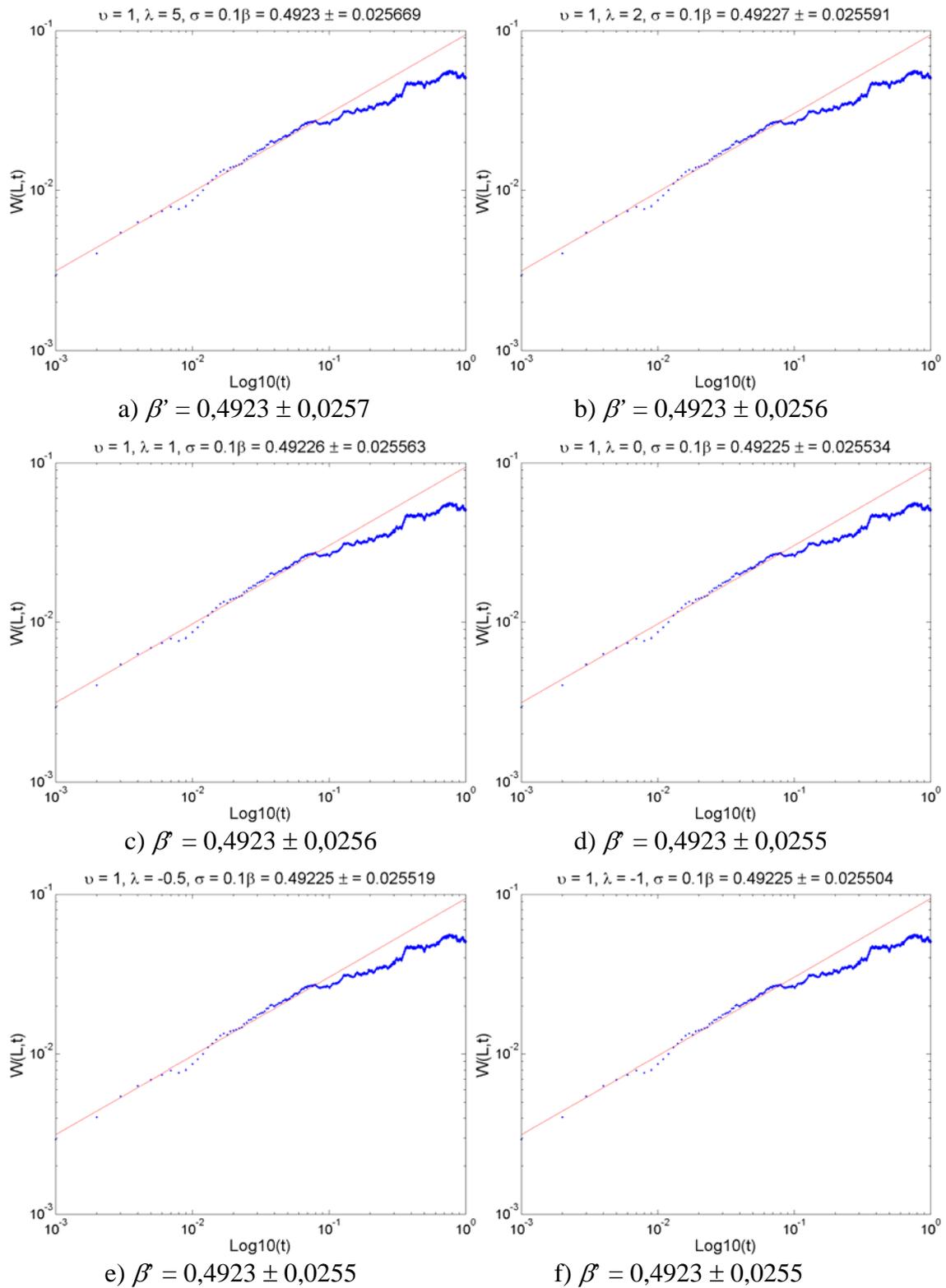


FIGURA 3.17 – Evolução da rugosidade da superfície ao longo do tempo: a) $\lambda = 5$; b) $\lambda = 2$; c) $\lambda = 1$; d) $\lambda = 0$; e) $\lambda = -0,5$; e) $\lambda = -1$.

Para os valores de λ escolhidos maiores que 50, nota-se que a tendência do expoente de crescimento é aproximar-se do valor 0,5, como mostra a Figura 3.18. É possível notar que para $\lambda > 500$ o sistema se torna instável.

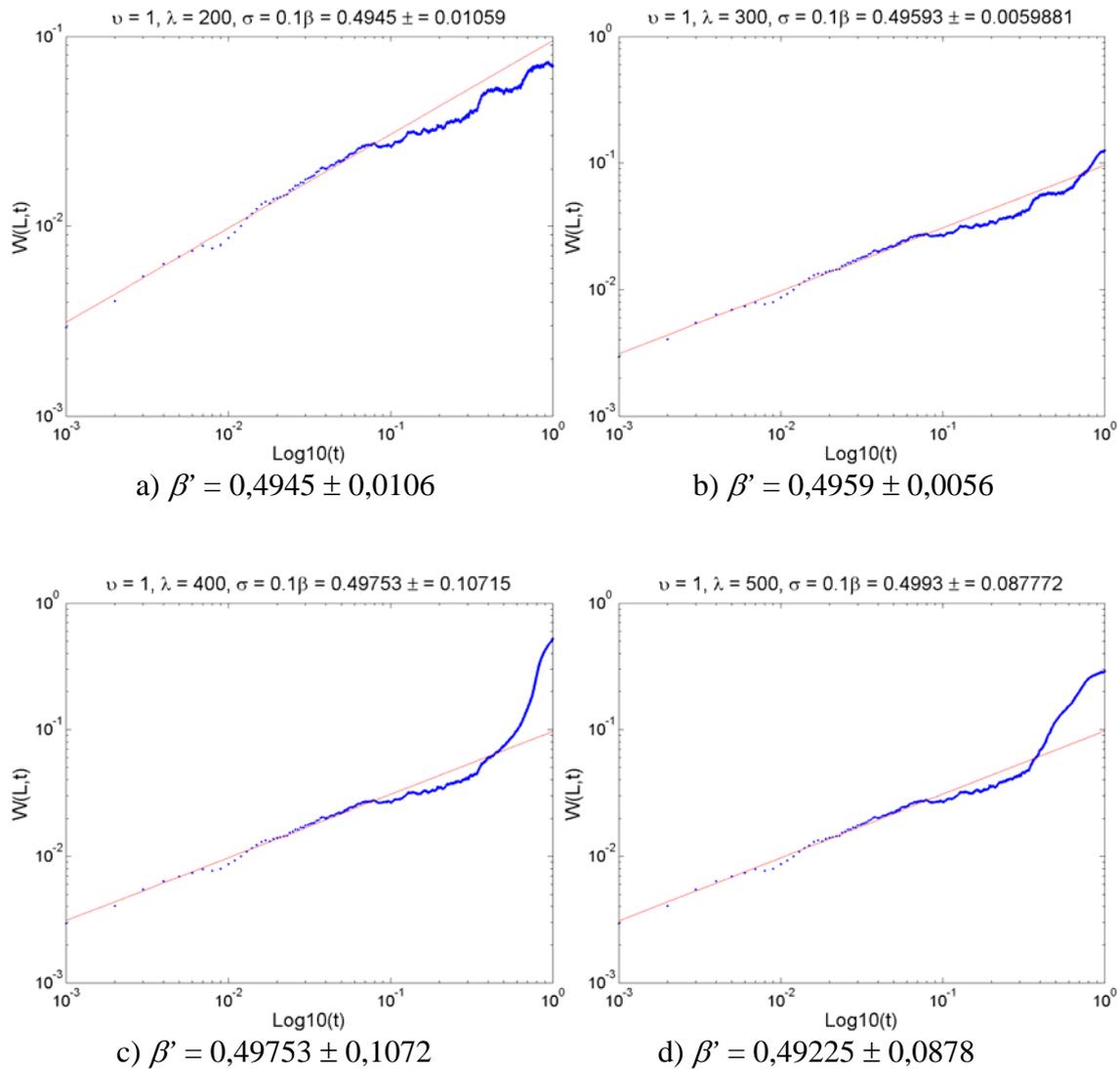


FIGURA 3.18 - Evolução da rugosidade da superfície ao longo do tempo para valores de λ variando entre 50 e 600: a) $\lambda = 200$; b) $\lambda = 300$; c) $\lambda = 400$; d) $\lambda = 500$ e e) $\lambda = 600$ (continua).

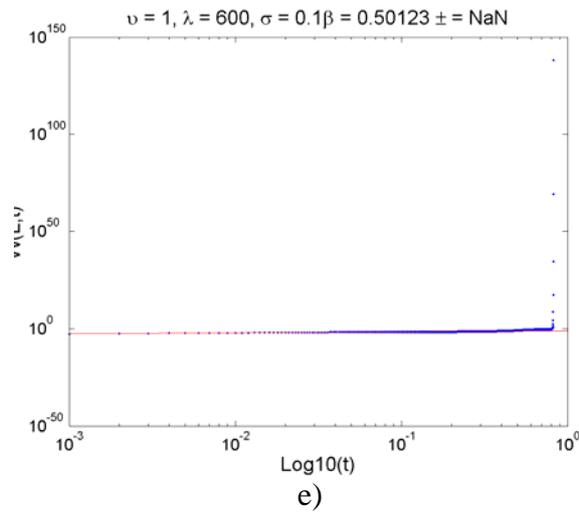


FIGURA 3.18 – Conclusão.

3.3.1.3 Variando o Parâmetro Relacionado ao Ruído (σ)

Para este caso foram escolhidos os seguintes parâmetros: $L = 100$, $\Delta t = 0,001$, $\Delta x = 1$, $\nu = 1$, $\lambda = 1$ e σ variando entre 5 e -1 . Os números aleatórios utilizados foram os mesmos para cada simulação utilizando a mesma semente de geração no gerador dos números aleatórios. Alguns resultados são apresentados na Figura 3.20.

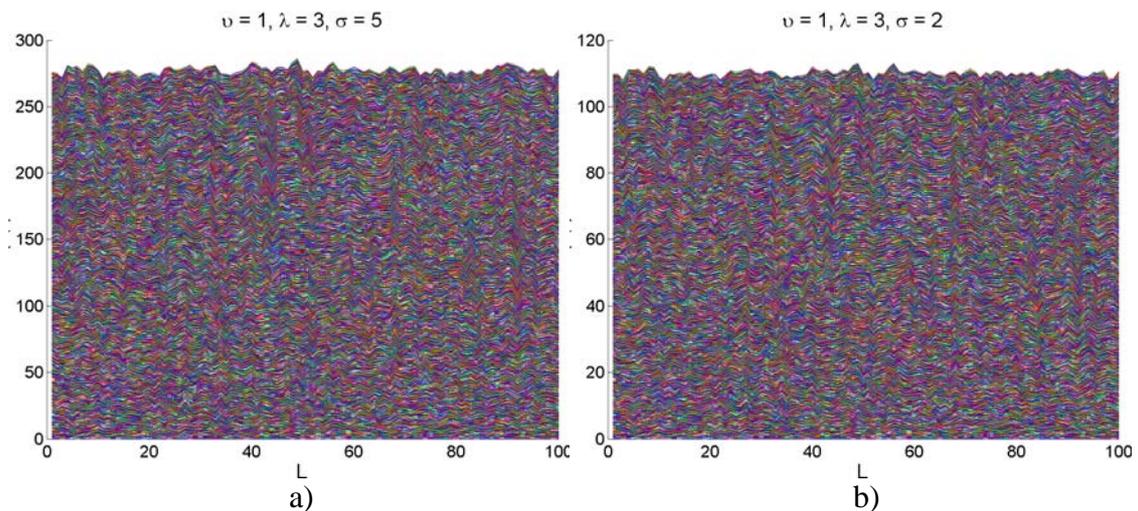


FIGURA 3.19 – Evolução do perfil de crescimento da superfície variando valor do parâmetro relacionado ao ruído: a) $\sigma = 5$; b) $\sigma = 2$; c) $\sigma = 1$; d) $\sigma = 0$; e) $\sigma = -0,5$; e f) $\sigma = -1$ (continua).

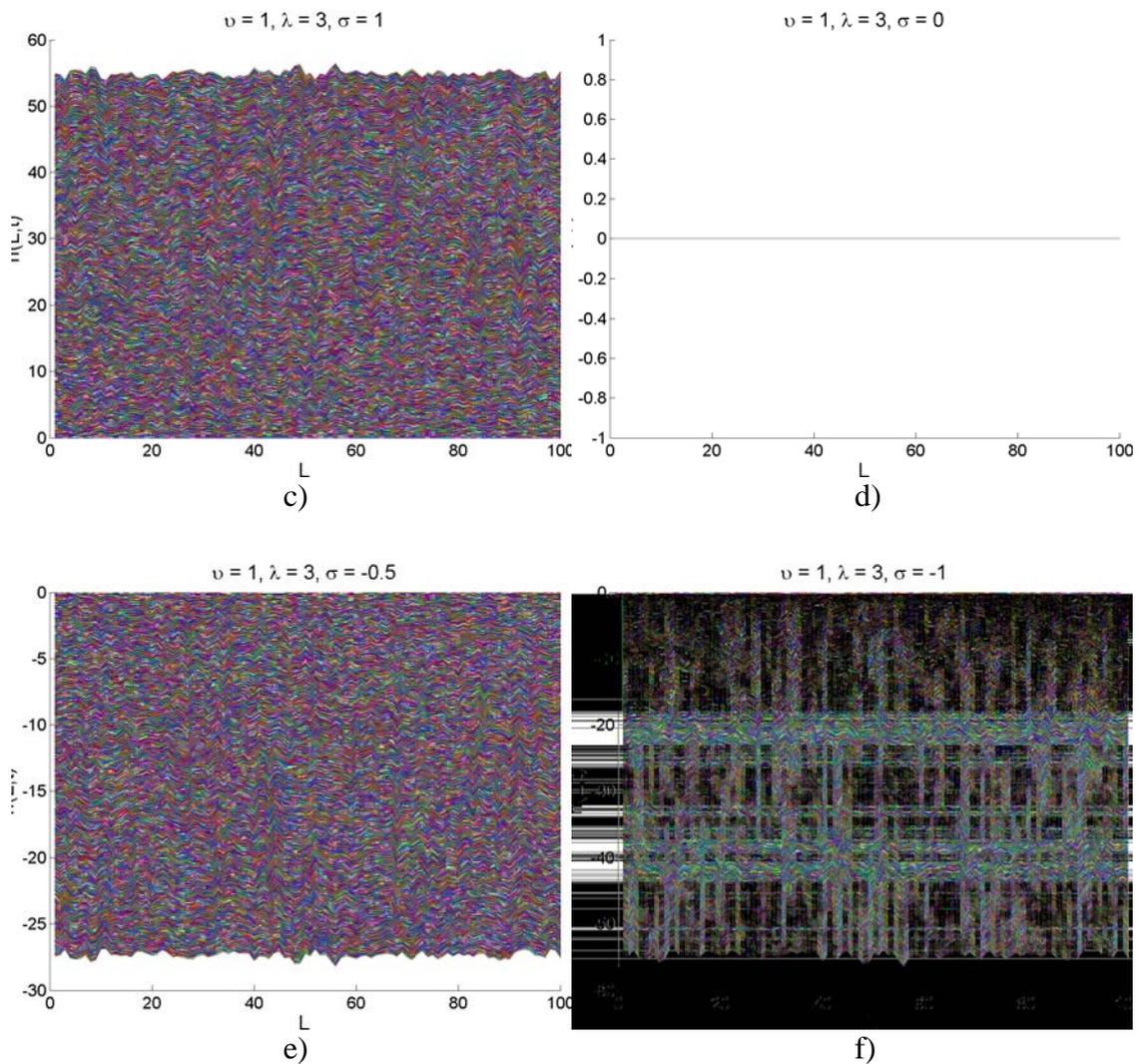


FIGURA 3.19 – Conclusão.

Pelos resultados apresentados na Figura 3.19, nota-se que quanto mais alto o valor de σ maior é a taxa de crescimento da superfície, ou seja, maior é a altura da interface. Quando $\sigma = 0$, não há influência da aleatoriedade no sistema, logo não há crescimento da interface. Já, quando $\sigma < 0$ a interface tem um crescimento negativo, ou seja, a altura da interface tem valores negativos, mas preserva as mesmas propriedades como no caso de valores positivos.

Expoente de Crescimento (KPZ 1D caso σ)

Para a variação de σ é possível notar que o valor do expoente de crescimento tende a diminuir, quando também se diminui o valor de σ . Mesmo quando σ é negativo, também há esse comportamento do sistema: ele mantém as mesmas propriedades, mas a taxa de crescimento tende a diminuir (Figura 3.20).

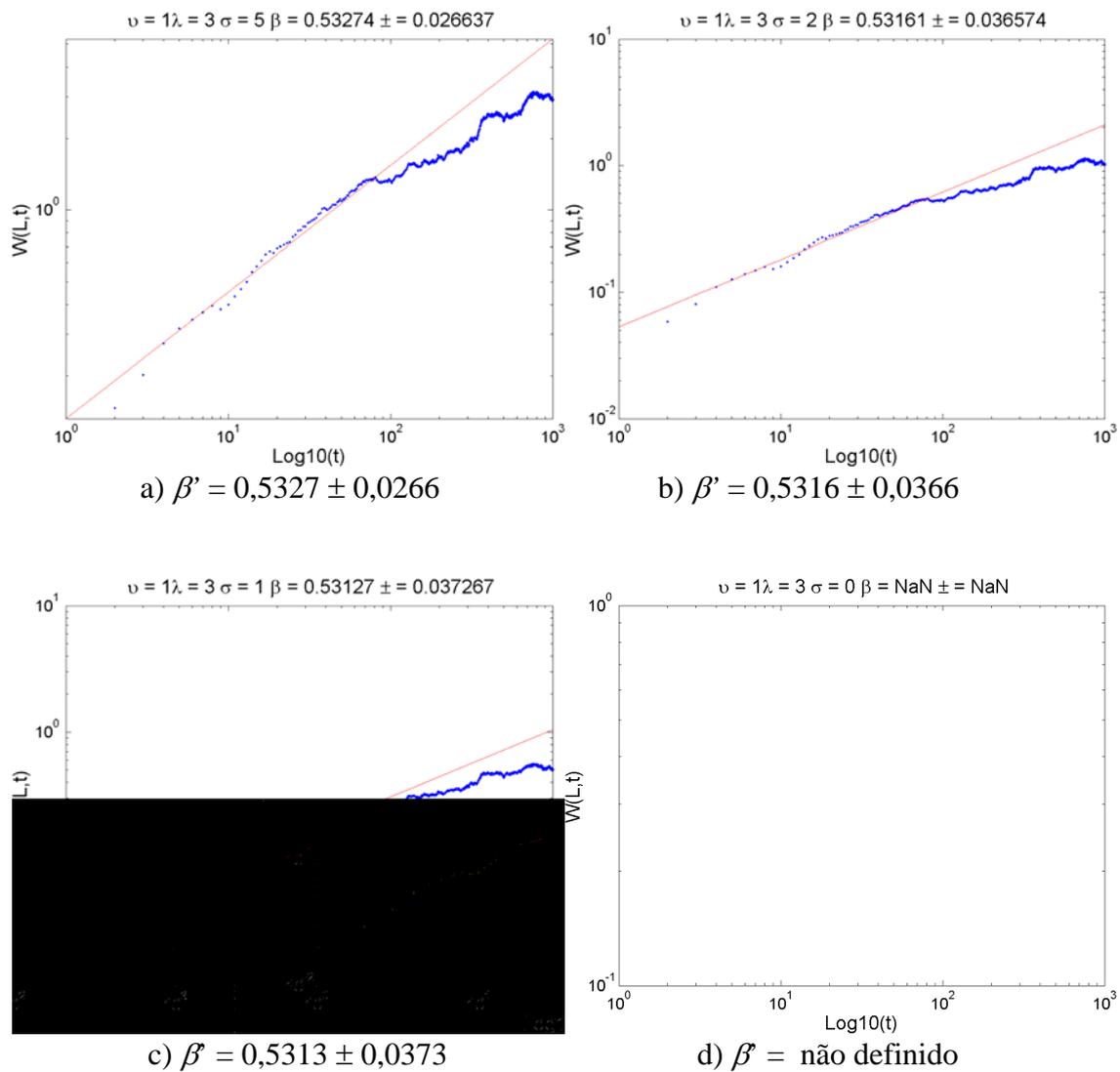


FIGURA 3.20 – Evolução da rugosidade da superfície ao longo do tempo: a) $\sigma = 5$; b) $\sigma = 2$; c) $\sigma = 1$; d) $\sigma = 0$; e) $\sigma = -0,5$; e f) $\sigma = -1$ (continua).

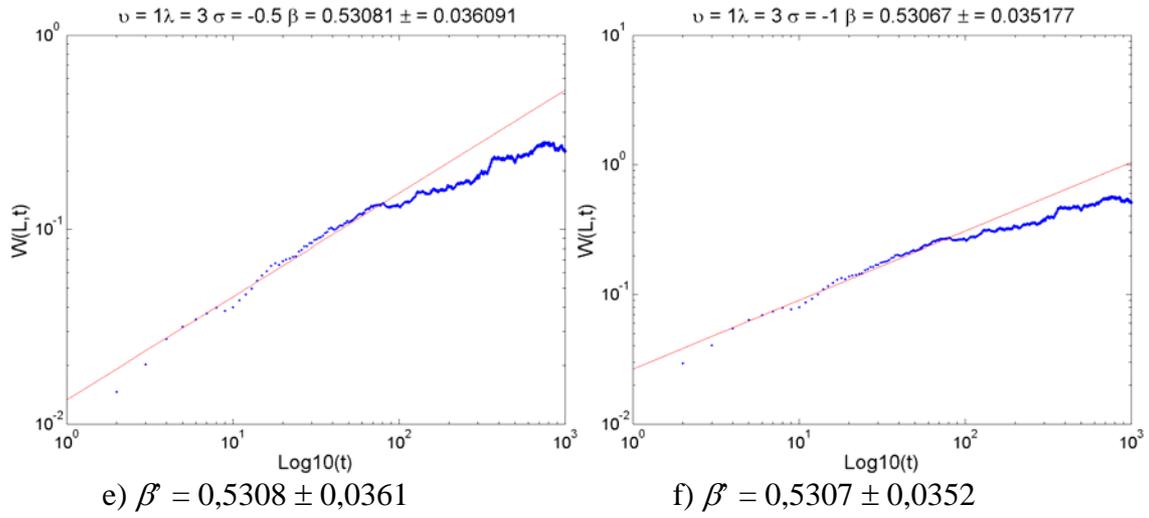


FIGURA 3.20 – Conclusão.

3.3.2 Modelo KPZ 2D

Como no caso 1D da equação de KPZ, optou-se pelo esquema FTCS, visto que na literatura é o método mais utilizado. Assim a equação de KPZ em 2D discretizada é dada por:

$$\begin{aligned}
 h(x, y, t + \Delta t) = & h(x, y, t) + \\
 & + v\Delta t \left[\frac{1}{(\Delta x)^2} (h(x + \Delta x, y, t) - 2h(x, y, t) + h(x - \Delta x, y, t)) + \right. \\
 & \left. \frac{1}{(\Delta y)^2} (h(x, y + \Delta y, t) - 2h(x, y, t) + h(x, y - \Delta y, t)) + \right] \\
 & + \left(\frac{\lambda}{8} \right) \Delta t \left[\frac{1}{(\Delta x)^2} (h(x + \Delta x, y, t) - h(x - \Delta x, y, t))^2 + \right. \\
 & \left. \frac{1}{(\Delta y)^2} (h(x, y + \Delta y, t) - h(x, y - \Delta y, t))^2 \right] + \\
 & + \sigma(12\Delta t)^{1/2} \eta(t)
 \end{aligned} \tag{3.6}$$

Os números randômicos η são uniformemente distribuídos entre 0 e 1. A condição de contorno utilizada é periódica e a condição inicial é zero. Os valores escolhidos para os parâmetros variam entre 5 a -1 , com será detalhado nas próximas seções, e $\Delta x = \Delta y = 1$.

O pseudo-algoritmo utilizado na implementação consta dos seguintes passos:

```
v = parâmetro relacionado à tensão superficial;
up = parâmetro relacionado ao ruído (intensidade);
lambda = parâmetro relacionado ao crescimento lateral;
x=1:dx:L; //definição do domínio em x
y=1:dy:L; //definição do domínio em y
t=0:dt:1; //definição do domínio no tempo
lx=length(x); // tamanho do vetor x
ly=length(y); // tamanho do vetor y
lt=length(t); // tamanho do vetor t
// Condição inicial (h(x,y,0)=0)
for n=1:lt do
    for i=1:lx do
        for j=1:ly do
            h(i,j,n) = 0;
        end
    end
end

// Geração do Ruído
R=rand(lx,ly,lt); // números randômicos uniformemente distribuídos
entre 0 e 1

// Iniciando simulação
for n=1:lt-1 do
    for i=1:lx do
        for j=1:ly do
            if (i==1) then
                if (j==1) then
```

```

// Cond. Contorno: cond pto (1,1)
hn(i,j,n+1) = h(i,j,n) + dt*(v*(h(i+1,j,n)- 2*h(i,j,n)+h(lx,j,n))
+ v*(h(i,j+1,n)-2*h(i,j,n)+h(i,ly,n)) + (lambda/8)*(h(i+1,j,n)-
h(lx,j,n))^2 + (lambda/8)*(h(i,j+1,n)-h(i,ly,n))^2) +
ro*sqrt(12*dt)*R(i,j,n);

elseif (j==ly) then

// Cond. Contorno: cond pto (1,ly)
hn(i,j,n+1) = h(i,j,n) + dt*(v*(h(i+1,j,n)-2*h(i,j,n)+h(lx,j,n))
+ v*(h(i,1,n)-2*h(i,j,n)+h(i,j-1,n)) + (lambda/8)*(h(i+1,j,n)-
h(lx,j,n))^2 + (lambda/8)*(h(i,1,n)-h(i,j-1,n))^2) +
ro*sqrt(12*dt)*R(i,j,n);

else

// Cond. Contorno: cond pto (1,2:ly-1)
hn(i,j,n+1) = h(i,j,n) + dt*(v*(h(i+1,j,n)-2*h(i,j,n)+h(lx,j,n))
+ v*(h(i,j+1,n)-2*h(i,j,n)+h(i,j-1,n)) + (lambda/8)*(h(i+1,j,n)-
h(lx,j,n))^2 + (lambda/8)*(h(i,j+1,n)-h(i,j-1,n))^2) +
ro*sqrt(12*dt)*R(i,j,n);

end

end

if (i==lx) then

if (j==1) then

// Cond. Contorno: cond pto (lx,1)
hn(i,j,n+1) = h(i,j,n) + dt*(v*(h(1,j,n)-2*h(i,j,n)+h(i-1,j,n))+
v*(h(i,j+1,n)-2*h(i,j,n)+h(i,ly,n)) + (lambda/8)*(h(1,j,n)-h(i-
1,j,n))^2 + (lambda/8)*(h(i,j+1,n)-h(i,ly,n))^2) +
ro*sqrt(12*dt)*R(i,j,n);

elseif (j==ly) then

// Cond. Contorno: cond pto (lx,ly)
hn(i,j,n+1) = h(i,j,n) + dt*(v*(h(1,j,n)-2*h(i,j,n)+h(i-1,j,n)) +
v*(h(i,1,n)-2*h(i,j,n)+h(i,j-1,n)) + (lambda/8)*(h(1,j,n)-h(i-
1,j,n))^2 + (lambda/8)*(h(i,1,n)-h(i,j-1,n))^2) +
ro*sqrt(12*dt)*R(i,j,n);

else

```

```

// Cond. Contorno: cond pto (lx,2:ly-1)
hn(i,j,n+1) = h(i,j,n) + dt*(v*(h(1,j,n)-2*h(i,j,n)+h(i-1,j,n)) +
v*(h(i,j+1,n)-2*h(i,j,n)+h(i,j-1,n)) + (lambda/8)*(h(1,j,n)-h(i-
1,j,n))^2 + (lambda/8)*(h(i,j+1,n)-h(i,j-1,n))^2) +
ro*sqrt(12*dt)*R(i,j,n);

end

end

if (j==1 & i>1 & i<lx) then

// Cond. Contorno: cond ptos (:,1)
hn(i,j,n+1) = h(i,j,n) + dt*(v*(h(i+1,j,n)-2*h(i,j,n)+h(i-1,j,n))+
v*(h(i,j+1,n)-2*h(i,j,n)+h(i,ly,n)) + (lambda/8)*(h(i+1,j,n)-h(i-
1,j,n))^2 + (lambda/8)*(h(i,j+1,n)-h(i,ly,n))^2) +
ro*sqrt(12*dt)*R(i,j,n);

end

if (j==ly & i>1 & i<lx) then

// Cond. Contorno: cond ptos (:,ly)
hn(i,j,n+1) = h(i,j,n) + dt*(v*(h(i+1,j,n)-2*h(i,j,n)+h(i-1,j,n))+
v*(h(i,1,n)-2*h(i,j,n)+h(i,j-1,n)) + (lambda/8)*(h(i+1,j,n)-h(i-
1,j,n))^2 + (lambda/8)*(h(i,1,n)-h(i,j-1,n))^2) +
ro*sqrt(12*dt)*R(i,j,n);

end

if (i>1 & i<lx & j>1 & j<ly) then

// Cond. Contorno: pontos interiores
hn(i,j,n+1) = h(i,j,n) + dt*(v*(h(i+1,j,n)-2*h(i,j,n)+h(i-1,j,n))+
v*(h(i,j+1,n)-2*h(i,j,n)+h(i,j-1,n)) + (lambda/8)*(h(i+1,j,n)-h(i-
1,j,n))^2 + (lambda/8)*(h(i,j+1,n)-h(i,j-1,n))^2) +
ro*sqrt(12*dt)*R(i,j,n);

end

h=hn;

end

end

end

```

Para analisar o processo de crescimento da interface, procedeu-se como no caso 1D: manteve-se dois parâmetros fixos e um variando. Os resultados são apresentados nas próximas seções.

3.3.2.1 Variando o Parâmetro Relacionado a Tensão Superficial (ν)

Para as próximas simulações foram escolhidos os seguintes parâmetros: $L = 25 \times 25$, t variando entre 0 e 1 com $\Delta t = 0,001$, $\Delta x = \Delta y = 1$, $\lambda = 3$, $\sigma = 0,1$ e ν variando entre 5 e -1 .

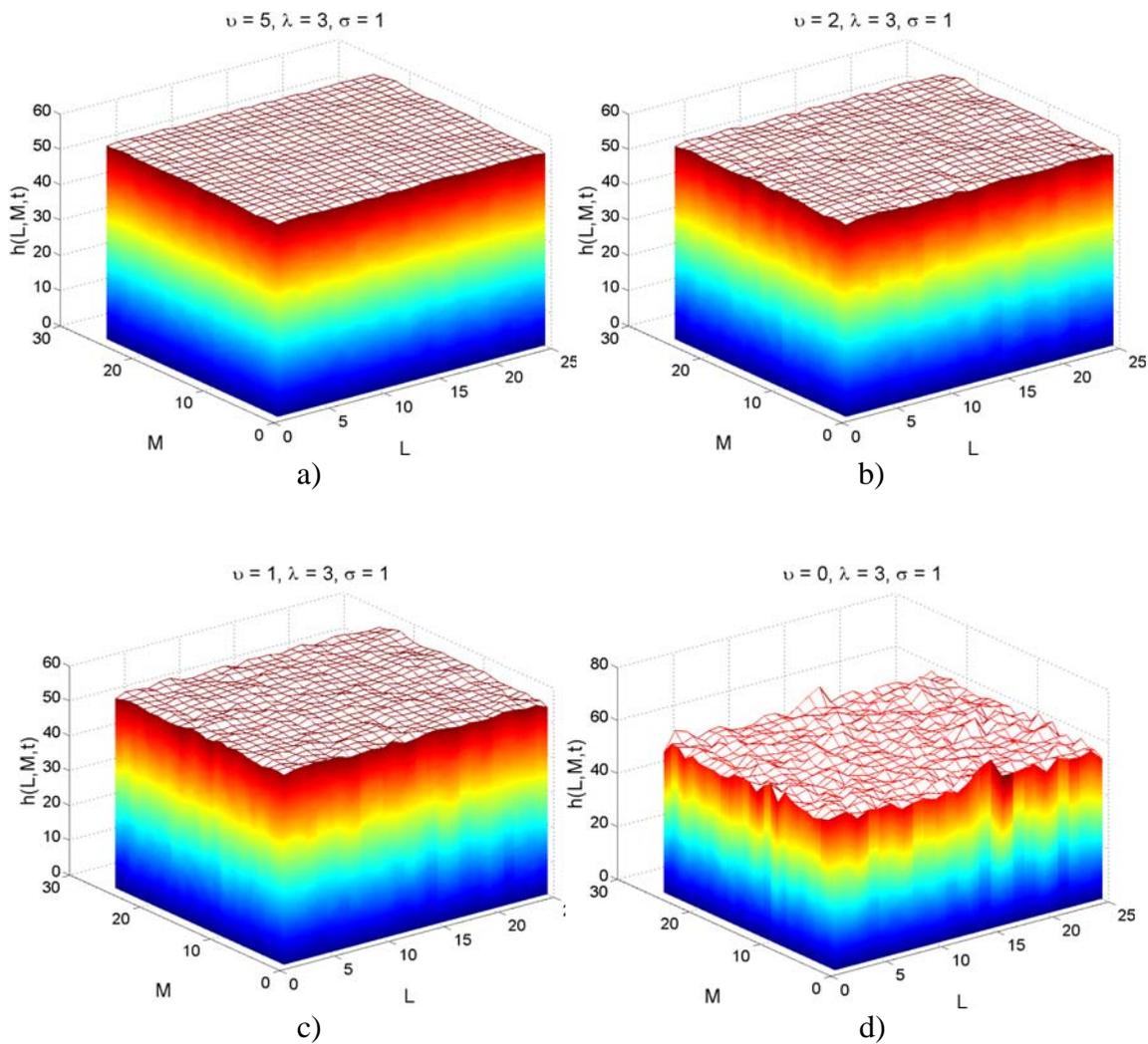


FIGURA 3.21 – Evolução do perfil de crescimento da superfície em 2D variando valor do parâmetro relacionado à tensão superficial: a) $\nu = 5$; b) $\nu = 2$; c) $\nu = 1$; d) $\nu = 0$; e) $\nu = -0,1$; f) $\nu = -0,2$; e g) $\nu = -0,3$ (continua).

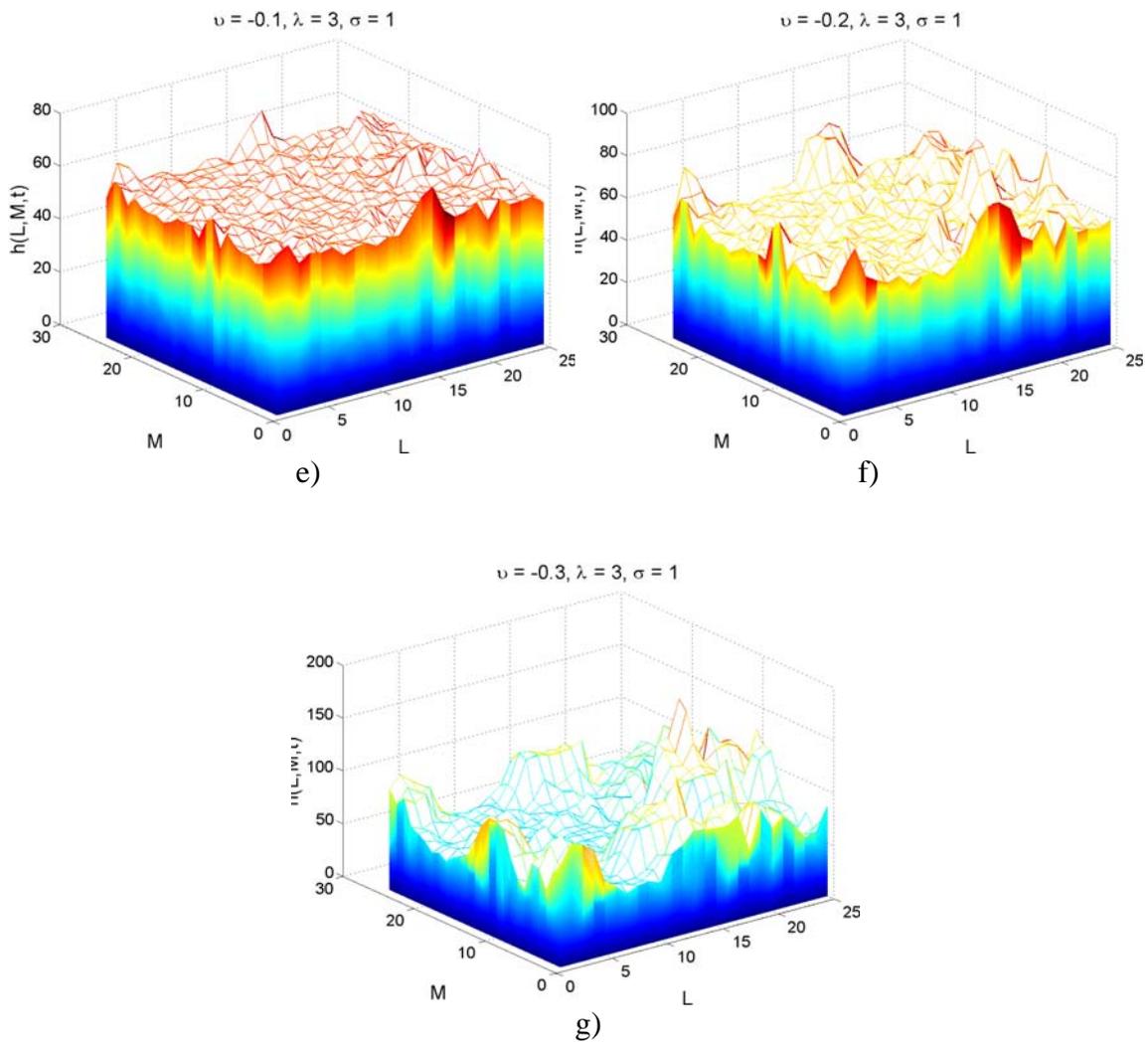


FIGURA 3.21 – Conclusão.

Para $\nu < -0,3$, o sistema se torna instável por isso os resultados para esses outros valores foram ignorados. É possível notar o mesmo comportamento encontrado para os casos 1D: quanto menor o valor de ν , mais rugosa é a superfície resultante. Quando ν é negativo o crescimento atinge valores maiores para a altura da amplitude e além disso apresenta maior variabilidade estrutural implicando num padrão menos homogêneo. Esse fenômeno sugere que equação de KPZ fornece resultados robustos em relação à dimensionalidade espacial do sistema. Essa característica destaca a importância da representação física que é inerente ao modelo KPZ.

Expoente de Crescimento (KPZ 2D caso ν)

O valor do expoente de crescimento altera-se também com a variação do valor de ν : quanto menor este valor, maior o valor do expoente de crescimento. Este resultado é esperado, observando-se a morfologia das superfícies resultantes da simulação, pois além de serem tornarem mais rugosas, o crescimento alcança escalas cada vez maiores tornando a superfície mais alta.

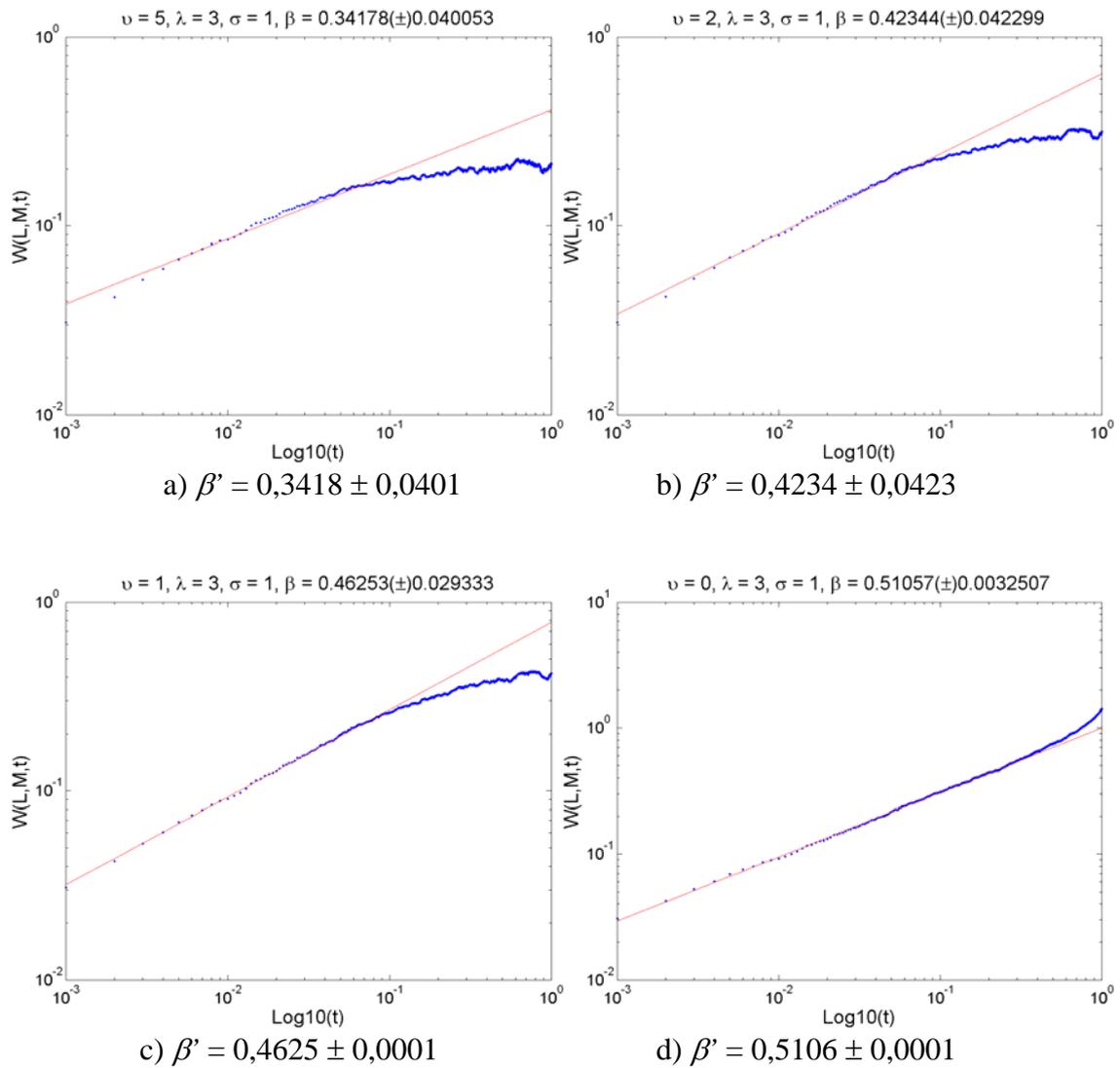


FIGURA 3.22 – Evolução da rugosidade da superfície ao longo do tempo: a) $\nu = 5$; b) $\nu = 2$; c) $\nu = 1$; d) $\nu = 0$; e) $\nu = -0,1$; f) $\nu = -0,2$; e g) $\nu = -0,3$ (continua).

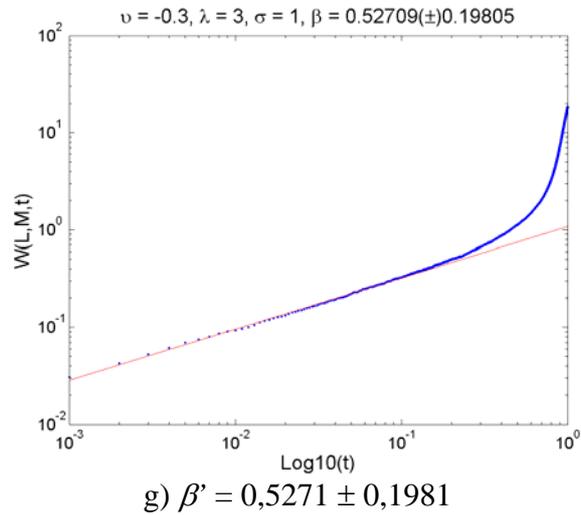
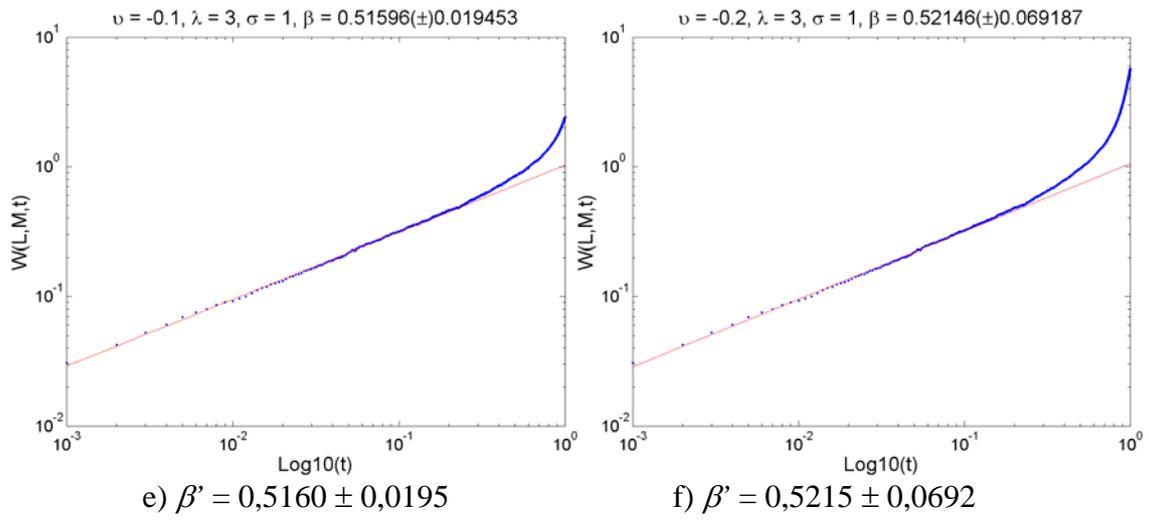


FIGURA 3.22 – Conclusão.

3.3.2.2 Variando o Parâmetro Relacionado ao Crescimento Lateral (λ)

Para o próximo conjunto de simulações foram escolhidos os seguintes parâmetros: $L = 25 \times 25$, t variando entre 0 e 1 com $\Delta t = 0,001$, $\Delta x = \Delta y = 1$, $\nu = 1$, $\sigma = 0,1$ e λ variando entre 5 e -1 .

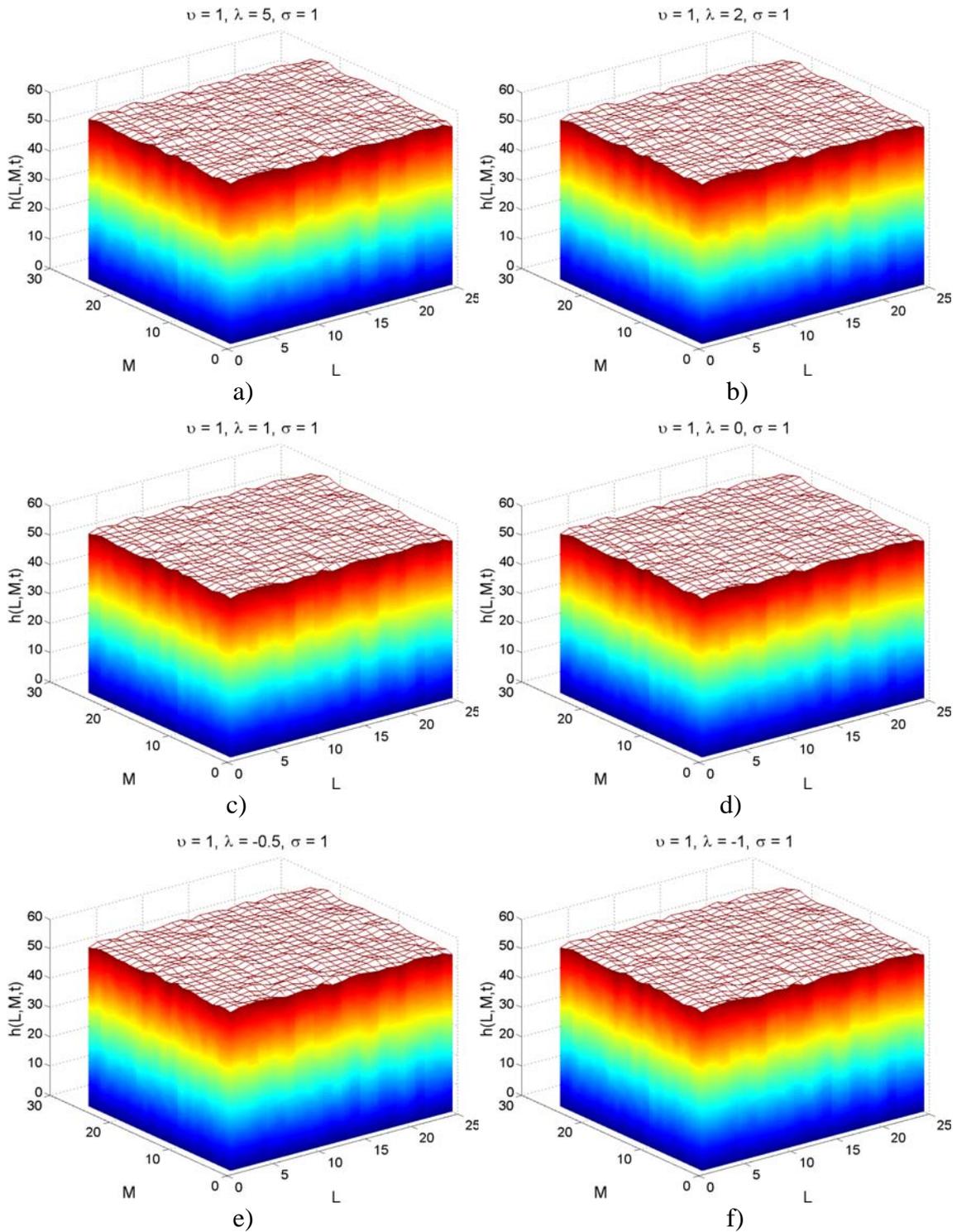


FIGURA 3.23 – Evolução do perfil de crescimento da superfície em 2D variando valor do parâmetro relacionado à tensão superficial. a) $\lambda = 5$; b) $\lambda = 2$; c) $\lambda = 1$; d) $\lambda = 0$; e) $\lambda = -0,5$; e f) $\lambda = -1$.

É possível notar que para esses valores de parâmetros escolhidos, a variação de λ não traz alterações significativas ao padrão da superfície resultante.

Expoente de Crescimento (KPZ 2D caso λ)

Observando a morfologia das estruturas resultantes e a altura de cada superfície, espera-se que os expoentes de crescimento apresentem valores parecidos. Como pode ser verificado na Figura 3.24, os valores dos expoentes de crescimento são meta-estáveis oscilando em torno de 0,46.

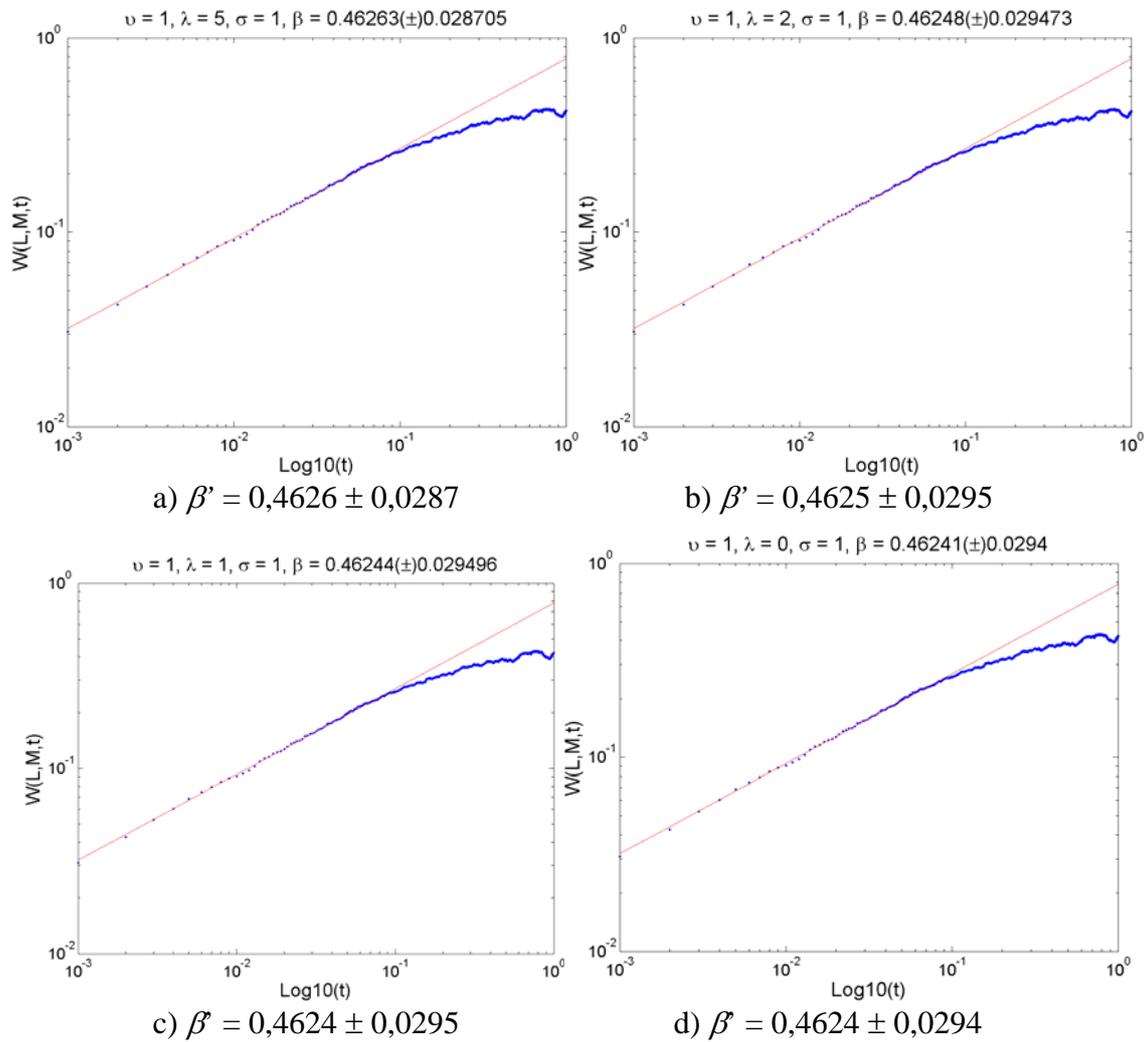


FIGURA 3.24 – Evolução da rugosidade da superfície ao longo do tempo: a) $\lambda = 5$; b) $\lambda = 2$; c) $\lambda = 1$; d) $\lambda = 0$; e) $\lambda = -0,5$; e f) $\lambda = -1$ (continua).

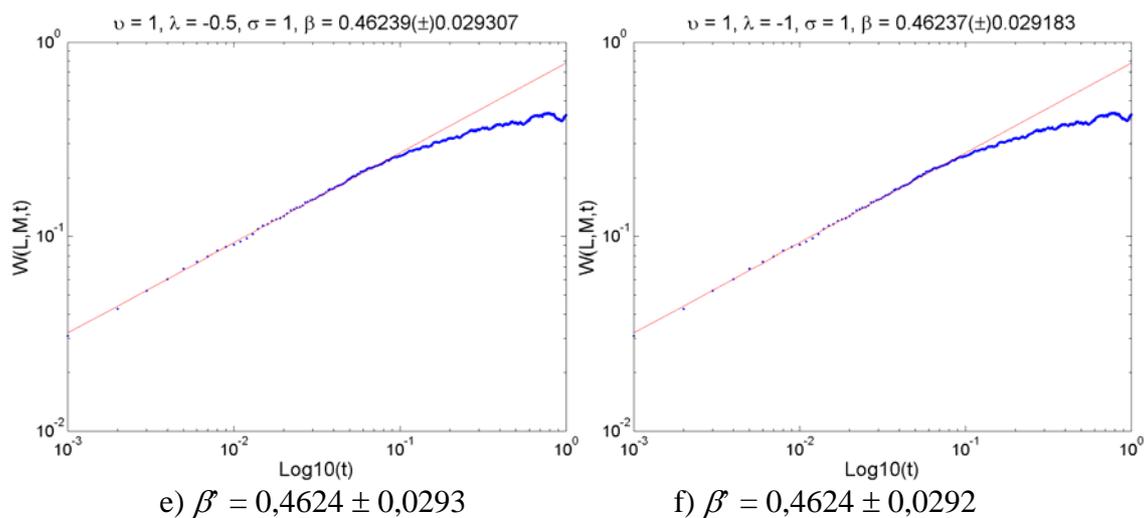


FIGURA 3.24 – Conclusão.

3.3.2.3 Variando o Parâmetro Relacionado ao Ruído (σ)

Para o próximo conjunto de simulações, foram escolhidos os seguintes parâmetros: $L = 25 \times 25$, t variando entre 0 e 1 com $dt = 0,001$, $dx = 1$, $\nu = 1$, $\lambda = 3$ e σ variando entre 5 e -1 . A geração dos números aleatórios também foi padronizada através da semente de geração.

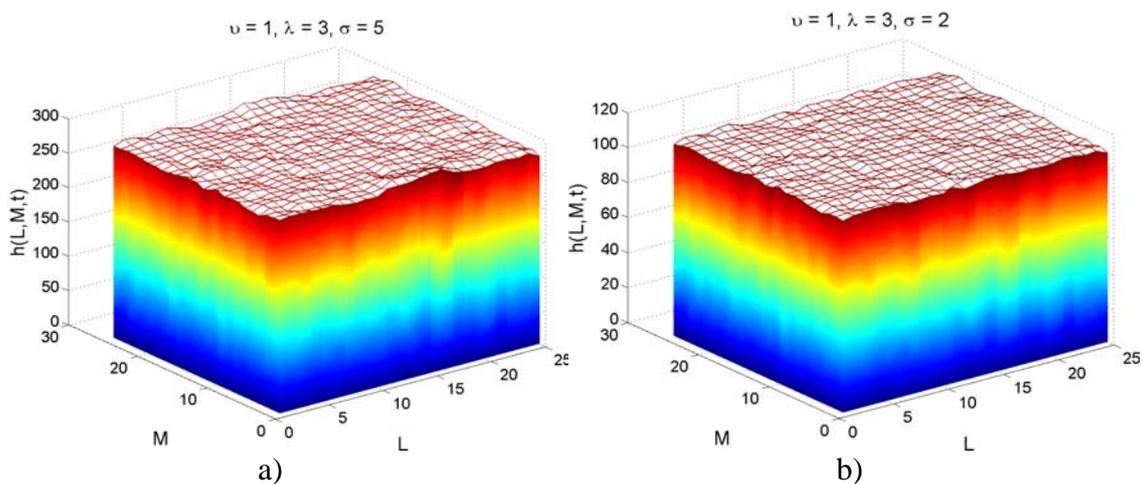


FIGURA 3.25 – Evolução do perfil de crescimento da superfície em 2D variando o valor do parâmetro relacionado ao ruído: a) $\sigma = 5$; b) $\sigma = 2$; c) $\sigma = 1$; d) $\sigma = 0$; e) $\sigma = -0,5$; e f) $\sigma = -1$ (continua).

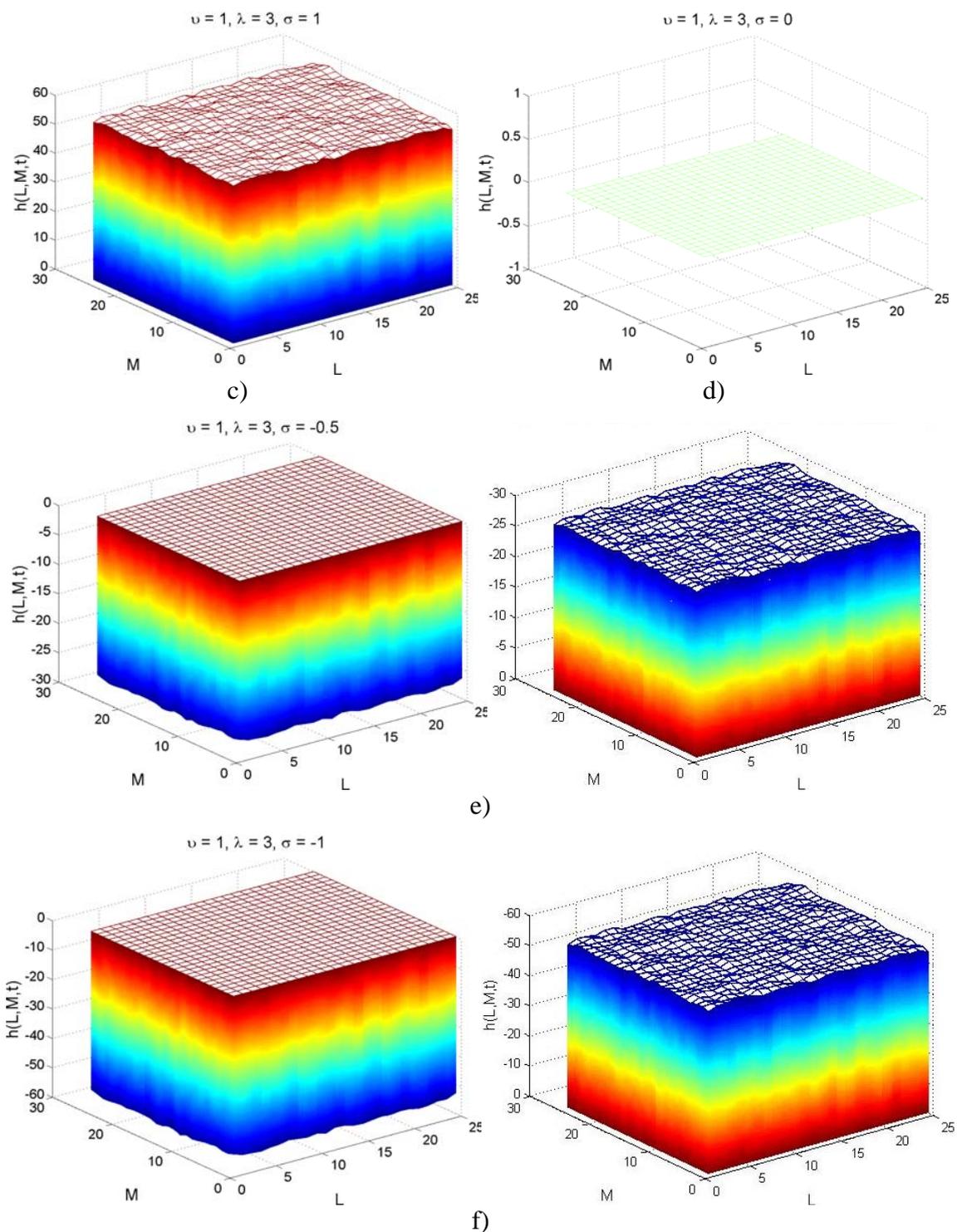


FIGURA 3.25 – Conclusão.

Como no caso 1D, quanto menor o valor de σ , menor é a escala de crescimento da estrutura, ou seja, a altura da superfície. Quando $\sigma = 0$, não há influência do ruído e por isso não há o crescimento, e quando $\sigma < 0$, o crescimento atinge escalas de valores

negativos, mas mantêm as mesmas características físicas da superfície observadas quando $\sigma > 0$.

Expoente de Crescimento (KPZ 2D caso σ)

Como no caso 1D, é possível notar que o valor do expoente de crescimento diminui conforme diminui o valor de σ escolhido, mantendo esse comportamento também no caso de $\sigma < 0$.

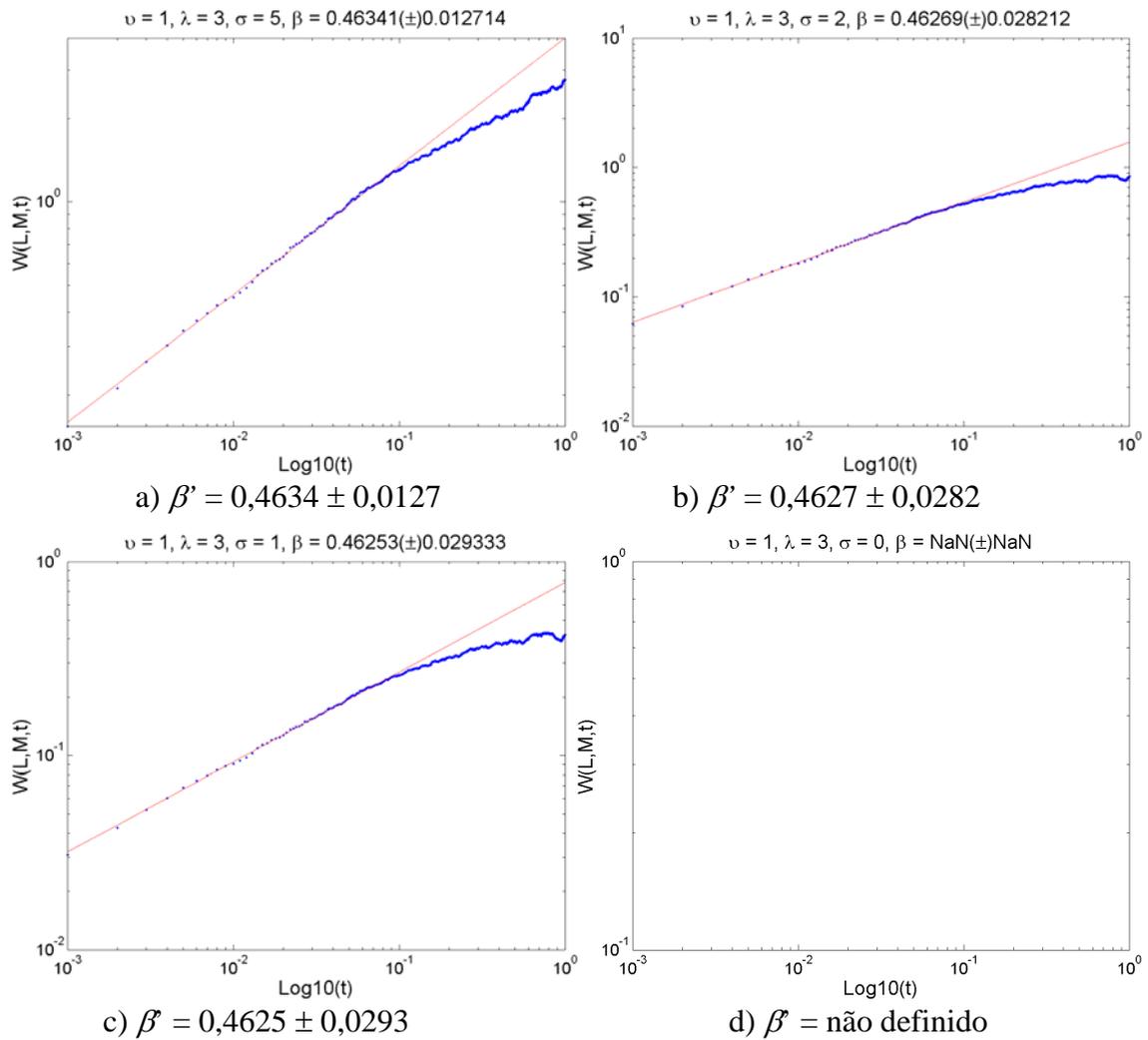


FIGURA 3.26 – Evolução da rugosidade da superfície ao longo do tempo: a) $\sigma = 5$; b) $\sigma = 2$; c) $\sigma = 1$; d) $\sigma = 0$; e) $\sigma = -0,5$; e f) $\sigma = -1$ (continua).

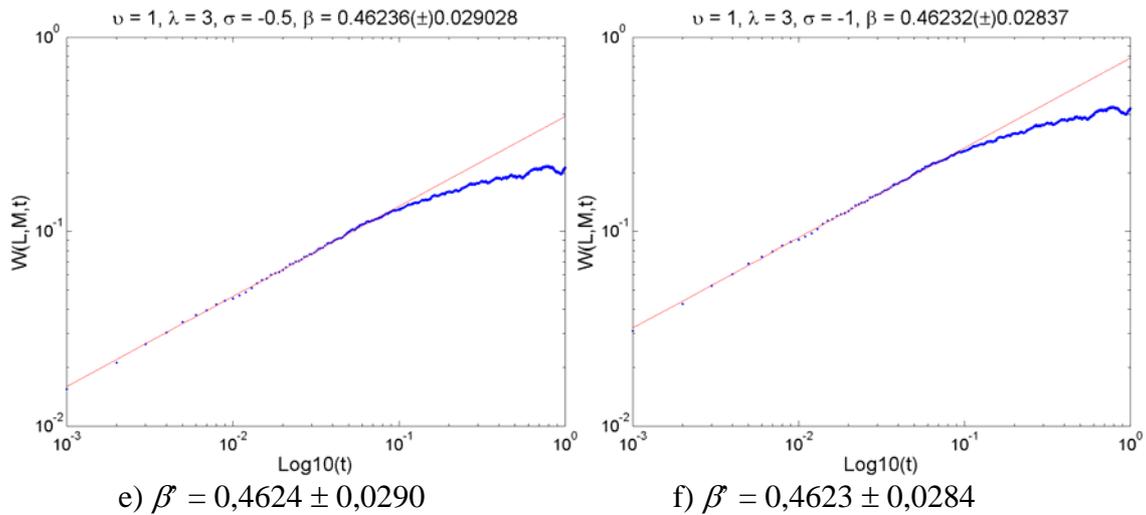


FIGURA 3.26 – Conclusão.

3.4 Considerações Sobre o Modelo KPZ

Os valores para os parâmetros utilizados na simulação foram escolhidos consultando referências bibliográficas sobre simulação numérica de equações de formação (Moser, Kertész e Dietrich, 1991; Chakrabarti e Toral, 1989). Portanto, a faixa de valores escolhidos para a variação dos parâmetros da equação de KPZ pertence ao conjunto de valores usualmente utilizados na literatura. Os resultados sobre os expoentes críticos apresentados não coincidem com a faixa de valores apresentados na Tabela 3.1. Isso acontece, pois na maioria dos trabalhos as décadas temporais alcançadas nas simulações são maiores que as utilizadas neste trabalho, limitadas pela configuração computacional utilizada.

Para 21 variações no valor do parâmetro λ , considerando matrizes de tamanho 25x25, o tempo gasto de simulação, em média, para cada variação é da ordem de 5000 segundos, ou seja, 1h e 23 min. Assim para 21 variações tem-se um gasto de aproximadamente 29 horas. Assim, supondo que o tempo computacional gasto para cada simulação mantenha esta média e seja linear, dobrando a escala temporal (ou seja, aumentando o número de décadas temporais) é possível que seja gasto em torno de 10020 segundos para cada simulação utilizando um único valor do parâmetro λ . Dessa forma, somando todas as possíveis variações tem-se um valor total de aproximadamente 58 horas (2 e 1/2 dias) de simulação, o que é computacionalmente caro, principalmente do ponto de vista de rotina

experimental. Isto é, para realizações de variações da simulação em massa. É interessante destacar que esse cálculo foi feito a partir dos resultados obtidos através da seguinte configuração: sistema operacional Linux, ambiente Matlab 6.5, processador Pentium 4 2.4 GHZ, 1 Gb de RAM e HD de 80 Gb, que representa uma versão melhorada em relação a configuração mencionada no início do capítulo. A Figura 3.27 mostra o custo computacional para a simulação do modelo KPZ 2D.

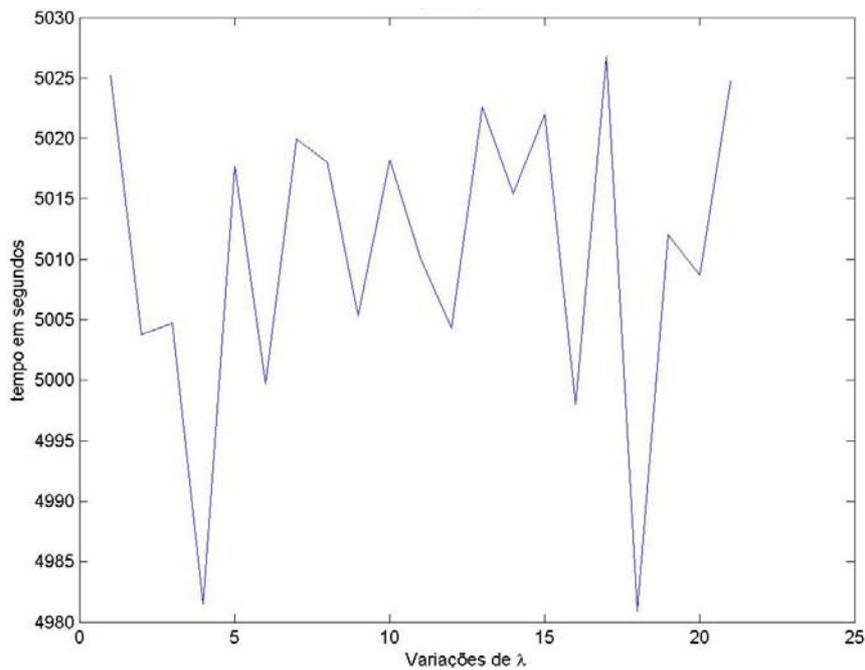


FIGURA 3.27 – Custo computacional para a simulação de KPZ 2D.

Uma outra alternativa seria tomar valores de Δt maiores e aumentar o intervalo de t , para que com os recursos disponíveis seja possível atingir as décadas temporais necessárias. Para este caso, a instabilidade do método numérico deverá ser analisada visto que para valores de Δt maiores as regiões de instabilidade podem ser atingidas.

Para melhorar esses resultados é interessante o estudo de outros valores para os parâmetros da equação e escolha cuidadosa da grade do sistema (principalmente Δt). A performance dos algoritmos também pode ser melhorada utilizando conceitos de processamento de alto desempenho. Além disso, é necessário o estudo de métodos implícitos para a discretização da equação de KPZ para evitar o aparecimento das regiões de instabilidade.

No próximo capítulo, discute-se o desempenho dos modelos a partir da análise de padrões gradientes e classes de universalidade introduzidas neste capítulo.

CAPÍTULO 4

ESTUDO DOS MODELOS A PARTIR DA ANÁLISE DE PADRÕES GRADIENTES E CLASSES DE UNIVERSALIDADE

Como introduzido no Capítulo 1, a Análise de Padrões Gradientes (GPA) é um método importante e eficiente na investigação da morfologia de materiais porosos. Apresenta-se neste capítulo os resultados da aplicação da Análise de Padrões Gradientes, para caracterização de padrões estruturais de superfícies rugosas simuladas e observadas. A metodologia básica consiste no cálculo do primeiro momento gradiente, g_1^a , que nos dá a medida de quebras de simetria do campo gradiente de uma matriz. A aplicação foi feita nos modelos KPZ 2D e DB 2D, considerando a evolução temporal do crescimento da interface e nas amostras. O tamanho das superfícies geradas pelo modelo é $L = 25 \times 25$. Não foram geradas matrizes de tamanho maior devido ao custo computacional alto, como foi discutido no Capítulo anterior. Assim a comparação entre o modelo e as amostras será feita considerando submatrizes de tamanho 25×25 . Além dos valores das assimetrias obtidos através da técnica GPA, serão considerados os valores dos expoentes de crescimento para compor, junto com o primeiro momento gradiente e o grau de complexidade de assimetria, uma classe de universalidade mais geral que aquela comumente utilizada na literatura.

O Capítulo se encerra com um estudo preliminar de estruturas locais nas amostras reais, denominadas paredes assimétricas, apresentadas como sugestão de uma possível caracterização local de classes de universalidade.

4.1 Aplicação no Modelo DB 2D

Para a aplicação do GPA no modelo DB 2D, a partir do modelo introduzido no Capítulo 3, foram geradas várias estruturas (~ 50 simulações). Nesta seção discute-se, como exemplo, as medidas de assimetria para três casos representativos da modelagem proposta.

4.1.1 Caso 1

A Figura 4.1a apresenta a evolução e formação da superfície gerada por uma das simulações do modelo DB 2D. A Figura 4.1b apresenta a evolução da assimetria por superfície gerada. A média dos valores encontrados para a assimetria deste caso é $g_I^a = 1,9488 \pm 0,0078$. O valor de g_I^a para a última superfície gerada pelo modelo, ou seja, em $t = 1000$, é igual a $g_I^a = 1,9573$.

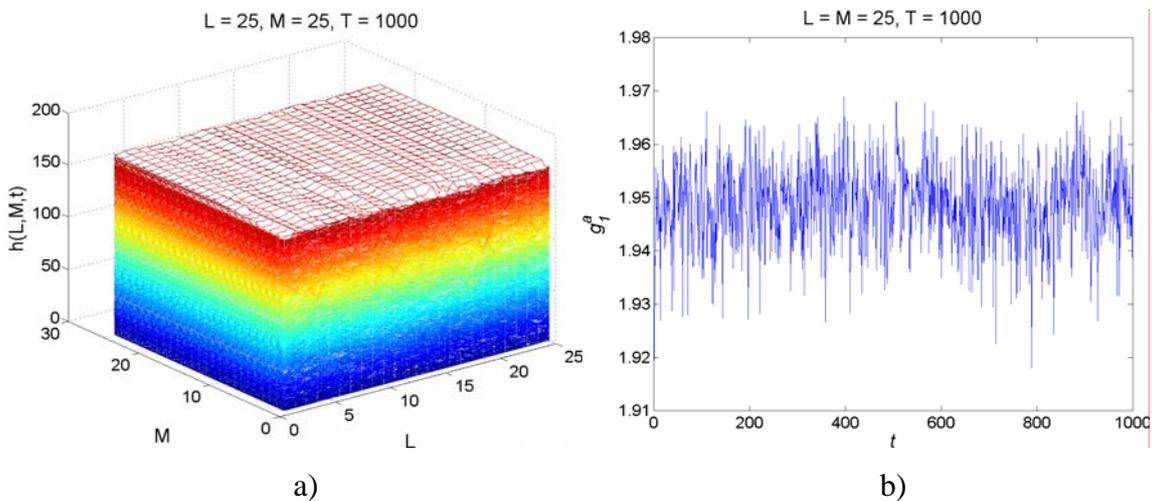


FIGURA 4.1 – Formação da superfície e g_I^a versus t para o primeiro caso da DB 2D onde, em $t=1000$, $g_I^a = 1,9573$.

Na Figura 4.2. nota-se que a variabilidade do primeiro momento gradiente segue uma lei de potência do tipo $\frac{1}{f^\gamma}$ evidenciando que o processo de formação de estruturas irregulares (assimétricas) possui caráter estocástico. Considerando todos os espectros de assimetria para todos os próximos casos que serão apresentados tanto para a DB como para a KPZ, encontra-se o mesmo caráter estocástico com leis de potência definidas no intervalo $0 \leq \gamma < 0.40$ (Apêndice C).

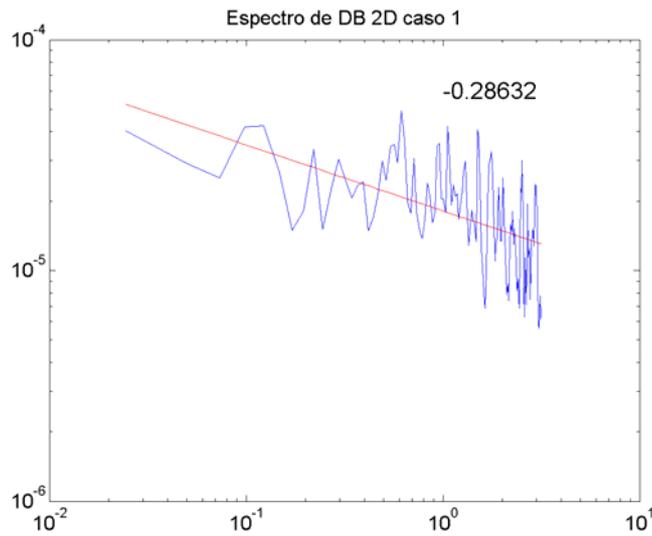


FIGURA 4.2 – Espectro de assimetria para primeiro caso de simulação da DB2D.

4.1.2 Caso 2

A Figura 4.3a apresenta a evolução e formação da superfície gerada por outra das simulações do modelo DB 2D. A Figura 4.3b apresenta a evolução da assimetria por superfície gerada. A média dos valores encontrados para a assimetria deste caso é $g_I^a = 1,9491 \pm 0,0077$. O valor de g_I^a para a última superfície gerada pelo modelo, ou seja, em $t = 1000$, é igual a $g_I^a = 1,9481$.

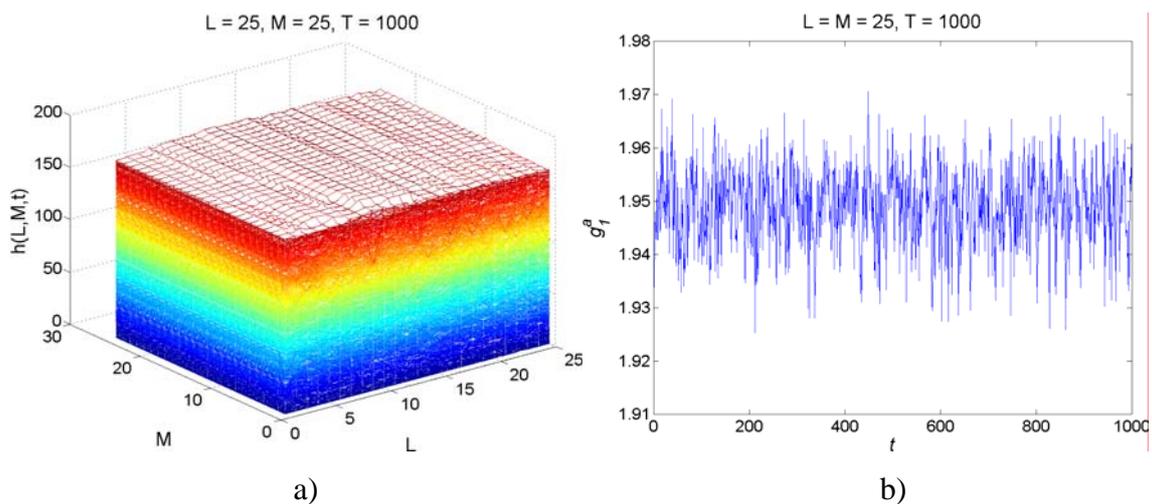


FIGURA 4.3 – Formação da superfície e g_I^a versus t para o primeiro caso da DB 2D onde, em $t=1000$, $g_I^a = 1,9481$.

4.1.3 Caso 3

A Figura 4.4a apresenta a evolução e formação da superfície gerada por uma outra simulação do modelo DB 2D. A Figura 4.4b apresenta a evolução da assimetria por superfície gerada. A média dos valores encontrados para a assimetria deste caso é $g_I^a = 1,9490 \pm 0,0078$. O valor de g_I^a para a última superfície gerada pelo modelo, ou seja, em $t = 1000$, é igual a $g_I^a = 1.9399$.

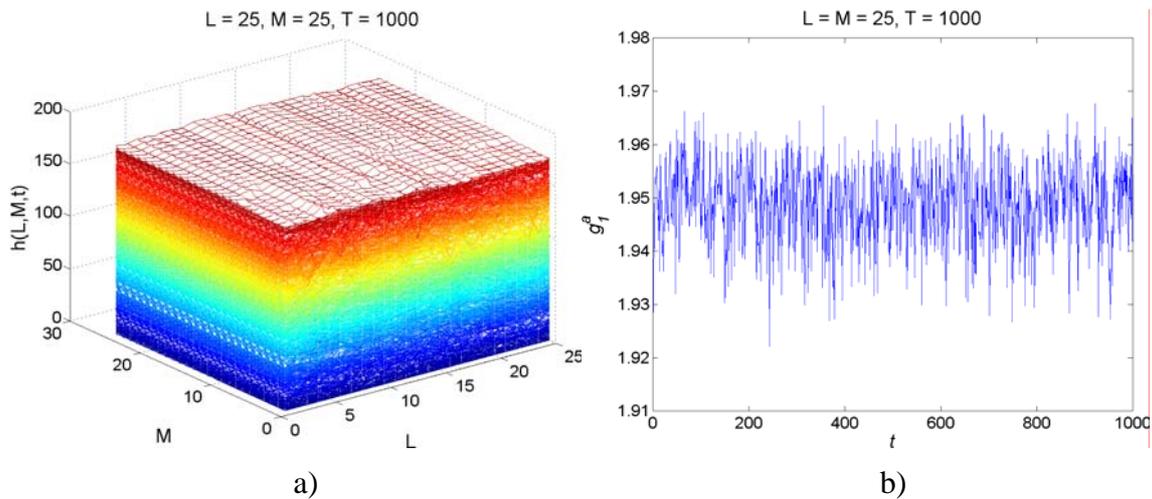


FIGURA 4.4 – Formação da superfície e g_I^a versus t para o primeiro caso da DB 2D onde, em $t=1000$, $g_I^a = 1.9399$.

4.2 Aplicação no Modelo KPZ 2D

4.2.1 Variando o Parâmetro Relacionado à Tensão Superficial (ν)

Com esses resultados é possível observar que o nível de fragmentação assimétrica, dado pelo valor de g_I^a tende a diminuir quando $5 \leq \nu \leq 1$ (Figura 4.4a,b,c), mas aumenta quando $0 \leq \nu \leq -1$ (Figura 4.5e,f,g), sendo um resultado esperado visto o comportamento da estrutura e os expoentes de crescimento. Para o caso $\nu < -0,4$, como visto no Capítulo 3, há instabilidade numérica possivelmente devido ao método numérico utilizado. Também é possível concluir que ν influencia nas assimetrias da estrutura quando este tem um valor negativo, $\nu < -0,4$. Também neste caso, os valores de g_I^a tendem a permanecer no intervalo de 1,970 a 1,975 após $t > 0,6$. Em cada figura

apresenta-se o valor encontrado de g_I^a para a superfície em $t = 1$ (última superfície gerada pelo modelo).

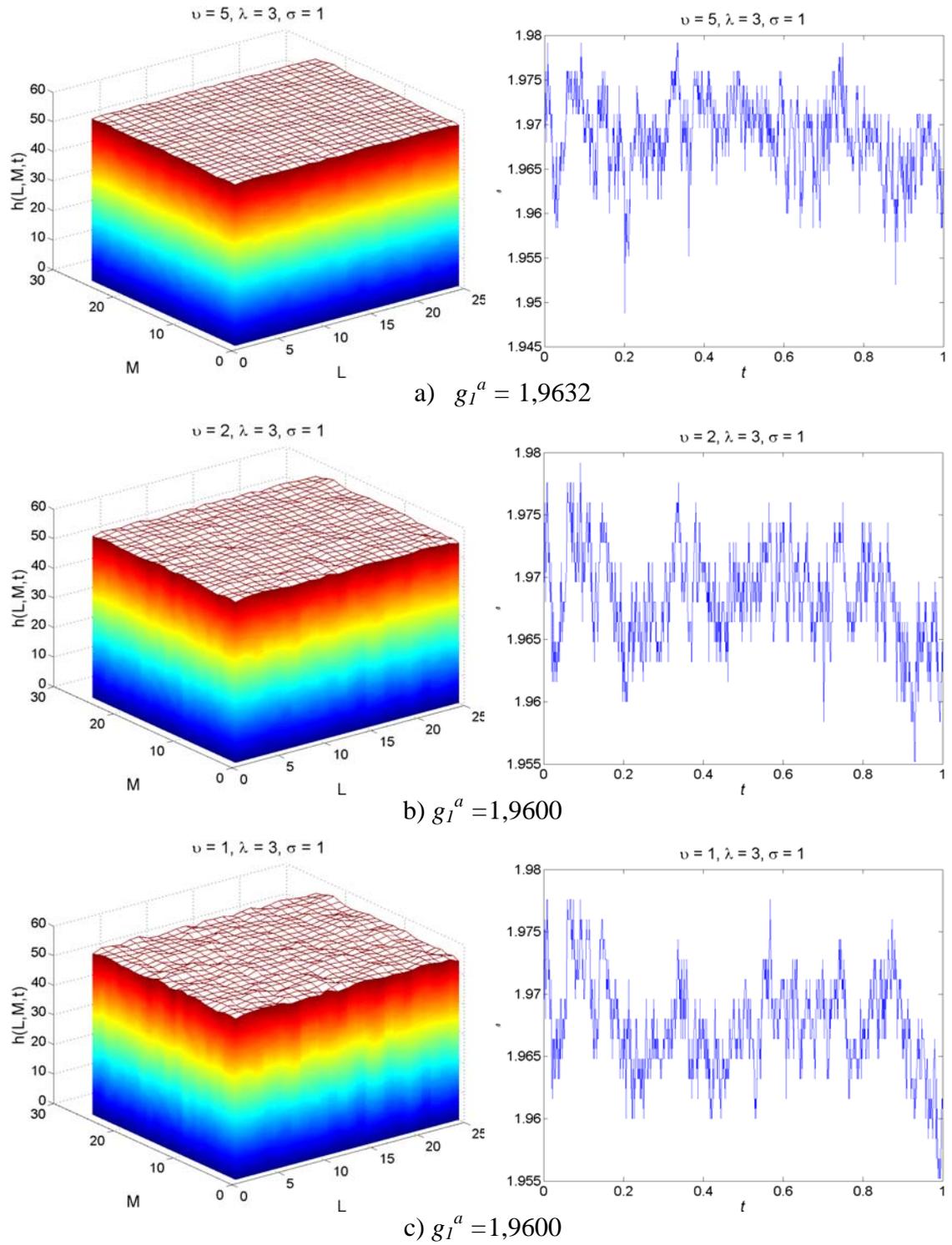
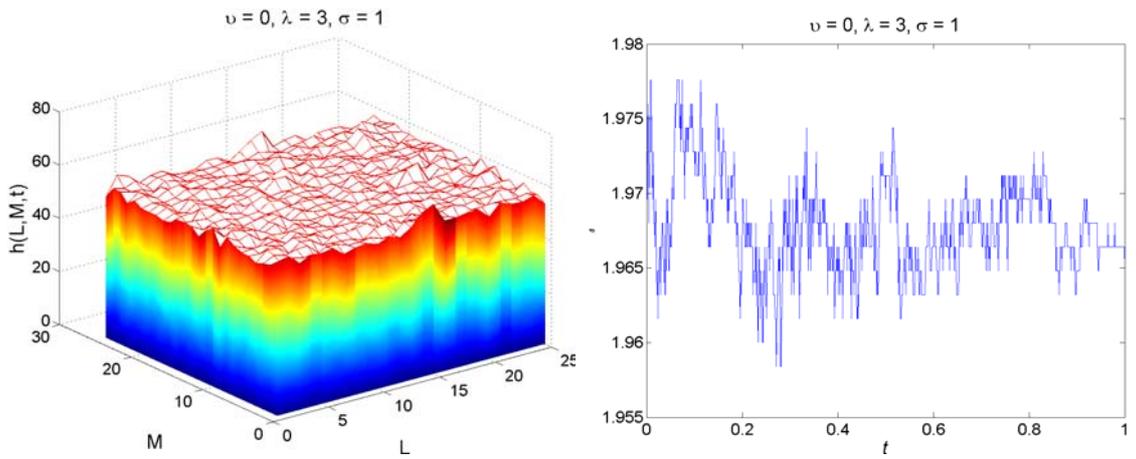
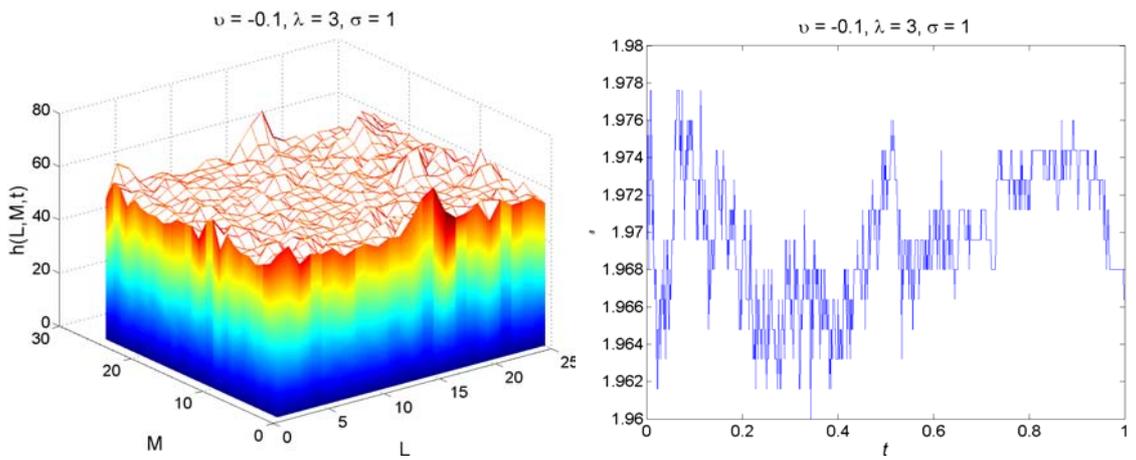


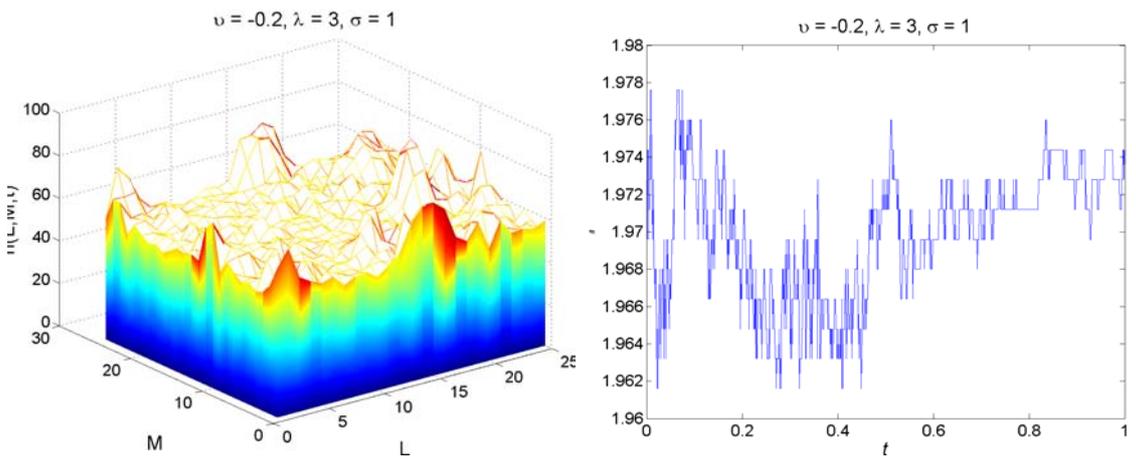
FIGURA 4.5 – Formação da superfície e g_I^a versus t para: a) $\nu = 5$; b) $\nu = 2$; c) $\nu = 1$; d) $\nu = 0$; e) $\nu = -0,1$; f) $\nu = -0,2$; e g) $\nu = -0,3$ (continua).



d) $g_I^a = 1,9664$

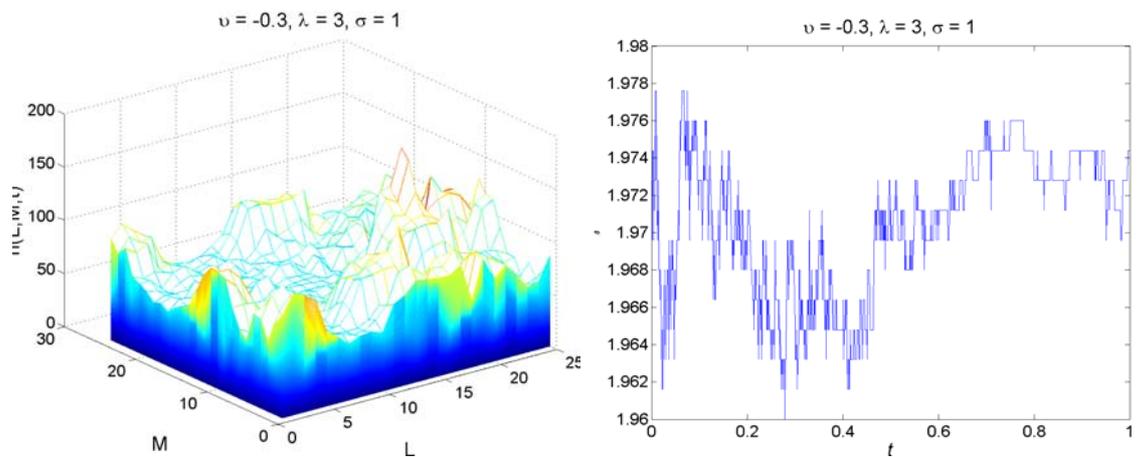


e) $g_I^a = 1,9664$



f) $g_I^a = 1,9744$

FIGURA 4.5 – Continuação (continua).



g) $g_1^a = 1,9744$

FIGURA 4.5 – Conclusão.

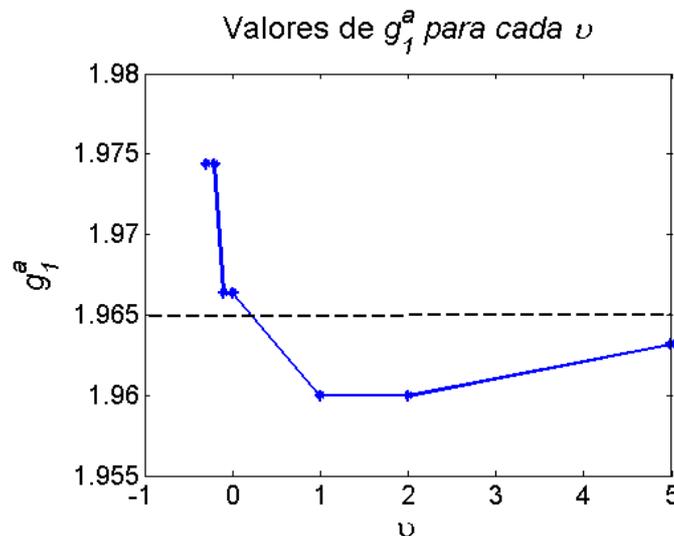


FIGURA 4.6 – Evolução do parâmetro de assimetria g_1^a para diferentes valores da tensão superficial ν .

Na Figura 4.6, considerando os valores de assimetria dado pelo primeiro momento gradiente, identifica-se à região de valores de tensão superficial capaz de gerar superfícies mais ricas em estruturas. Portanto, a faixa de interesse para o parâmetro constitutivo da tensão superficial situa-se no seguinte intervalo: $-0,3 \leq \nu \leq 0$.

Esse comportamento da superfície quando $\nu < 0$ indica possíveis formações de paredes¹⁸ e superfícies aparentemente mais rugosas possivelmente devido ao limite de

¹⁸ Essas estruturas são similares àquelas denominadas “mounds” ou “bumps” de acordo com Barabási e Stanley, 1995.

estabilidade numérica do método, ou seja, proximidade a uma região de instabilidade.

4.2.2 Variando o Parâmetro Relacionado ao Crescimento Lateral (λ)

Para este caso, os resultados mostram que não há grandes alterações no comportamento da estrutura e os valores de g_1^a encontrados tendem a diminuir oscilando entre 1,9550 e 1,9650. Deve-se destacar que quando $\lambda = 0$ tem-se a equação de Edwards-Wilkinson (EW), como pode ser verificado no Capítulo 1 e no Apêndice A. Na Figura 4.7 apresenta-se o valor encontrado de g_1^a para cada superfície em $t = 1$.

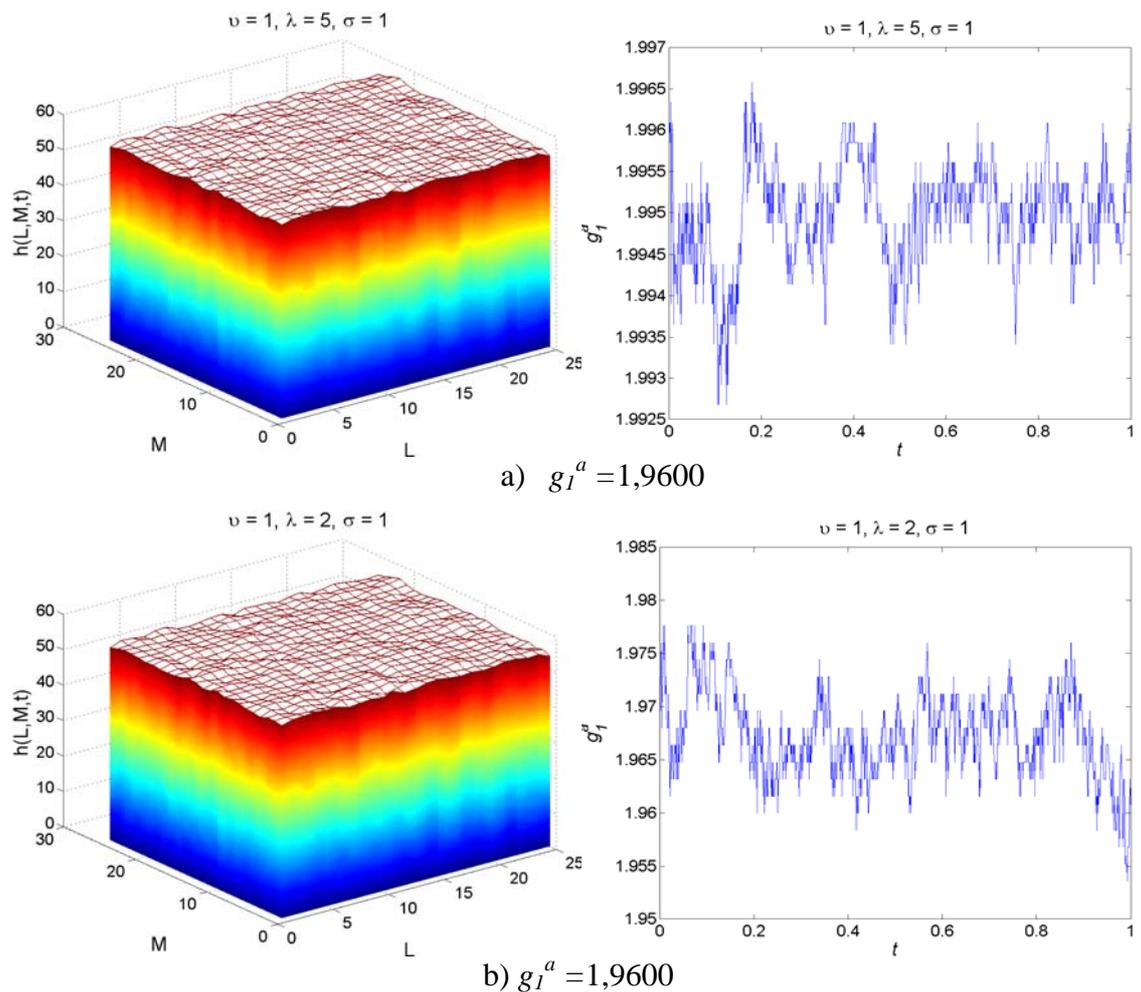


FIGURA 4.7 – Formação da superfície e t versus g_1^a para: a) $\lambda = 5$; b) $\lambda = 2$; c) $\lambda = 1$; d) $\lambda = 0$; e) $\lambda = -0,5$ (continua).

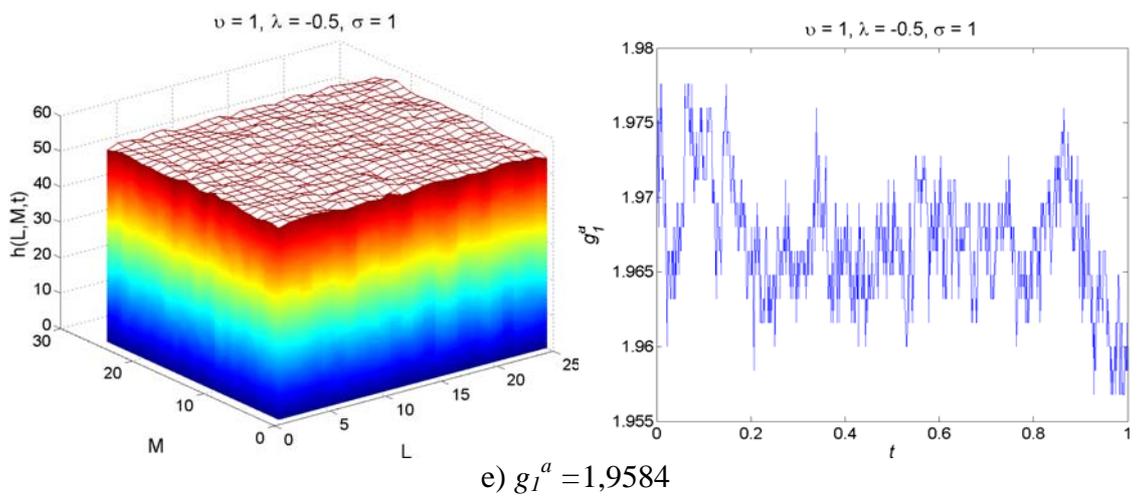
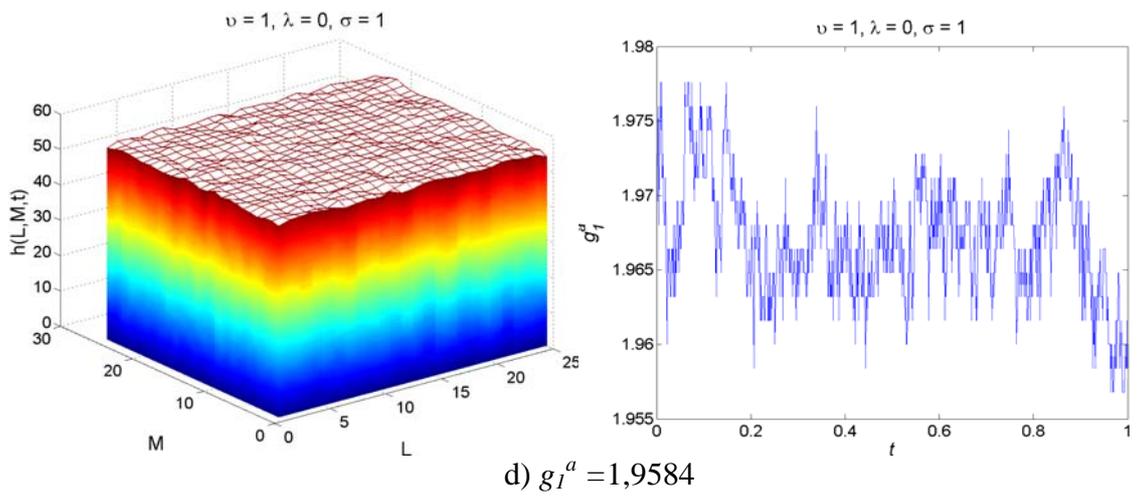
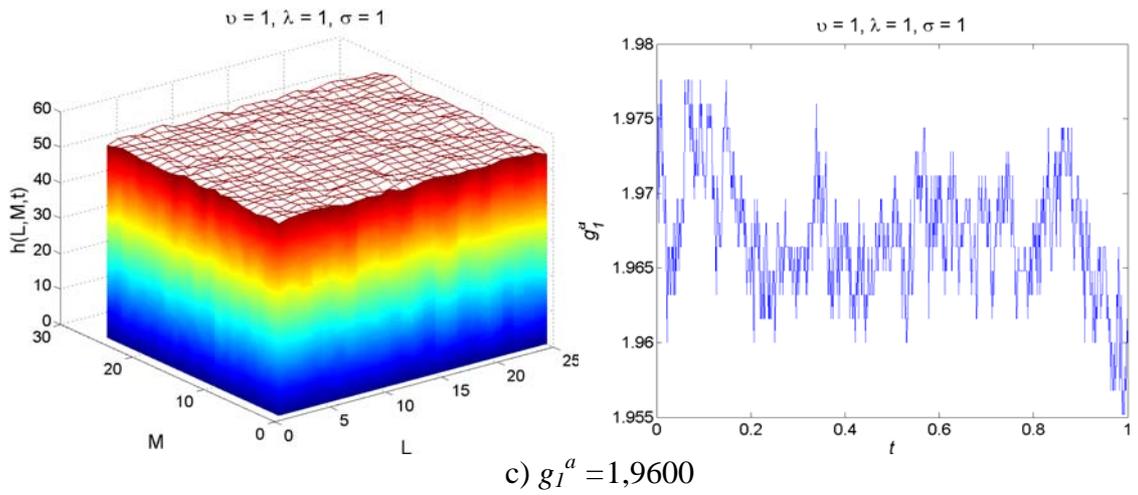


FIGURA 4.7 – Continuação (continua).

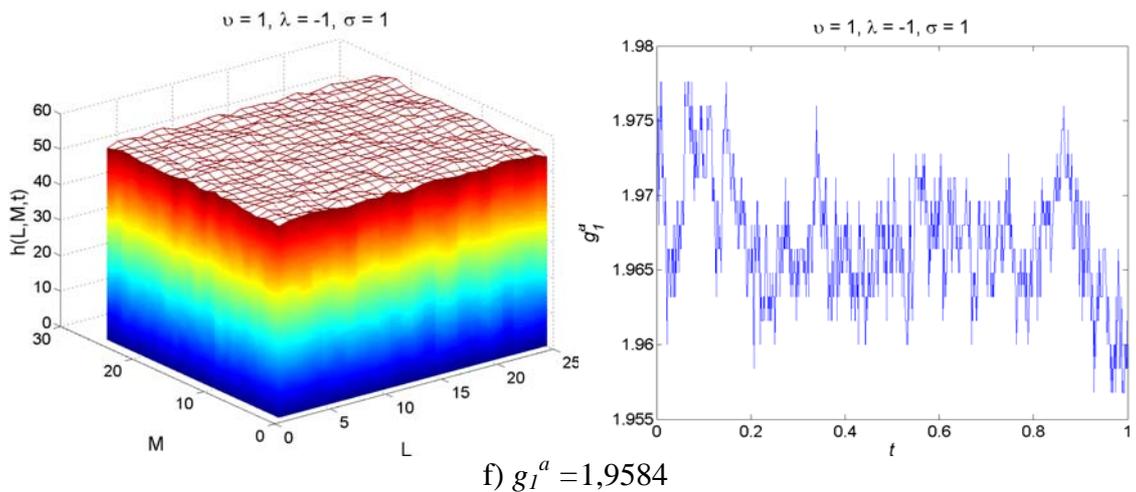


FIGURA 4.7 – Conclusão.

Essa diminuição no valor de g_1^a pode revelar uma suavização na superfície indicando que o termo linear, $\nu \frac{\partial^2 h}{\partial x^2}$, prevalece sobre o termo não linear, $\lambda \left(\frac{\partial h}{\partial x} \right)^2$, para esses valores de parâmetros escolhidos.

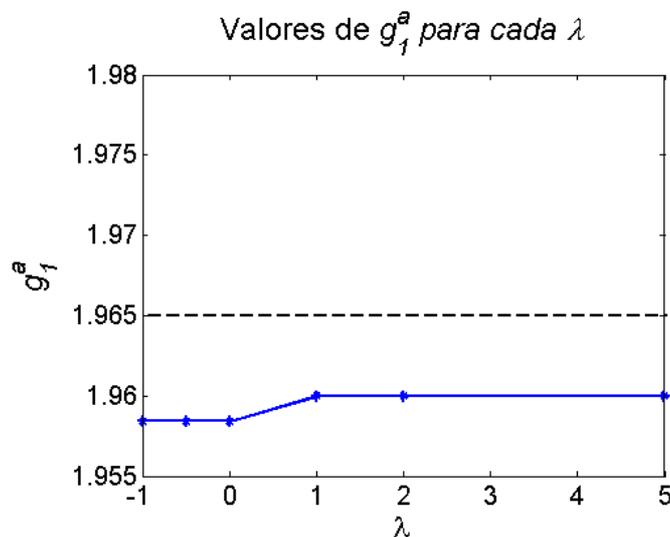


FIGURA 4.8 – Evolução do parâmetro de assimetria g_1^a para diferentes valores da tensão superficial λ .

Na Figura 4.8, considerando os valores de assimetria dado pelo primeiro momento gradiente, não identifica-se nenhuma região de valores de crescimento lateral que

influencie na quantidade de estruturas. Portanto, não houve faixa de interesse para o parâmetro constitutivo do crescimento lateral.

4.2.3 Variando o Parâmetro Relacionado ao Ruído (σ)

Quando analisou-se a evolução da estrutura para este caso no Capítulo 3, verificou-se que o expoente de crescimento tende a aumentar conforme aumenta-se o valor de σ , mas visualmente as características da superfície não sofrem grandes alterações quando $\sigma < 0$. Com a aplicação do GPA, é possível observar nos resultados dados pelos gráficos t versus g_I^a que o nível de fragmentação assimétrica tende a diminuir quando $\sigma > 0$ e aumentar quando $\sigma < 0$. As figuras apresentam o valor de g_I^a para a superfície em $t = 1$.

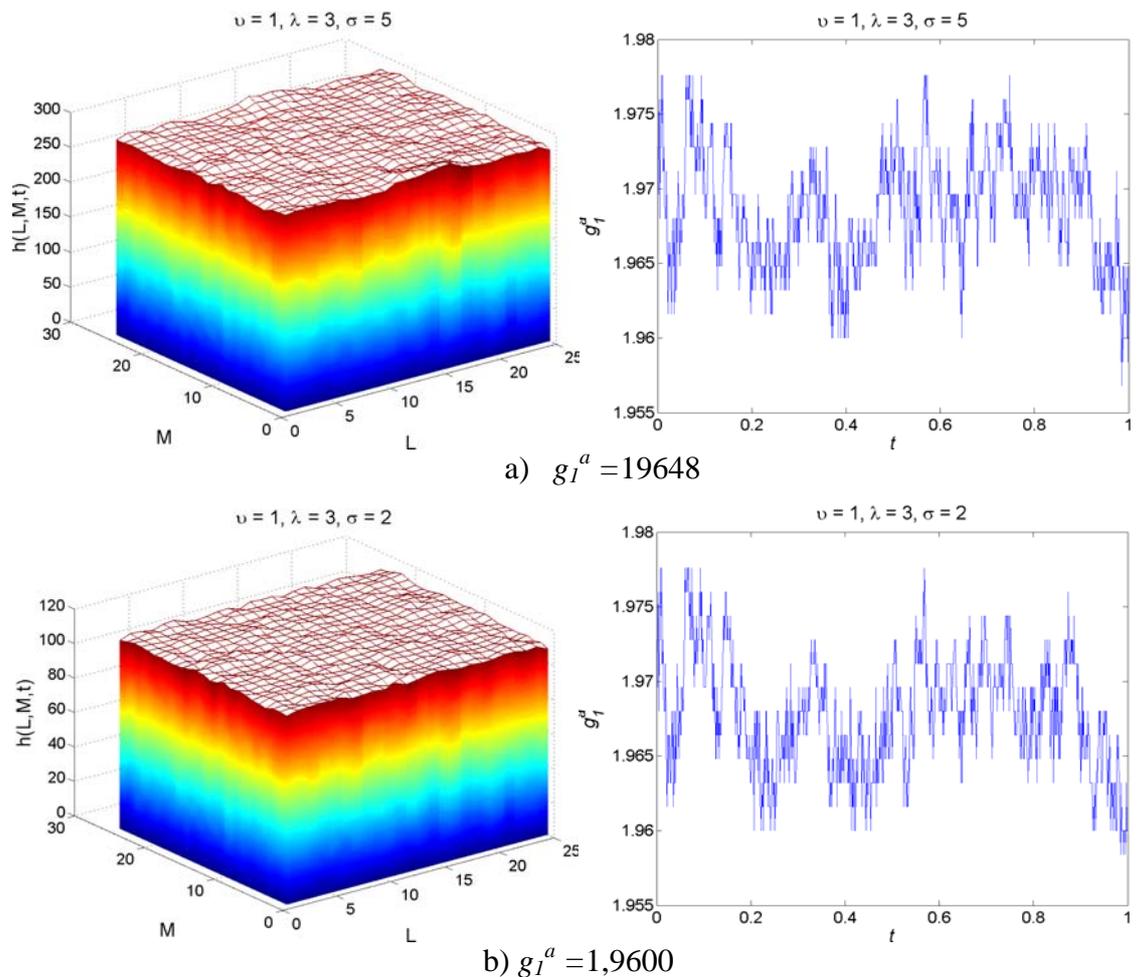
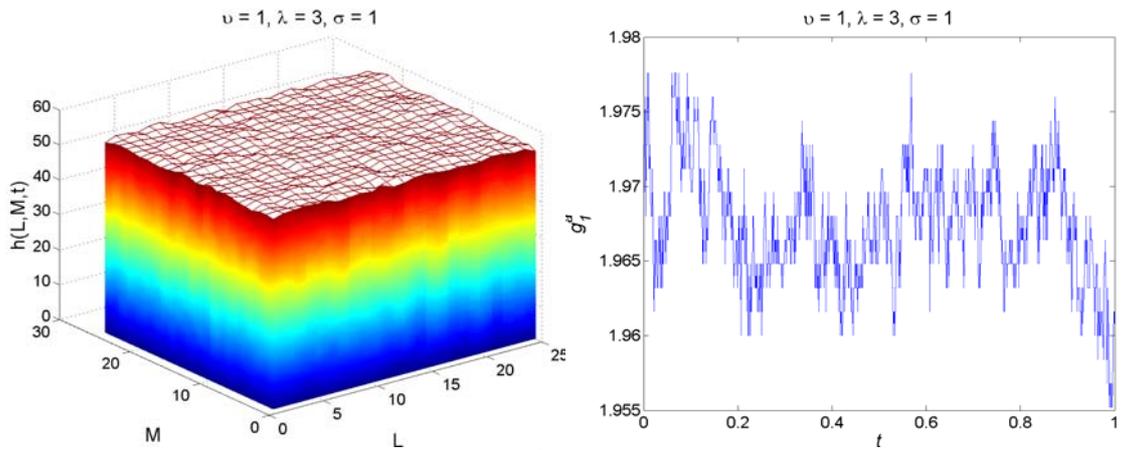
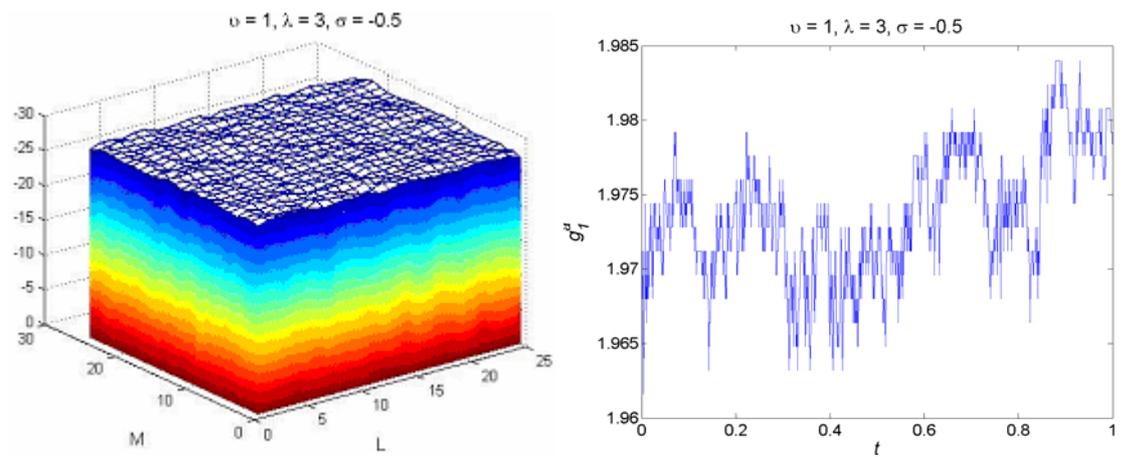


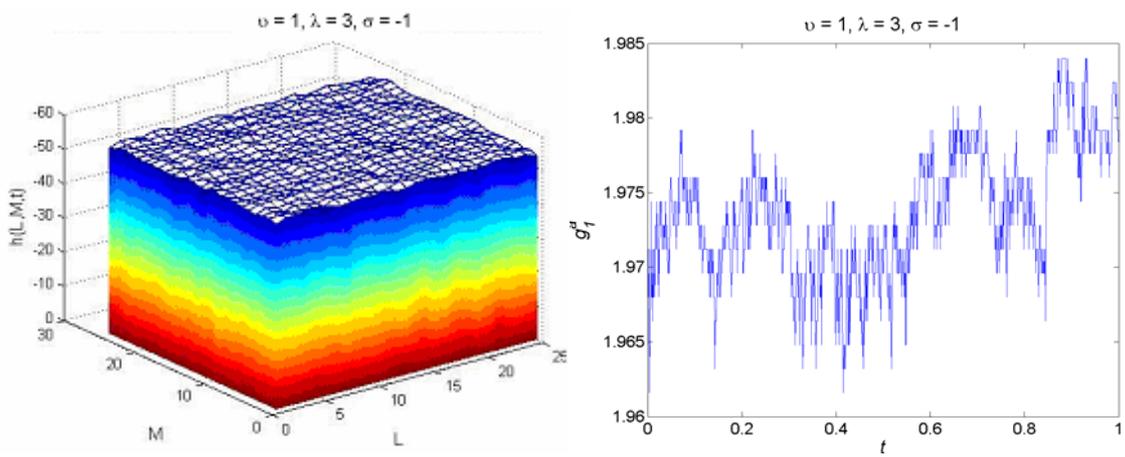
FIGURA 4.9 – Formação da superfície e t versus g_I^a para: a) $\sigma = 5$; b) $\sigma = 2$; c) $\sigma = 1$; d) $\sigma = -0,5$; e e) $\sigma = -1$ (continua).



c) $g_I^a = 1,9600$



d) $g_I^a = 1,9776$



e) $g_I^a = 1,9770$

FIGURA 4.9 – Conclusão.

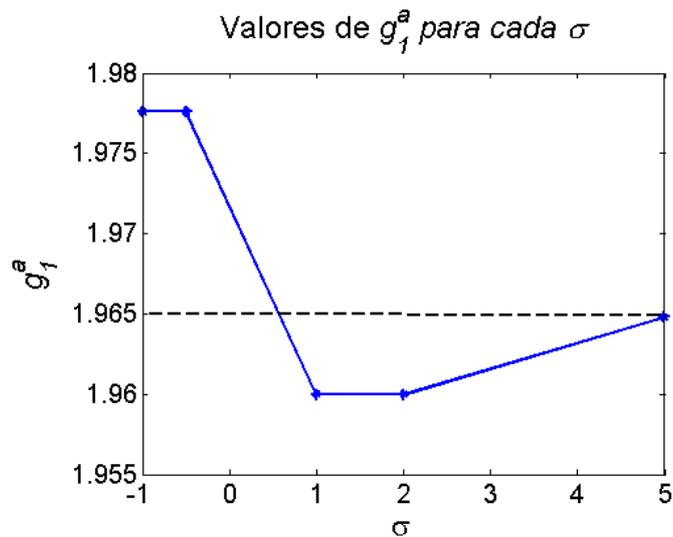


FIGURA 4.10 – Evolução do parâmetro de assimetria g_1^a para diferentes valores da tensão superficial σ .

Na Figura 4.10, considerando os valores de assimetria dado pelo primeiro momento gradiente, identifica-se à região de valores do termo de ruído capaz de gerar superfícies mais ricas em estruturas. Portanto, a faixa de interesse para o parâmetro constitutivo de ruído situa-se no seguinte intervalo: $-1 \leq \sigma \leq -0,5$.

4.3 Considerações Sobre os Valores de g_1^a Para os Modelos

A Tabela 4.1 apresenta os valores escolhidos para os parâmetros do modelo KPZ 2D e os valores de g_1^a para a última superfície gerada pelos modelos KPZ 2D e DB 2D. É possível notar que, em relação ao modelo DB 2D, os valores de g_1^a definem uma categoria de assimetrias pertencente ao intervalo $1,94 \leq g_1^a \leq 1,96$. Enquanto que em relação ao modelo KPZ, os valores de g_1^a definem uma categoria de assimetrias pertencente ao intervalo $1,96 \leq g_1^a \leq 1,98$.

TABELA 4.1 – Comparação dos valores de g_I^a .

| Modelo/Parâmetro Amostras | | g_I^a |
|--------------------------------------|--------|---------|
| DB 2D | Caso1 | 1,9573 |
| | Caso 2 | 1,9481 |
| | Caso 3 | 1,9399 |
| <i>Variando ν</i> | 5 | 1,9632 |
| | 2 | 1,9600 |
| | 1 | 1,9600 |
| | 0 | 1,9664 |
| | -0.1 | 1,9664 |
| | -0.2 | 1,9744 |
| | -0.3 | 1,9744 |
| <i>Variando λ</i> | 5 | 1,9600 |
| | 2 | 1,9600 |
| | 1 | 1,9600 |
| | 0 | 1,9584 |
| | -0.5 | 1,9584 |
| | -1 | 1,9584 |
| <i>Variando σ</i> | 5 | 1,9648 |
| | 2 | 1,9600 |
| | 1 | 1,9600 |
| | 0 | - |
| | -0.5 | 1,9776 |
| | -1 | 1,9776 |

4.4 Aplicação nas Amostras

Para aplicação do GPA nas amostras foi selecionada uma submatriz de tamanho igual a 25x25 em cada amostra, devido à geração de matrizes desse mesmo tamanho pelo modelo.

4.4.1 Silício Poroso

As Figuras 4.11, 4.12 e 4.13 apresentam a imagem e a representação tridimensional das submatrizes 25x25 das amostras de silício poroso. Além disso, tem-se também o valor de g_I^a para cada uma delas.

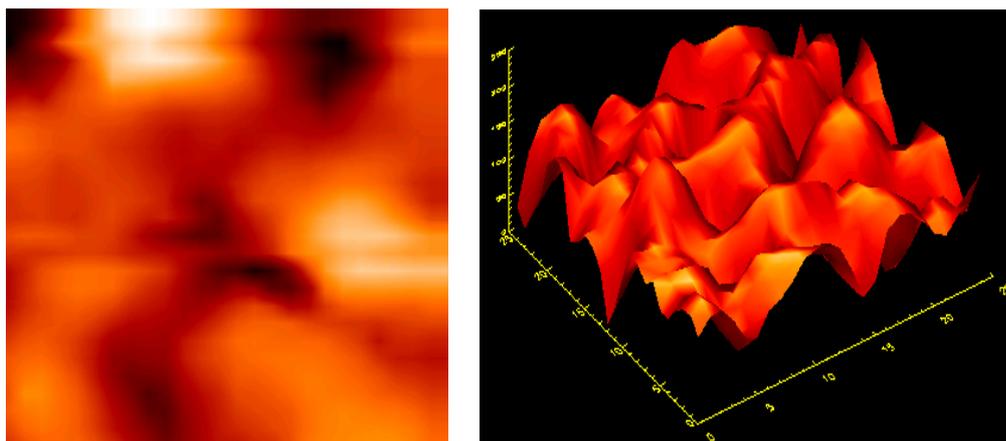


FIGURA 4.11 – Sub-amostra A e superfície 25x25 utilizada na aplicação do GPA onde $g_I^a = 1,9772$.

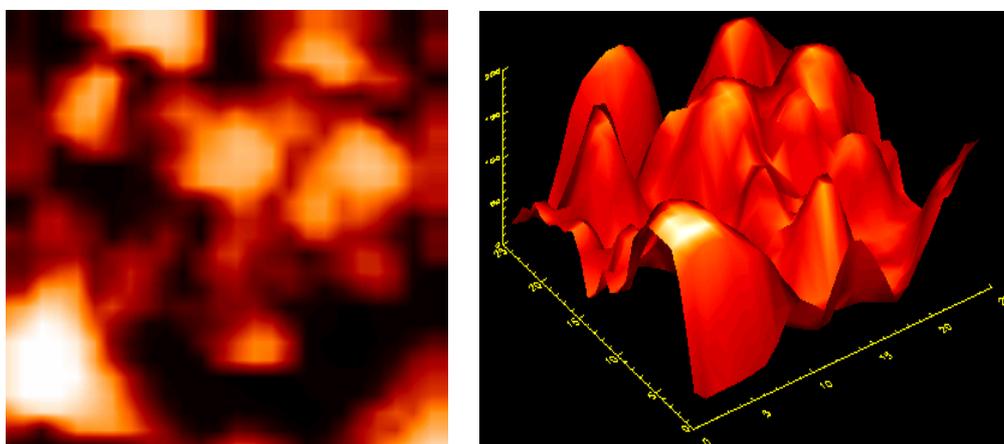


FIGURA 4.12 – Sub-amostra B e superfície 25x25 utilizada na aplicação do GPA onde $g_I^a = 1,9684$.

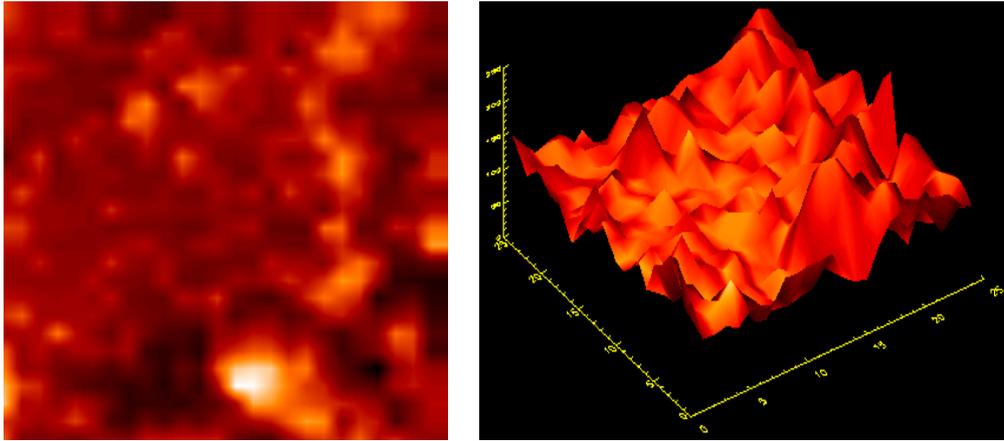


FIGURA 4.13 – Sub-amostra C e superfície 25x25 utilizada na aplicação do GPA onde $g_I^a = 1,9714$.

Com relação ao nível de fragmentação assimétrica das superfícies, essas amostras podem ser classificadas dentro de uma faixa de valores próximos a 1,97.

4.4.2 PDLC

As Figuras 4.14 e 4.15 apresentam a imagem e a representação tridimensional das submatrizes 25x25 das amostras de PDLC. Além disso, como no caso do SP, tem-se também o valor de g_I^a para cada uma delas.

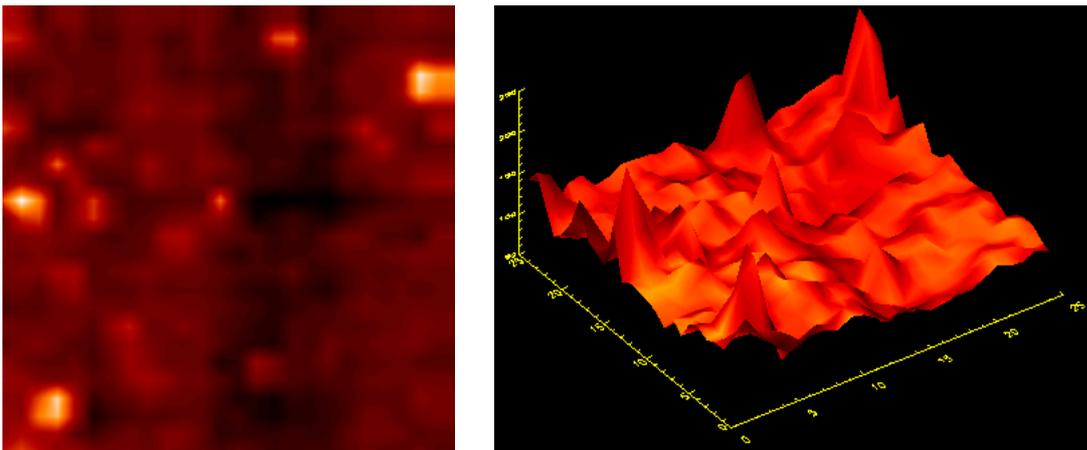


FIGURA 4.14 – Sub-amostra A43 e superfície 25x25 utilizada na aplicação do GPA onde $g_I^a = 1,9682$.

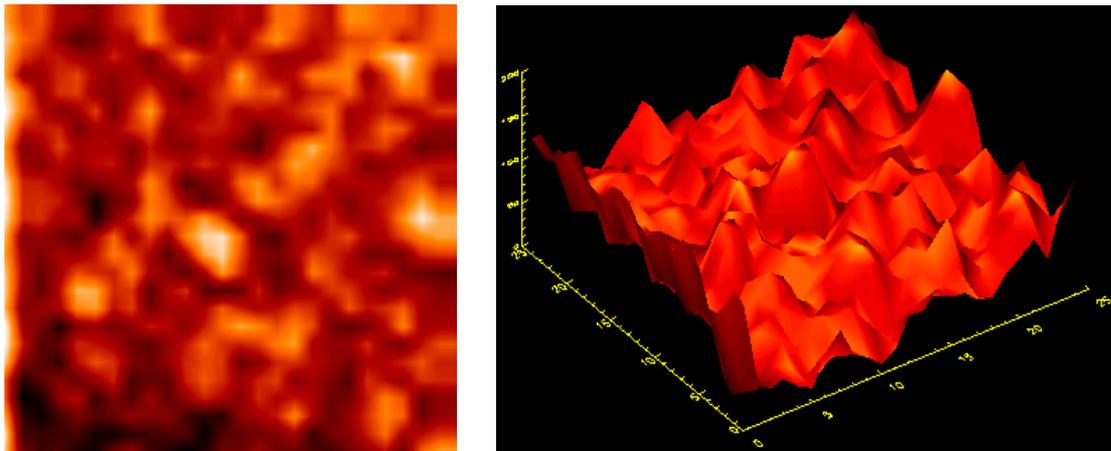


FIGURA 4.15 – Sub-amostra A4_4 e superfície 25x25 utilizada na aplicação do GPA onde $g_l^a = 1,9750$.

As amostras de PDLC apresentaram valores próximos aos de SP, ou seja, os valores de g_l^a são próximos de 1,97.

4.4.3 Amostra Canônica

A Figura 4.16 apresenta a imagem e a representação tridimensional da submatriz 25x25 da amostra de Mica. Também, na legenda da figura, tem-se o valor de g_l^a dessa matriz que é um dos parâmetros necessários para o cálculo do grau de complexidade de assimetria.

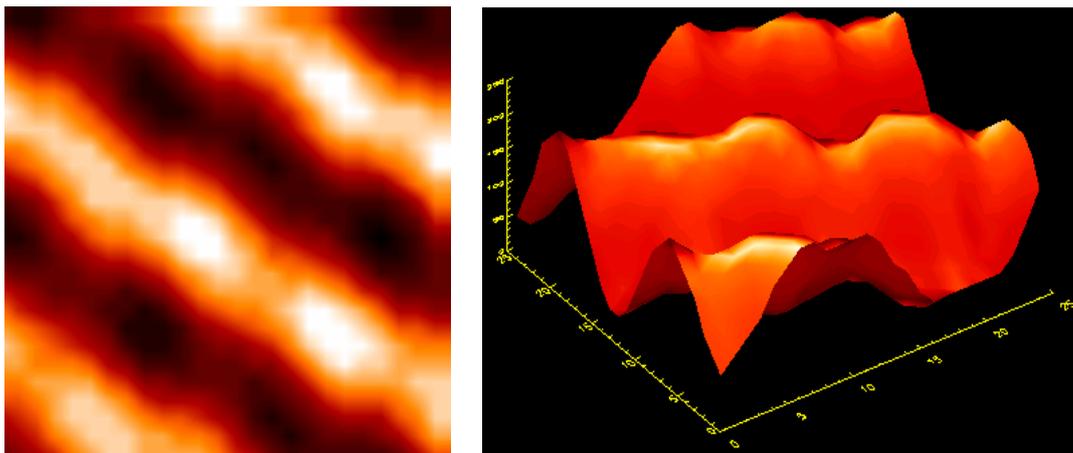


FIGURA 4.16 – Sub-amostra de Mica e superfície 25x25 utilizada na aplicação do GPA onde $g_l^a = 1,7612$.

Assim, o cálculo de grau de complexidade de assimetria para matrizes 25x25, é dado por:

$$C_{A,25} = |g_I^a - 1,7612| \quad (4.1)$$

Como discutido no Capítulo 2, o parâmetro dado pela Equação 4.1 pode ser utilizado para definição de classes de complexidade da estrutura com base no seu grau de assimetria.

4.5 Considerações Sobre a Aplicação do GPA nas Amostras e nos Modelos

As superfícies geradas através do modelo KPZ 2D e as amostras, tanto de SP como de PDLC, podem ser classificadas dentro uma mesma faixa de valores de g_I^a . Para matrizes randômicas de tamanhos entre 20x20 e 30x30 os valores de g_I^a encontram-se entre 1,9499 e 1,9802 (Rosa, Sharma e Valdivia, 1999). Os valores de g_I^a encontrados para as superfícies e as amostras encontram-se nesse intervalo de valores, e assim pode-se afirmar que eles fazem parte de uma mesma classe de matrizes com esse intervalo de nível de fragmentação assimétrica. Para o caso da DB 2D, os valores de g_I^a são mais baixos e não se encontram nesse intervalo. A Tabela 4.2 apresenta uma síntese dos principais resultados obtidos até esta etapa do trabalho.

A partir dos resultados da Tabela 4.2, considerando o multi-escalar $\chi = (\beta, W, \Gamma, g_I^a, C_{A,25})$ conclui-se que o modelo mais compatível com o χ das amostras é o KPZ 2D, onde os parâmetros constitutivos do modelo podem assumir os seguintes valores: $\nu = -0,1, -0,2$ ou $-0,3$; e $\sigma = -0,5$. Para o parâmetro de crescimento lateral sugere-se $\lambda = 3$ como valor canônico, visto que as superfícies que foram geradas, variando os outros dois parâmetros, utilizaram este valor. A Tabela 4.3 apresenta os resultados obtidos com o modelo KPZ 2D, contendo explicitamente os valores dos parâmetros constitutivos considerados. As Figuras 4.17, 4.18 e 4.19 apresentam a formação das superfícies e o gráfico g_I^a versus t para cada caso.

TABELA 4.2 – Resultados obtidos com as amostras e os modelos.

| Modelo/Parâmetro Amostras | | β' | W | Γ | g_I^a | $C_{A,25}$ |
|--------------------------------------|-------------|----------|--------|---------------|---------------|---------------|
| DB 2D | Caso1 | 0,2461 | 0,0012 | 0,2832 | 1,9573 | 0,1961 |
| | Caso 2 | 0,2440 | 0,0019 | 0,5664 | 1,9481 | 0,1869 |
| | Caso 3 | 0,2484 | 0,0011 | 0,7072 | 1,9399 | 0,1787 |
| <i>Variando ν</i> | 5 | 0,3418 | 0,0039 | 0,0672 | 1,9632 | 0,2020 |
| | 2 | 0,4234 | 0,0056 | 0,1216 | 1,9600 | 0,1988 |
| | 1 | 0,4625 | 0,0075 | 0,1472 | 1,9600 | 0,1988 |
| | 0 | 0,5106 | 0,0223 | 0,4448 | 1,9664 | 0,2052 |
| | -0.1 | 0,5160 | 0,0343 | 0,7312 | 1,9664 | 0,2052 |
| | -0.2 | 0,5215 | 0,0657 | 0,8528 | 1,9744 | 0,2132 |
| | -0.3 | 0,5271 | 0,1152 | 0,6784 | 1,9744 | 0,2132 |
| <i>Variando λ</i> | 5 | 0,4626 | 0,0075 | 0,8320 | 1,9600 | 0,1988 |
| | 2 | 0,4625 | 0,0075 | 0,1760 | 1,9600 | 0,1988 |
| | 1 | 0,4624 | 0,0075 | 0,2208 | 1,9600 | 0,1988 |
| | 0 | 0,4624 | 0,0075 | 0,2624 | 1,9584 | 0,1972 |
| | -0.5 | 0,4624 | 0,0076 | 0,2560 | 1,9584 | 0,1972 |
| | -1 | 0,4624 | 0,0076 | 0,2784 | 1,9584 | 0,1972 |
| <i>Variando σ</i> | 5 | 0,4634 | 0,0095 | 0,6448 | 1,9648 | 0,2036 |
| | 2 | 0,4627 | 0,0075 | 0,3920 | 1,9600 | 0,1988 |
| | 1 | 0,4625 | 0,0075 | 0,1472 | 1,9600 | 0,1988 |
| | 0 | - | - | - | - | - |
| | -0.5 | 0,4624 | 0,0080 | 0,7840 | 1,9776 | 0,2164 |
| | -1 | 0,4623 | 0,0081 | 0,3728 | 1,9776 | 0,2164 |
| SP | A | - | 0,1610 | 0,5760 | 1,9772 | 0,2160 |
| | B | - | 0,2562 | 0,5904 | 1,9684 | 0,2072 |
| | C | - | 0,1208 | 0,7392 | 1,9714 | 0,2182 |
| PDLC | A43 | - | 0,0856 | 0,6736 | 1,9682 | 0,2070 |
| | A4_4 | - | 0,1750 | 0,6656 | 1,9750 | 0,2138 |
| MICA | | - | 0,2530 | 0,5328 | 1,7612 | - |

TABELA 4.3 – Resultados obtidos com o modelo KPZ 2D.

| Modelo/Parâmetros | | β | W | Γ | g_1^a | $C_{A,25}$ |
|-------------------|--|---------|--------|----------|---------|------------|
| KPZ 2D | $\nu = -0,1; \lambda = 3,0; \sigma = -0,5$ | 0,5158 | 0,0305 | 0,5168 | 1,9728 | 0,2116 |
| | $\nu = -0,2; \lambda = 3,0; \sigma = -0,5$ | 0,5213 | 0,0480 | 0,6128 | 1,9744 | 0,2132 |
| | $\nu = -0,3; \lambda = 3,0; \sigma = -0,5$ | 0,5269 | 0,1090 | 0,8096 | 1,9728 | 0,2116 |

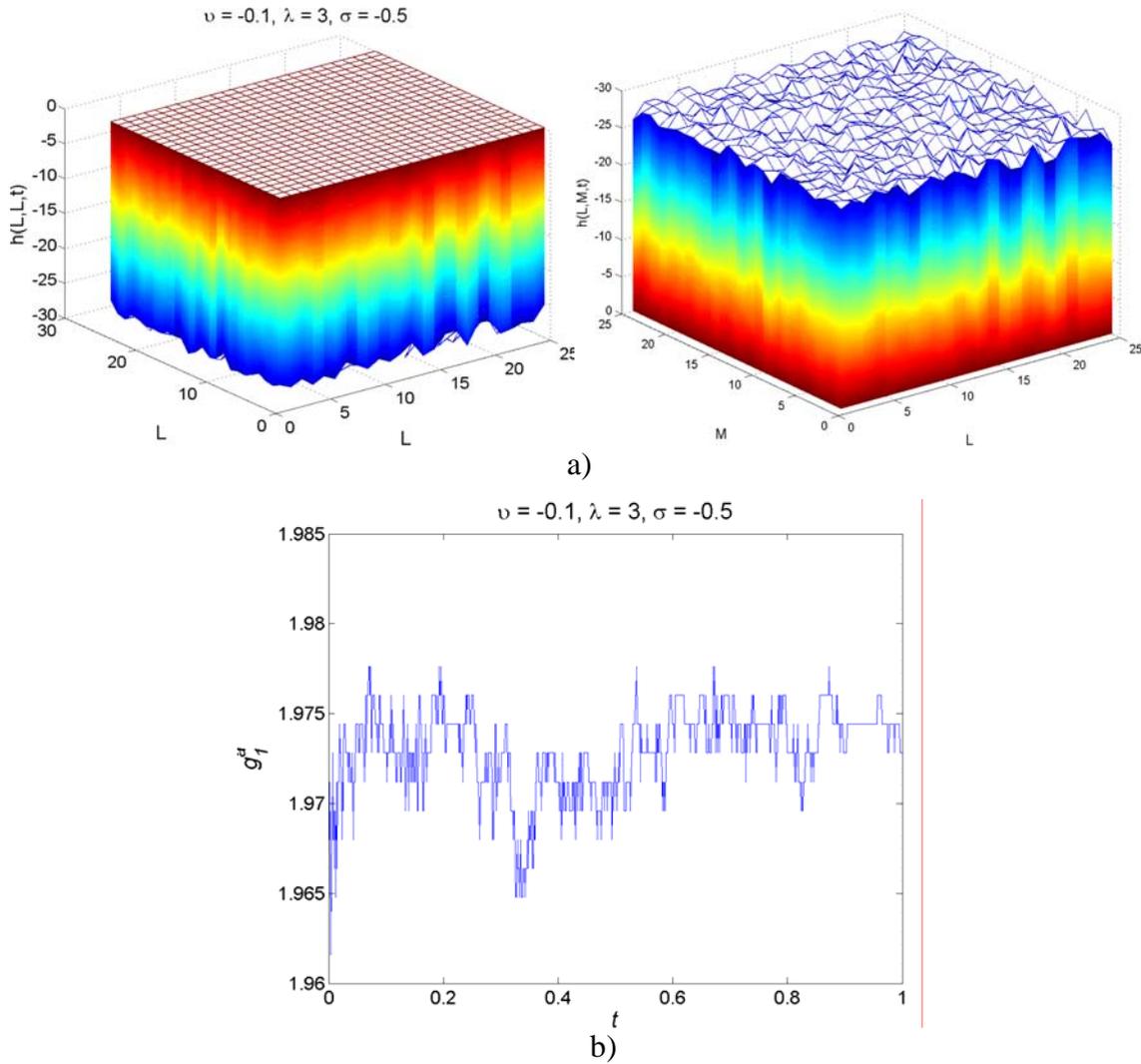


FIGURA 4.17 – Formação da superfície (a) e g_1^a versus t (b) para o modelo KPZ, onde $\nu = -0,1, \lambda = 3$ e $\sigma = -0,5$ onde na superfície gerada em $t=1000$, $g_1^a=1,97280$.

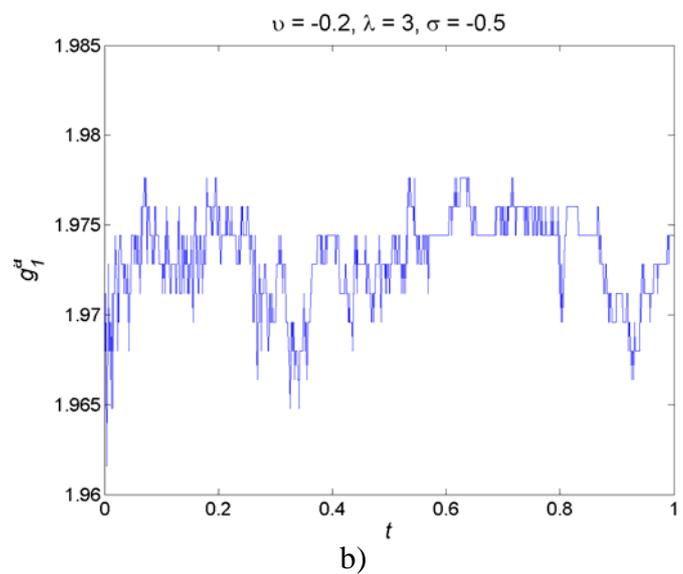
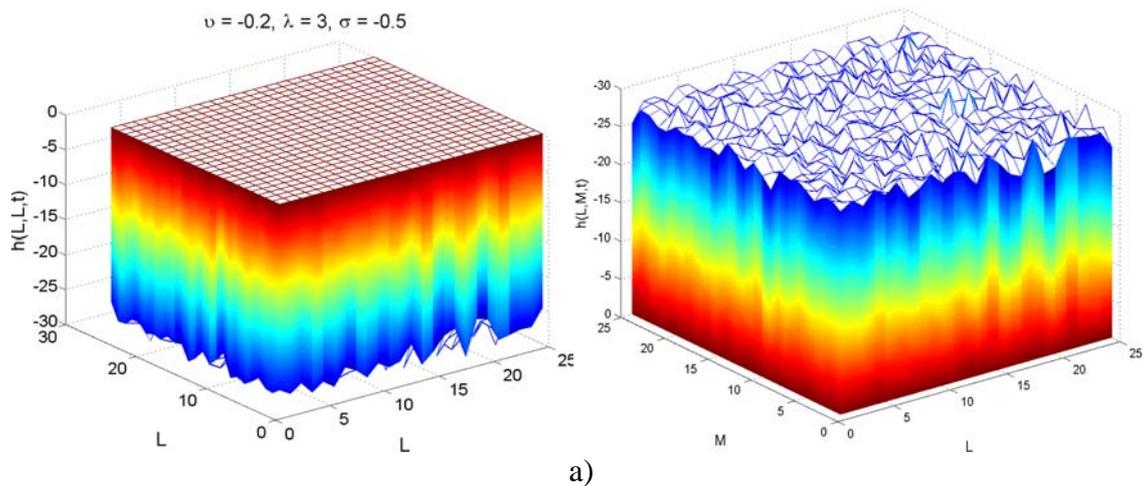
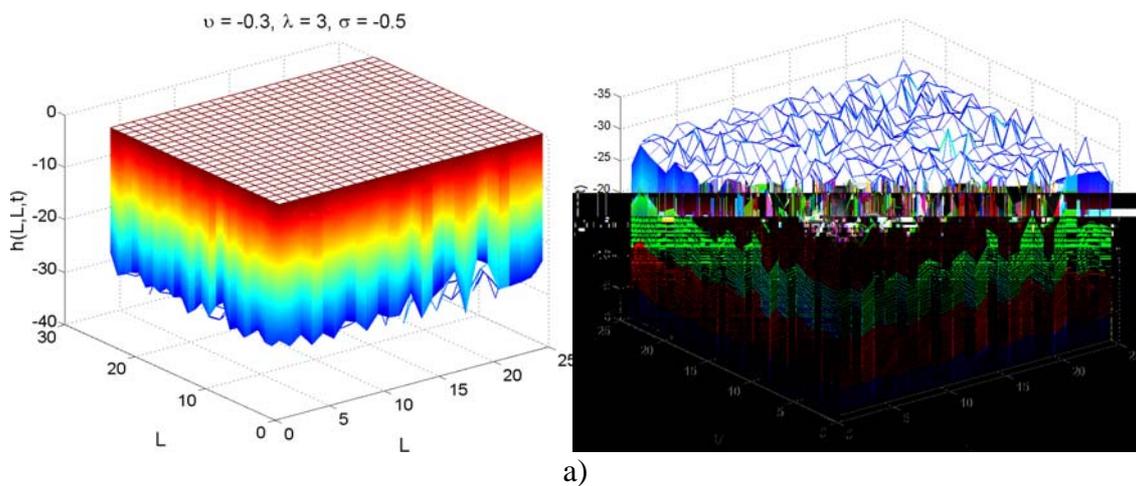
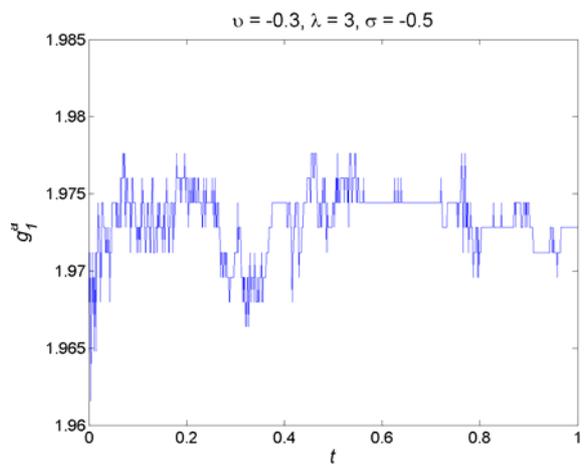


FIGURA 4.18 – Formação da superfície (a) e g_1^a versus t (b) para o modelo KPZ, onde $v = -0,2$, $\lambda = 3$ e $\sigma = -0,5$ onde na superfície gerada em $t=1000$, $g_1^a=1,97440$.



a)



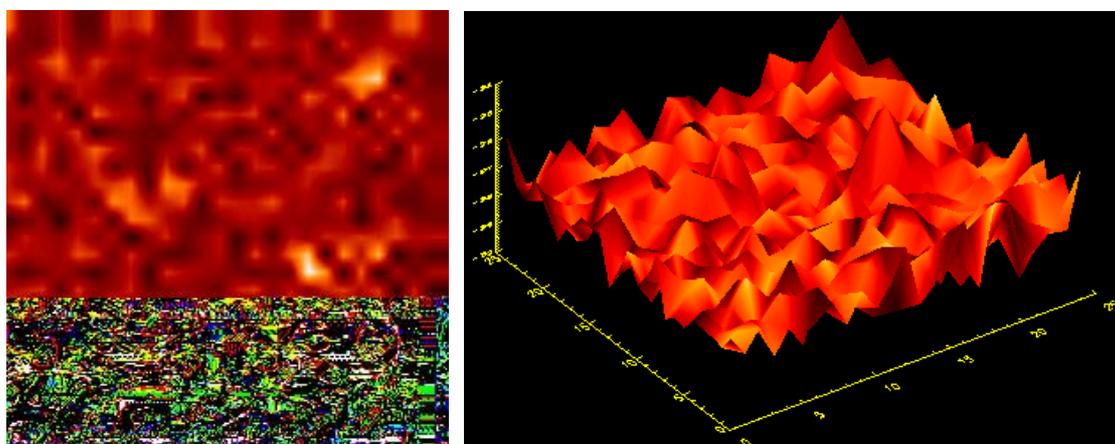
b)

FIGURA 4.19 – Formação da superfície (a) e g_1^a versus t (b) para o modelo KPZ, onde $\nu = -0,3$, $\lambda = 3$ e $\sigma = -0,5$ onde na superfície gerada em $t=1000$, $g_1^a=1,97280$.

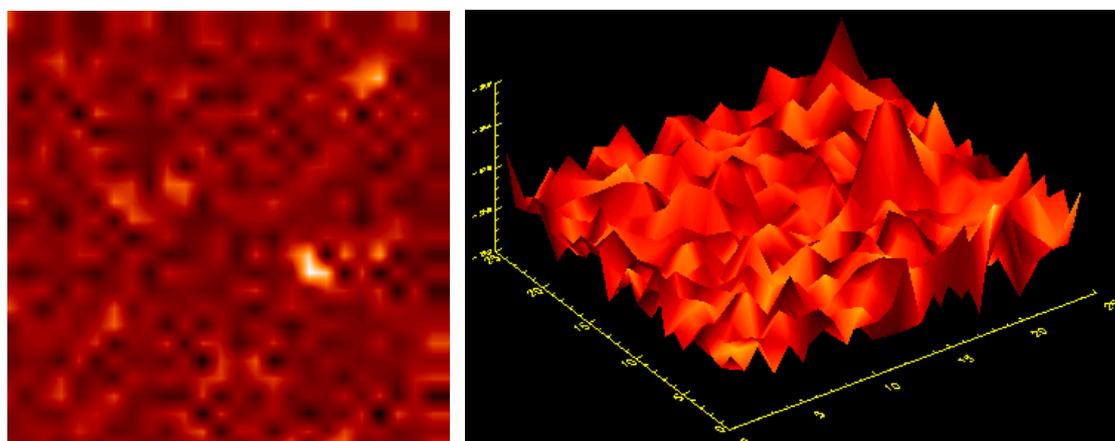
Analisando os gráficos g_1^a versus t quando $\nu = -0,1$ em $t > 0,5$ encontra-se uma determinada estabilidade da variabilidade das assimetrias em torno dos valores 1,970 e 1,975. O mesmo acontece quando $\nu = -0,2$, mas para valores mais próximos 1,975 havendo uma pequena queda nos valores de g_1^a em $t > 0,9$, retornando à margem de 1,975. No caso de $\nu = -0,3$, a partir de $t > 0,4$ há a tendência em torno de $g_1^a = 1,974$ e 1,975, mas quando $t > 0,7$ há uma queda nos valores de g_1^a tornando-se próximo de 1,972.

A Figura 4.20 apresenta a imagem da última superfície gerada pelo modelo e sua

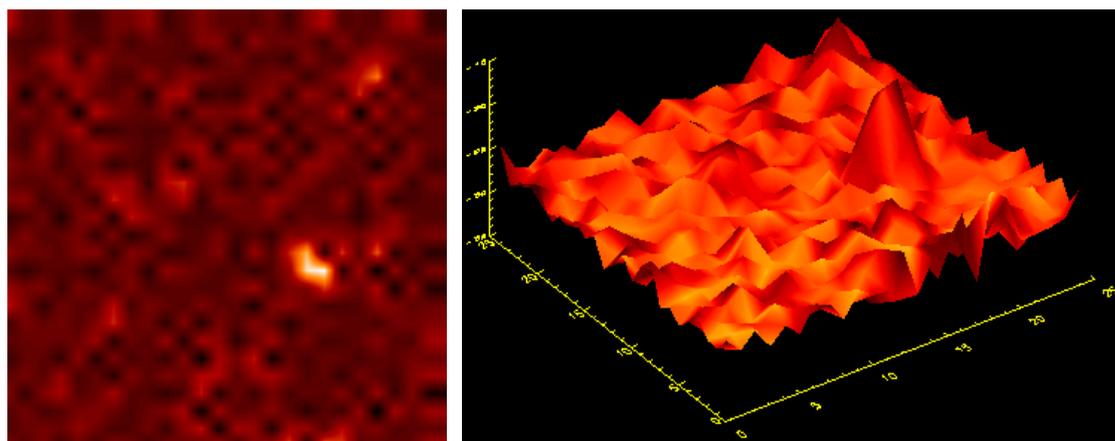
representação tridimensional.



a)



b)



c)

FIGURA 4.20 – Imagem da última superfície gerada pelo modelo KPZ 2D, onde os valores dos parâmetros são: a) $\nu = -0,1$, $\lambda = 3$ e $\sigma = -0,5$; a) $\nu = -0,2$, $\lambda = 3$ e $\sigma = -0,5$ e a) $\nu = -0,3$, $\lambda = 3$ e $\sigma = -0,5$.

4.6 Paredes Assimétricas

Considerando uma possível influência da morfologia local no efeito de fotoluminescência (Da Silva et al, 2000a) introduziu-se um estudo preliminar sobre um tipo específico de padrão local que pode estar associado à fotoluminescência do SP. Ao analisar os resultados apresentados na Tabela 2.2 (Capítulo 2), é possível verificar que a amostra A de SP, apesar de apresentar menor nível de rugosidade, apresentou valor de g_l^a e desempenho de fotoluminescência melhor que a amostra B (nível médio de rugosidade). Em relação à estrutura que compõe essa amostra é possível verificar que ela é composta em toda a sua extensão por estruturas que chamaremos aqui de paredes assimétricas. Classifica-se como parede à estrutura pertencente à amostra que apresenta continuidade ao longo de uma extensão do sistema mantendo a amplitude aproximadamente no mesmo nível, ou seja, não é um pico isolado ou uma região de amplitude baixa. Por ser formada, em sua maioria, por estruturas em forma de paredes assimétricas, suspeita-se de uma possível relação entre a distribuição de paredes assimétricas e o fenômeno da fotoluminescência em amostras, principalmente, equivalente à amostra do tipo A (baixa rugosidade com alto grau de assimetria). Por isso decidiu-se introduzir neste trabalho uma classificação preliminar das paredes assimétricas das amostras A, B e C de SP, através da Análise de Padrões Gradientes. Como exemplos de paredes assimétricas, presentes nas amostras C e B, duas sub-estruturas estão demarcadas em azul, mostradas, respectivamente, nas Figuras 4.21 e 4.22.

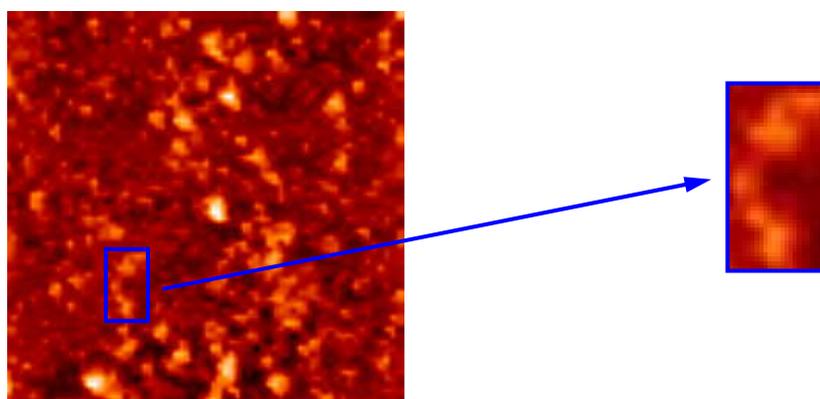


FIGURA 4.21 – Identificação de uma parede na Amostra C.

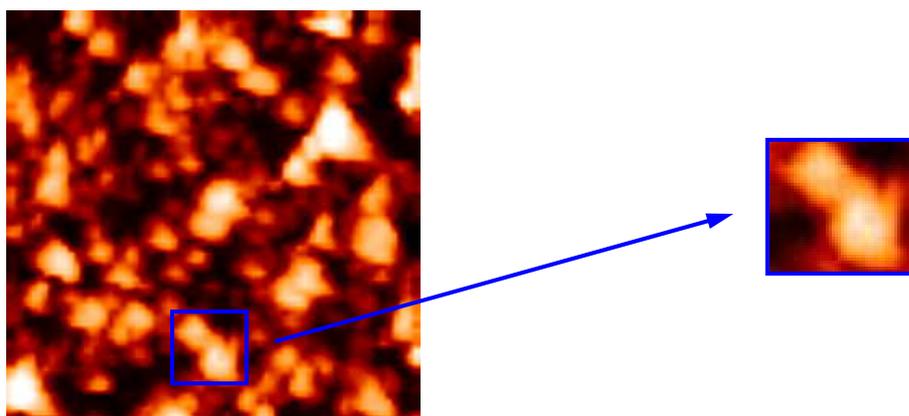


FIGURA 4.22 – Identificação de uma parede na Amostra B.

Nas próximas seções apresenta-se o resultado da classificação das paredes em cada amostra. Devido ao critério comparativo, inerente a técnica GPA, todas as paredes foram seleccionadas através de submatrizes de tamanho 11x11 a partir das amostras de tamanho 64x64.

4.6.1 Amostra A

Como esta amostra apresenta em toda a sua extensão paredes, foram escolhidas três delas para a aplicação do GPA. Os valores apresentam-se na Tabela 4.4.

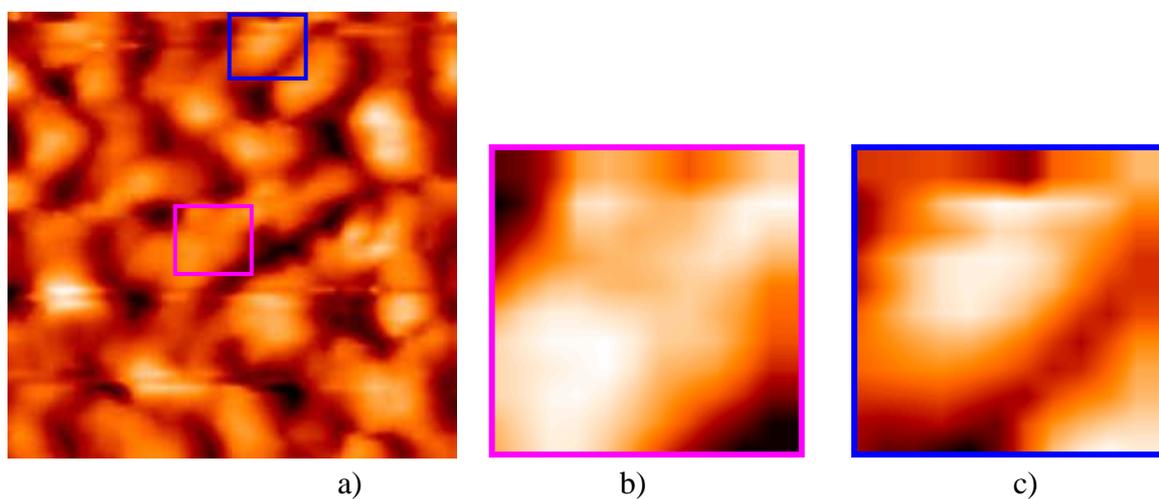


FIGURA 4.23 – Identificação das paredes na Amostra A. a) Amostra A; b) Parede 1; c) Parede 2.

TABELA 4.4 – Valores de g_l^a para cada parede.

| Estrutura | g_l^a |
|--------------|---------|
| Parede 1 (b) | 1,93 |
| Parede 2 (c) | 1,90 |

Os resultados da Tabela 4.4 mostram valores diversos para as regiões de paredes dessa amostra, considerados altos para matrizes 11x11. Considerando valores típicos de assimetria ($\sim 1,87$) para estruturas totalmente irregulares, representadas por matrizes randômicas 11x11 (Rosa, Sharma e Valdivia, 1999) conclui-se que a presença de paredes implica em um aumento significativo da assimetria.

4.6.2 Amostra B

Para esta amostra escolheu-se duas regiões em destaque na Figura 4.24. Os respectivos valores apresentados na Tabela 4.5 confirmam a maior assimetria da região *b* que possui duas pequenas sub-estruturas que quebram a simetria em relação ao eixo principal ao longo da parede, destacadas pelos círculos. Entretanto, ambas as paredes *b* e *c* da amostra B apresentam menor assimetria que aquelas tipicamente encontradas na amostra A.

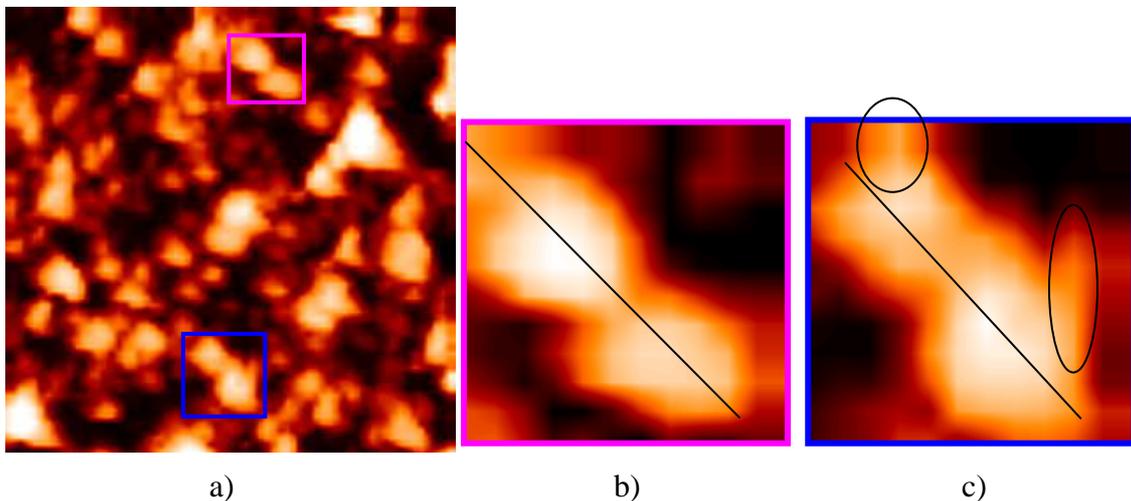


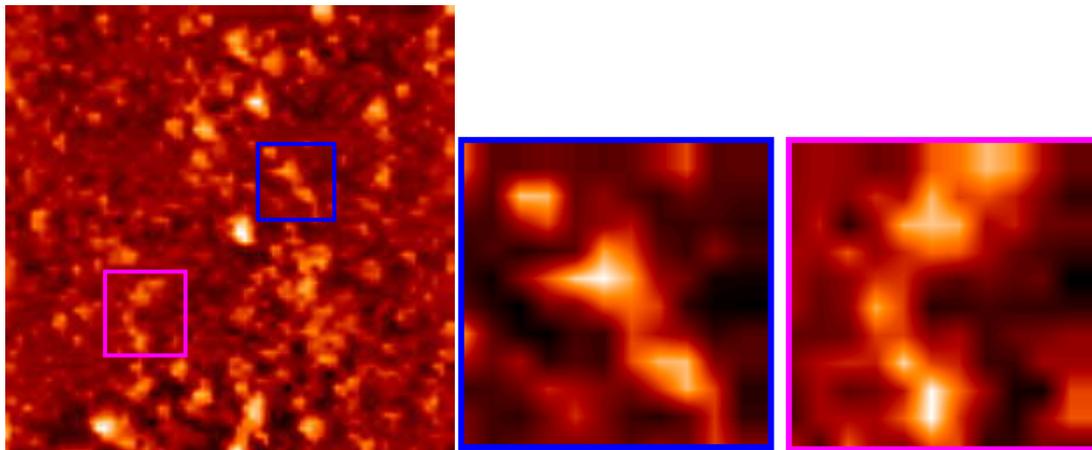
FIGURA 4.24 – Identificação das paredes na Amostra B. a) Amostra B; b) Parede 1; c) Parede 2.

TABELA 4.5 – Valores de g_l^a para cada parede.

| Estrutura | g_l^a |
|--------------|---------|
| Parede 1 (b) | 1,92 |
| Parade 2 (c) | 1,87 |

4.6.3 Amostra C

Para esta amostra escolheu-se duas regiões em destaque na Figura 4.25. Os respectivos valores apresentados na Tabela 4.6 mostram que, apesar de apresentar maior assimetria global, as paredes locais são, em média, menos assimétricas que as paredes das amostras A e B. Esse fato está de acordo com o nível de fragmentação das estruturas, muito maior na amostra C. Portanto, o maior valor global de g_l^a para a amostra C é proveniente da quantidade de estruturas finas conforme previsto pela teoria (Rosa, Sharma e Valdivia, 1999). Dessa forma, uma classificação das paredes assimétricas em termos de complexidade estrutural em relação a uma amostra regular pode ser mais útil que aquela realizada em termos das matrizes randômicas.



a) b) c)

FIGURA 4.25 – Identificação das paredes na Amostra C. a) Amostra C; b) Parede 1; c) Parede 2.

TABELA 4.6 – Valores de g_l^a para cada parede.

| Estrutura | g_l^a |
|--------------|---------|
| Parede 1 (B) | 1,89 |
| Parede 2 (C) | 1,88 |

4.7 Paredes da Amostra Canônica

Como exemplo de parede regular selecionou-se uma estrutura 11x11 da amostra de mica com ouro depositado apresentada na Introdução desta dissertação. A parede canônica está destacada em azul na Figura 4.26. O valor médio de assimetria para estruturas nessa escala é igual a 1,74.

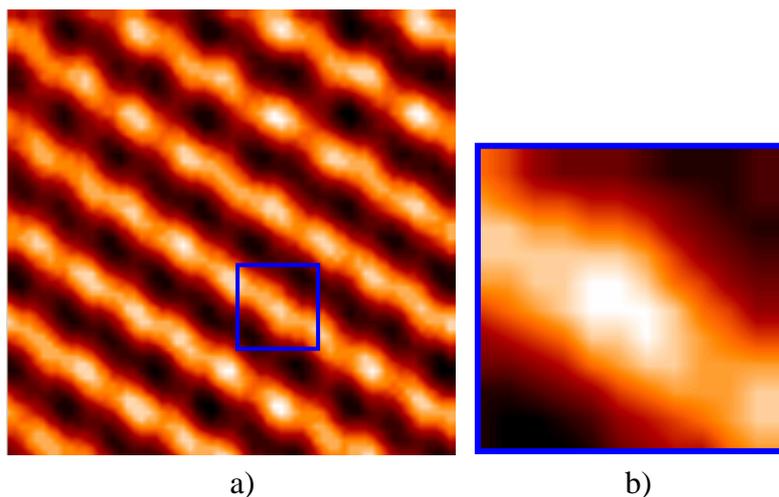


FIGURA 4.26 – Identificação das paredes na Mica. a) Mica; b) Parede 1.

Na Tabela 4.7, que apresenta os valores de χ para as paredes, são apresentados os respectivos valores de complexidade de assimetria para as paredes assimétricas. Valores que, a partir de uma análise sistemática de uma grande quantidade de amostras, podem servir como parâmetros úteis tanto para a simulação de modelos de superfície como para nanofabricação de estruturas reais.

4.8 Possíveis Classes de Universalidade Para Paredes Assimétricas

A Tabela 4.7 apresenta os valores de g_l^a para todas as amostras e suas respectivas paredes analisadas. As amostras A e B apresentam em sua extensão maior quantidade de paredes, enquanto a amostra C apresenta em sua estrutura maior quantidade de picos.

Considerando os valores obtidos a partir das paredes assimétricas selecionadas é possível definir, em caráter preliminar, a seguinte classe de universalidade para as paredes assimétricas considerando como caracterizadores de universalidade os parâmetros g_l^a , W e $C_{A,25}$: $\chi_{PA} \equiv (1,90 \pm 0,03, 0,20 \pm 0,07, 0,16 \pm 0,03)$. No contexto das paredes, devido ao

alto desvio padrão, o raio de aspecto pode ser considerado como um parâmetro complementar. Esse resultado sugere a necessidade de estudos mais detalhados sobre as paredes assimétricas a partir dos modelos de geração, incluindo a determinação do expoente de crescimento.

TABELA 4.7 – Valores dos caracterizadores de universalidade das paredes de cada amostra.

| Amostra | Estruturas | g_l^a (local) | $C_{A,11}$ | W | Γ |
|----------------|-------------------|-----------------|------------|--------|----------|
| Mica | Parede | 1,74 | - | 0,2479 | 0,4380 |
| A | Parede 1 | 1,93 | 0,19 | 0,1719 | 0,1488 |
| | Parede 2 | 1,90 | 0,16 | 0,1631 | 0,3967 |
| B | Parede 1 | 1,92 | 0,18 | 0,2648 | 0,4545 |
| | Parede 2 | 1,87 | 0,13 | 0,2668 | 0,4463 |
| C | Parede 1 | 1,89 | 0,15 | 0,1336 | 0,7273 |
| | Parede 2 | 1,88 | 0,14 | 0,1275 | 0,6529 |

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Os estudos realizados para o desenvolvimento deste trabalho permitem concluir que a teoria da formação de superfícies e a sua aplicação na área de nanotecnologia são temas que apenas recentemente têm recebido grande atenção da comunidade científica. Em particular, a investigação de materiais nanoestruturados que apresentam padrões estruturais irregulares, como porosidade superficial ativa, pode resultar em possíveis aplicações na indústria optico-eletrônica. Nesse contexto, a nanofabricação controlada de substratos e filmes fotoluminescentes, baseados em materiais semicondutores, representa um dos maiores desafios para a comunidade científica e tecnológica envolvida.

Neste trabalho discutiu-se a aplicação de um conceito mais geral de classes de universalidade como uma das metodologias que possa vir a auxiliar nos processos de nanofabricação em série, de dispositivos óptico-eletrônicos de última geração, isto é, aqueles baseados no silício poroso e materiais correlatos. A hipótese fundamental é que amostras reais, e aquelas geradas por métodos computacionais, quando classificadas dentro de uma mesma classe de universalidade (com os mesmos valores de expoentes críticos e parâmetros morfológicos) apresentam equivalências em relação aos processos de formação e das características morfológicas associadas.

Com base na análise de superfícies de SP, PDLC e simuladas, principalmente a partir da equação de KPZ, introduzimos uma classe de universalidade mais geral representada pelo parâmetro multi-escalar $\chi \equiv (\beta, \Gamma, W, g_l^a)$. Valores de parâmetros complementares com limitações: α - que depende de uma escala mínima para ser determinado ($L > 32 \times 32$), C_A - que depende da definição de um padrão regular de referência, podem ser considerados também como coadjuvantes no trabalho de caracterização de formação de padrões estruturais. Outros caracterizadores de estruturas como momentos gradientes de ordem superior (ver Apêndice B) e funcionais de Minkowski (Mecke e Stoyan, 2000)

poderão também ser incluídos no multi-escalar χ ou como ainda parâmetros complementares.

Uma pergunta fundamental é se classes de universalidade do tipo χ , introduzidas neste trabalho, podem representar uma classe de universalidade para as amostras de materiais porosos do tipo SP e PDLC. Para responder essa pergunta de forma definitiva, novas amostras deverão ser produzidas e analisadas. Caso os valores de χ representem classes de universalidade para esses materiais, os mesmos poderão ser fundamentais para fins de fabricação sistemática de amostras nanométricas com propriedades óptico-eletrônicas. Nesse caso o modelo KPZ 2D poderá ser utilizado como um modelo numérico para geração de diferentes padrões de superfície de SP e PDLC uma vez que o mesmo insere-se na mesma classe de universalidade sugerida pelos resultados encontrados para esses materiais. Entretanto, o grande desafio para a confirmação da classe de universalidade discutida é a implementação de experimentos de produção de SP e PDLC que permitam a observação da formação da interface porosa possibilitando dessa forma a estimativa do expoente de crescimento (β) e conseqüentemente, para amostras com extensão mínima, do expoente dinâmico (z).

Na Figura 5.1. é proposto um esquema de pesquisa para determinação de um conjunto de amostras (SP, PDLC, etc) ideais. A produção de amostras deve ser um experimento controlado que forneça, considerando uma resolução temporal conveniente, a cada instante de tempo, uma imagem do processo de formação. Nessa Fase 1, o experimento não requer rapidez no processo de produção da amostra e requer, necessariamente, que uma medida de energia (ξ), que caracterize o desempenho de fotoluminescência, seja determinada. Uma série de imagens do processo permitirá, além da determinação dos parâmetros de raio de aspecto, rugosidade e assimetrias (inclusive utilizando o GPA *flyby*), a estimativa do expoente de crescimento, permitindo assim definir os valores característicos que irão compor o χ experimental (χ_{exp}). Dessa forma, padrões ideais de amostras $P(\xi, \chi_{exp})$ poderão ser identificados compondo um conjunto de amostras ideais (CAI). Em uma segunda fase, o CAI permitirá inserir o auxílio computacional para

agilizar o processos de produção de amostras ideais, segundo o esquema proposto na Figura 5.2.

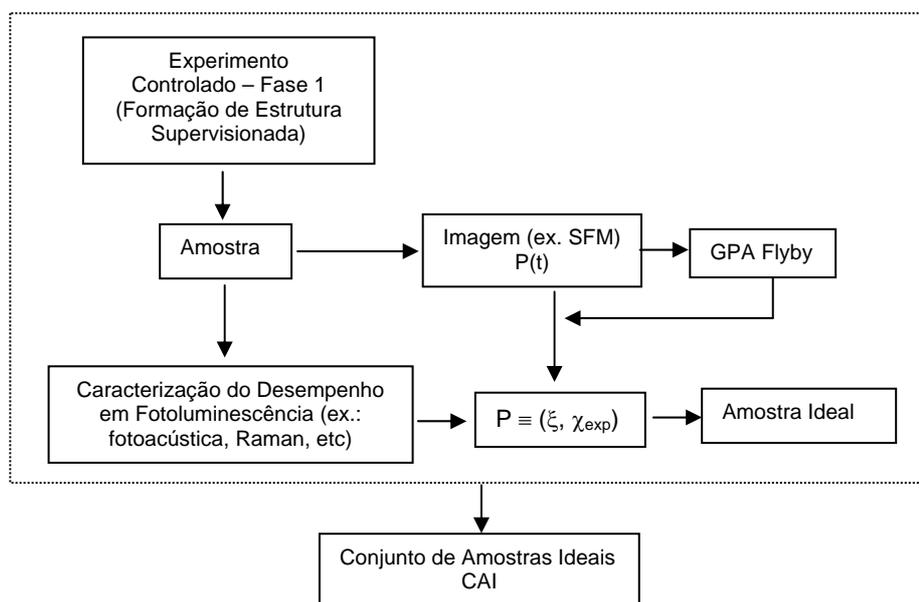


FIGURA 5.1 – Procedimento de pesquisa para determinação de um conjunto de amostras (SP, PDLC, etc) ideais.

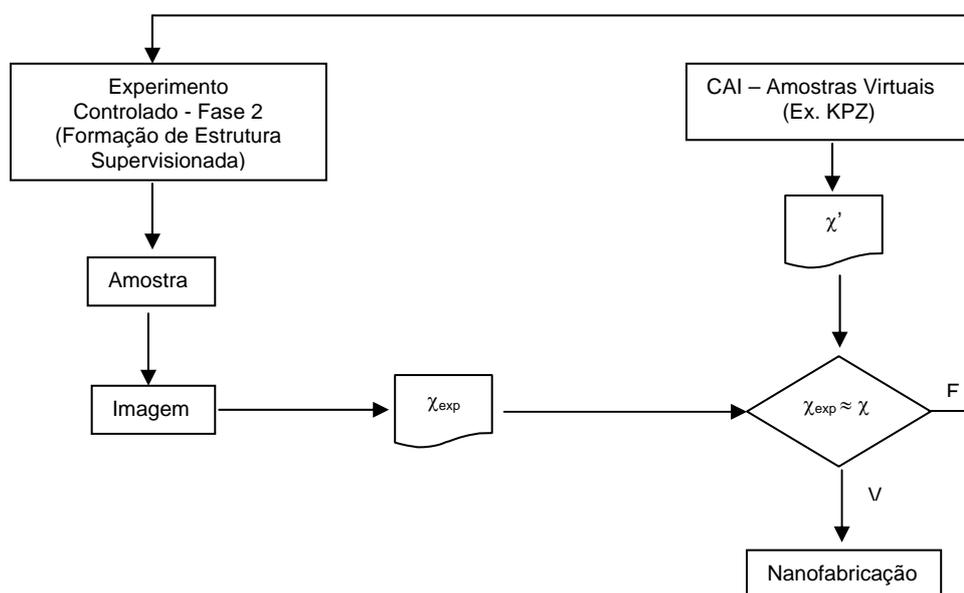


FIGURA 5.2 – Esquema de pesquisa e desenvolvimento tecnológico para nanofabricação de amostras ideais de SP, PDLC, etc. utilizando recursos da computação científica. A Fase 2 refere-se a produção mais rápida e transfere o procedimento de medida de energia para um procedimento de controle de qualidade inerente a fase de nanofabricação.

Na segunda fase de produção de amostras o processo requer um experimento mais ágil que permita produzir amostras com rapidez que permita inserir o processo também como desenvolvimento tecnológico para fabricação de nanoestruturas fotoluminescentes irregulares. Amostras virtuais serão geradas segundo as classes das amostras do CAI. Suas classes de universalidade representadas por χ' serão utilizadas para validar ou não as amostras pré-fabricadas através da comparação entre o χ_{exp} e o χ' . Caso a equivalência, para uma dada tolerância, seja verificada a amostra está produzida e a medida de energia será realizada apenas como procedimento de controle de qualidade. Caso não se verifique a equivalência, a amostra é rejeitada e outra é imediatamente produzida.

Considerando os principais resultados apresentados nos Capítulos 2, 3 e 4, este trabalho de mestrado nos leva as seguintes conclusões:

- Considerando os aspectos estruturais da morfologia da superfície final, processos de formação de estruturas que pertencem a uma mesma classe de universalidade independem do mecanismo de formação. A deposição pode ser considerada como uma remoção inversa e vice-versa. Portanto, processos de formação de estruturas porosas do tipo SP e PDLC, em termos estruturais são equivalentes, e podem ser estudados a partir de modelos do tipo equação de KPZ 2D, que pertence a uma classe de universalidade estendida definida por $\chi' = (0,43 \pm 0,09; 0,06 \pm 0,05; 0,46 \pm 0,4; 1,97 \pm 0,01)$;
- Independentemente do modelo utilizado, o processo de crescimento das assimetrias segue uma lei de potência do tipo $\frac{1}{f^\gamma}$, com $0 < \gamma < 0,4$;
- Para o modelo KPZ 2D identificou-se como faixa ótima (aquela que permite simular superfícies com propriedades estruturais similares ao SP e PDLC), os seguintes intervalos para os valores dos parâmetros constitutivos: $-0,3 \leq \nu \leq 0$, $-1 \leq \sigma \leq -0,5$ não ficando λ restrito a nenhum intervalo;

- Necessidade premente de experimentos que produzam grande quantidade de amostras seguindo o esquema apresentado na Figura 5.1, que possibilitará a determinação dos expoentes de crescimento ainda desconhecidos para a maioria dos materiais porosos nanométricos;
- Estudos preliminares sugerem que estruturas locais, do tipo paredes assimétricas, destacam-se como uma classe especial de padrão estrutural frequentes nas amostras de SP e quase ausentes em PDLC.

Para trabalhos futuros estão listadas abaixo as seguintes tarefas:

- Estudo específicos sobre as propriedades analíticas da equação de KPZ e detalhamento sobre a influência de possíveis instabilidades numéricas presentes nas soluções em função dos esquema numérico adotado;
- Aplicação de um método de otimização entre a superfície real e a obtida através do modelo a fim de precisar os valores dos parâmetros ideais que determinam uma classe de universalidade;
- Determinação de outros caracterizadores de morfologia para aprimoramento do parâmetro χ . Sugere-se o cálculo de momentos gradientes de ordem superior e Funcionais de Minkowski;
- Utilização de conceitos e ferramentas de processamento de alto desempenho para geração de amostras em escalas espaciais e temporais que permitam aprimorar a determinação dos expoentes críticos, que depende da extensão de ambos os domínios (quantidades de décadas na escalas logarítmicas);
- Solução da equação de KPZ utilizando supercomputadores permitindo diminuir o tempo de simulação e o custo computacional da geração de amostras virtuais. A implementação em linguagem de programação como FORTRAN 90 é indicada para o desenvolvimento do trabalho;

- Incorporar a ferramenta GPA flyby (Brito, 2004; Rosa et al. 2004) para aprimoramento da caracterização das assimetrias locais, com destaque para o estudo detalhado do papel das paredes assimétricas no desempenho das amostras.

Como comentário final, destaca-se que os principais objetivos inicialmente propostos foram atingidos considerando que foram investigados os fundamentos de técnicas de modelagem e análise dentro de um contexto computacional propositadamente limitado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Andersen, O. K.; Veje, E. Experimental study of the energy-band structure of porous silicon. **Physical Review B**, v. 53, n. 23, p. 15643-15652, June 1996.
- Barabási, A. L.; Stanley, H. E. **Fractal concepts in surface growth**. Cambridge: Cambridge University Press, 1995. 366p.
- Batchelor, M. T.; Henry, B. I.; Watt, S. D. Continuum model for radial interface growth. **Physica A**, v. 260, n. 1-2, p. 11-19, Nov. 1998.
- Brito, R. C. **Ambiente gráfico “Flyby” para análise de padrões gradientes de amostras de silício poroso**. 2004. 108p. (INPE-12894-TDI/1009). Dissertação (Mestrado em Computação Aplicada) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos. 2004.
- Canham, L. T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. **Applied Physics Letters**, v. 51, n. 10, p. 1046-1048, Sept. 1990.
- Canham, L. T.; Leong, W. Y.; Beale, M. I. J.; Cox, T. I.; Taylor L. Efficient visible electroluminescence from highly porous silicon under cathodic bias. **Applied Physics Letters**, v. 61, n. 21, p. 2563-2565, Nov. 1992.
- Chakrabarti, A.; Toral, R. Numerical study of a model for interface growth. **Physical Review B**, v. 40, n. 16, p. 11419-11421, Dec. 1989.
- Chevrier, J.; Lethanh, V.; Buys, R.; Derrien, J. A rheed study of epitaxial-growth of iron on a silicon surface – Experimental evidence for kinetic roughening. **Europhysics Letters**, v. 16, n. 8, p. 737-742, Oct. 1991.
- Cullis, A. G.; Canham, L. T.; Calcott, P. D. J. The structural and luminescence properties of porous silicon. **Applied Physics Reviews**, v. 82, n. 3, p. 909-965, Aug. 1997.
- Da Silva, A. F.; Rosa, R. R.; Roman, L. S.; Veje, E.; Pepe, I. Characterization of asymmetric fragmentation patterns in SFM images of porous silicon. **Solid State Communications**, v. 113, n. 12, p. 703-708, Jan. 2000 (a).
- Da Silva, A. F.; Rosa, R. R.; Machado, P. W. A.; Ramos, F. M.; Rodrigues Neto, C.; Roman, L. S.; Veje, E. Asymmetric nonlinear amplitude in patterns of porous silicon. **Physica A**, v. 283, n. 1-2, p. 223-227, Aug. 2000 (b).
- Da Silva, A. F.; Da Silva, T. S.; Nakamura, O.; D’Aguiar Neto, M. M. F.; Pepe, I.; Roman, L. S.; Veje, E. Thermal and optical properties of porous silicon. **Materials Research**, v. 4, n. 1, p. 23-26, Jan. 2001.
- Da Silva, A. F.; Pepe, I.; Santos, L. V.; Trava-Airoldi, V. J.; Almeida, J. S.; Araujo, C. M.; Ahuja, R.; Persson, C.; Rosa, R. R.; Arwin, H.; Silva Jr., E. F.; Roman, L. S.; Baroni, M. P. M. A. Optical properties of porous diamond-like-carbon films deposited by magnetron sputtering. **Physics Status Solidi (c)**, 2004. No prelo.

Dotto, M. E. R. **Universalidade e leis de escalas em amostras de silício atacadas quimicamente**. 2003. 172 p. Tese (Doutorado em Ciência) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2003.

Esperança, C.; Cavalcanti, P. R. **Geometria computacional**. Notas de aula, 2002. Disponível em: <<http://www.orion.lcg.ufrj.br/gc/download/Triangulacoes.pdf>> Acesso em: 01 maio 2004.

Family, F.; Vicsek, T. Scaling of the active zone in the Eden process on percolation networks and the ballistic deposition model. **Journal of Physics A: Mathematical and General**, v. 18, n. 2 p. L75-L81, 1985

Frederiksen, J. T.; Melcher, P. G.; Veje, E. Electrical band-gap energy of porous silicon and the band offsets at the porous silicon/crystalline silicon heterojunction measured versus sample temperature. **Physical Review B**, v. 58, n. 12, p. 8020-8024, Sept. 1998.

Gole, J. L.; Dudel, F. P.; Grantier, D.; Dixon, D. A. Origin of porous silicon photoluminescence: Evidence for a surface bound oxyhydride-like emitter. **Physical Review B**, v. 56, n. 4, p. 2137-2153, July 1997.

Gole, J. L.; DeVicentis, J. A.; Seals, L. Contrasting photovoltaic response and photoluminescence for distinct porous silicon pore structures. **Physical Review B**, v. 61, n. 11, p. 7589-7594, Mar. 2000.

Guedes, A. L. P. Dualidade. In: _____.Introdução à Geometria Computacional. Universidade Federal do Paraná, Curitiba: II Encontro Regional da SBMAC, 1994. **Anais Eletrônicos...** Disponível em: <<http://www.inf.ufpr.br/~andre/geom/node12.html>>. Acesso em: 14 maio 2004.

Happo, N.; Iwamatsu, M.; Horii, K. Self-affine fractal of porous silicon surfaces before and after natural oxidation. **Physica Status Solidi (A)**, v. 182, n. 1, p. 233-237, Nov. 2000.

Hegeman, P. E.; Zandvliet, H. J. W.; Kip, G. A. M.; Vansilfhout, A. Kinetic roughening of vicinal Si(001). **Surface Science**, v. 311, n. 1-2, p. L655-L660, May 1994.

Inovação Tecnológica. **Cientistas sintetizam novo material poroso**. fev. 2003. Disponível em: <<http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/010160030627.html>> Acesso em: 10 out. 2004.

Kardar, M.; Parisi, G.; Zhang, Yi-C. Dynamic scaling of growing interfaces. **Physical Review Letters**, v. 56, n. 9, p. 889-892, Mar. 1986.

Katzav, E.; Schwartz, M. What is connection between ballistic deposition and the Kardar-Parisi-Zhang equation? **Physical Review E**, v. 70, n. 6, Art. nº 061608, Dez. 2004.

Mecke, K. R.; Stoyan, D. **Statistical physics and spatial statistics: the art of analysing and modeling spatial structures and pattern formation**. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2000, 2000. 415 p.

Monteiro, M. Q. Associação – Informativo, maio 2002. Disponível em: <http://www.aei.org.br/infor_14.html>. Acesso em: 10 abr. 2002.

- Moser, K.; Kertész, J.; Dietrich, E. W. Numerical solution of the Kardar-Parisi-Zhang equation in one, two and three dimensions. **Physica A**, v. 178, n. 2, p. 215-226, Oct. 1991.
- Nagatani, T. From ballistic deposition to the Kardar-Parisi-Zhang equation through a limiting procedure. **Physical Review E**, v. 58, n. 1, p. 700-703, July 1998.
- Nugroho, H. **The Mathworks**. Simulation for Ballistic Deposition. Feb. 2004. Disponível em: <<http://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/loadFile.do?objectId=4552&objectType=file>>. Acesso em: 25 jun. 2004.
- Parkhutik, V. Porous silicon - mechanisms of growth and applications. **Solid-State Electronics**, v. 43, n. 6, p. 1121-1141, June 1999.
- Präss, A. R. **FisicaNET**. Mecânica quântica - formas de radiação: emissores de luz. Ago. 1997. Disponível em: <http://fisicanet.terra.com.br/quantica/formas_de_radiacao_emissores_de_luz.asp>. Acesso em: 7 dez. 2004.
- Rede NanoSemiMat. **Rede cooperativa para pesquisa em nanodispositivos semicondutores e materiais nanoestruturados**, 2000. Disponível em: <<http://www.if.sc.usp.br/~nanosemimat/>> Acesso em: 13 ago. 2004.
- Robertson, J. Diamond-like amorphous carbon. **Materials Science and Engineering R**, v. 37, p. 129-281, 2002.
- Rosa, R. R. **Caracterização de fragmentação espaço-temporal de energia e turbulência fraca na coroa solar: um estudo fenomenológico da dinâmica das estruturas finas coronais**. 1996. 180 p. Tese (Doutorado em Ciência Espacial) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 1996.
- Rosa, R. R.; Sharma, A. S.; Valdivia, J. A. Characterization of asymmetric fragmentation patterns in spatially extended systems. **International Journal of Modern Physics C**, v. 10, n. 1, p. 147-163, 1999.
- Rosa, R. R.; Campos, M. R.; Ramos, F. M.; Vijaykumar, N. L. Gradient pattern analysis of structural dynamics: application to molecular system relaxation. **Brazilian Journal of Physics**, v. 33, n. 3, p. 605-610, Sept. 2003.
- Rosa, R. R.; Ramos, F. M. Análise de padrões gradientes e a física estatística da formação de estruturas espaço-temporais. **Tendências da física estatística no Brasil**. São Paulo: Livraria da Física, 2003. v.1. p.175 – 181.
- Rosa, R. R.; Da Silva, A. F.; Baroni, M. P. M. A.; Brito, R. C.; Pepe, I.; Roman, L.S.; Ramos, F. M.; Ahuja, R.; Persson, C. Structural flyby characterization of nanoporosity. **Physics Status Solidi (c)**, v. 1, n. S2, p. S277-S281, June 2004 (a).
- Rosa, R. R.; Da Silva, A. F.; Brito, R. C.; Pepe, I.; Roman, L. S.; Baroni, M. P. M. A.; Ramos, F. M.; Ahuja, R.; Persson C. 3D-Structural flyby visualization and gradient pattern analysis of porous silicon. **Physics Status Solidi (c)**, 2004 (b), No prelo.
- Ruggiero, M. A. G.; Lopes, V. L. R. **Cálculo numérico: aspectos teóricos e computacionais**. São Paulo: Makron Books, 1996. 406p.

Santos, L. V.; Trava-Airoldi, V. J.; Iha, K.; Corat, E. J.; Salvadori, M. C. Diamond-like-carbon and molybdenum disulfide nanotribology studies using atomic force measurements. **Diamond and Related Materials**, v. 10, n. 3-7, p. 1049-1052, Mar. 2001.

Santos, L. V.; Trava-Airoldi, V. J.; Corat, E. J.; Iha, K.; Massi, M.; Prioli, R.; Landers, R. Friction coefficient measurements by LFM on DLC films as function of sputtering deposition parameters. **Diamond and Related Materials**, v. 11, n. 3-6, p. 1135-1138, Mar. 2002.

Sensores Integráveis e Microsistemas. **Linhas de pesquisa** - Silício Poroso e suas aplicações. maio, 2002. Disponível em: <<http://sim.lme.usp.br/linhas/materiais/poros/sp.html>>. Acesso em: 10 abr. 2004.

Shahbazi, F.; Masoudi, A. A.; Tabar, M. R. R. Singularity time scale of the Kardar-Parisi-Zhang equation in 2+1 dimensions. **Journal of Statistical Physics**, v. 112, n. 314, p. 437-456, Aug. 2003.

Teixeira, V. G.; Coutinho, F. M. B.; Gomes, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808-818, abr. 2001.

Thompson, C.; Palasantzas, G.; Feng, Y. P.; Sinha, S. K.; Krim, J. X-Ray reflectivity study of the growth-kinetics of vapor-deposited silver films. **Physical Review B**, v. 49, n. 7, p. 4902-4907, Feb. 1994.

Trava-Airoldi, V. J.; Corat, E. J.; Santos L. V.; Diniz, A. V.; Moro, J. R.; Leite, N. F. Very adherent CVD diamond film on modified molybdenum surface. **Diamond and Related Materials**, v. 11, n. 3-6, p. 532-535, Mar. 2002.

Tufts Journal. **July people notes**. ©2002 Tufts University. Jul. 2004. Disponível em: <<http://tuftsjournal.tufts.edu/archive/2004/august/people/index.shtml>>. Acesso em: 15 dez. 2004.

Van Vlack, L. H.; **Princípio de ciência dos materiais**. São Paulo: Edgard Blücher, Apr. 1973. 427 p.

Walgraef, D. **Spatio-temporal pattern formation**. New York: Springer-Verlag, 1997. 306 p.

You, H.; Chiarello, R. P.; Kim, H. K.; Vandervoort, K. G. X-Ray reflectivity and scanning-tunneling-microscope study of kinetic roughening of sputter-deposited gold-films during growth. **Physical Review Letters**, v. 70, n. 19, p. 2900-2903, May 1993.

APÊNDICE A

MODELOS DE CRESCIMENTO

Neste apêndice apresenta-se os diferentes processos de crescimento estudados (discretos e contínuos) e sua correspondente classe de universalidade. O modelo de deposição balística, que gera uma interface em não-equilíbrio, exemplifica muitas das propriedades essenciais de um processo de crescimento e será usado para introduzir os conceitos de escala (expoentes críticos). Além disso, apresenta-se a equação de Kardar-Parisi-Zhang (KPZ), que geralmente é utilizada para modelar a evolução do perfil de crescimento de uma interface.

A.1 Modelo de Deposição Balística

A deposição balística (DB) foi introduzida como um modelo de agregados coloidais, e posteriormente estudos concentraram-se nas propriedades de agregados porosos gerados por esse modelo. Este modelo é definido como (Figura A.1): um elemento é solto de uma posição escolhida aleatoriamente acima da superfície localizada a uma distância maior que a altura máxima da interface. O elemento segue uma trajetória vertical e ao encontrar a superfície fixa-se. Quando este elemento encontra o substrato ou uma partícula vizinha, ele pára. Os elementos depositados formam um agregado com uma geometria muito particular que evolui no tempo.

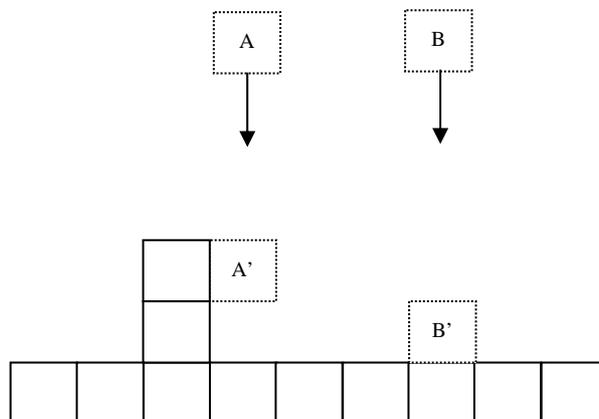


FIGURA A.1 – O modelo de DB.

Um algoritmo simples para simular uma DB em uma grade quadrada é:

- Em $t = 0$, a superfície é lisa, assim $h(i, t) = 0$ para $i = 1, \dots, L$.
- Em um tempo t , escolhe-se aleatoriamente um sítio i na grade e aumenta-se $h(i, t)$ para $h(i, t+1) = \max[h(i-1, t), h(i, t)+1, h(i+1, t)]$.

A altura média da superfície, \bar{h} , é definida por

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

onde $h(i, t)$ é a altura da coluna i no tempo t . Se a razão de deposição (número de partículas que chegam em um sítio) é constante, a altura média aumenta linearmente com o tempo:

$$\bar{h}(t) \sim t \quad (\text{A.2})$$

As flutuações das alturas da superfície ou interface em relação ao comprimento L do sistema e o tempo de deposição, que caracteriza a rugosidade da superfície ou interface, é dada pela seguinte expressão:

$$W(L, t) \equiv \sqrt{\frac{1}{L} \sum_{i=1}^L [h(i, t) - \bar{h}(t)]^2} \quad (\text{A.3})$$

Para monitorar o processo de rugosidade quantitativamente, medimos a largura da interface em função do tempo. Por definição, o crescimento começa de uma linha horizontal, a interface no tempo zero é uma linha reta, com largura zero.

Fazendo um gráfico simples, da evolução temporal da largura da superfície, é possível observar duas regiões separadas por um cruzamento no tempo t_{sat} (Figura A.2):

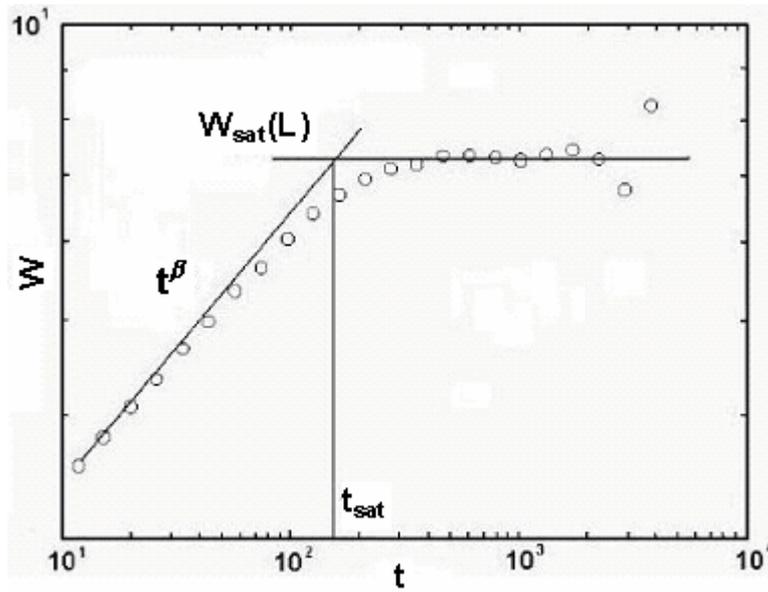


FIGURA A.2 – Evolução temporal da largura de uma interface para o modelo de DB com tamanho de sistema $L = 200$.

FONTE: Adaptada de Barabási & Stanley (1995) e Dotto (2003).

- a) inicialmente, a largura aumenta como uma potência do tempo,

$$W(L, t) \sim t^\beta \quad [t \ll t_{sat}] \quad (\text{A.4})$$

onde o expoente β , que é comumente chamado de expoente de crescimento caracteriza a dinâmica temporal dependente do processo de rugosidade;

- b) o aumento da largura pela lei de potência não continua indefinidamente, mas é seguida por um regime de saturação que dura até alcançar um valor de saturação:

$$W_{sat}(L) \sim L^\alpha \quad [t \gg t_{sat}] \quad (\text{A.5})$$

onde o expoente α , que é comumente chamado de *expoente de rugosidade*, caracteriza a rugosidade da interface saturada;

- c) o cruzamento temporal t_{sat} (algumas vezes chamado de tempo de saturação) depende do tamanho do sistema,

$$t_{sat} \sim L^z \quad (A.6)$$

onde z é chamado de *expoente dinâmico*.

Os expoentes de escala α , β e z não são independentes, e para verificar que eles obedecem a uma lei de escala, analisa-se um gráfico log-log da largura da interface em função do tempo (Figura 4.3a). Cada curva corresponde a um tamanho distinto do sistema.

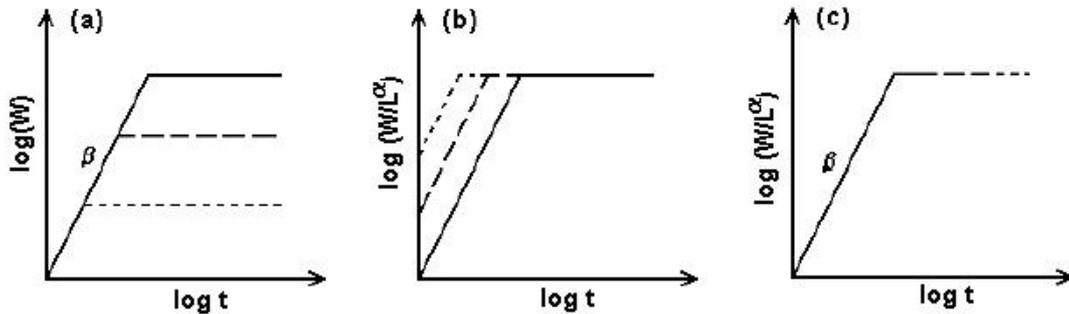


FIGURA A.3 – Representação esquemática dos passos envolvidos na reescala da rugosidade com dependência temporal.

FONTE: Adaptada de Barabási & Stanley (1995) e Dotto (2003).

Fazendo $W(L,t)/W_{sat}(L)$ em função do tempo resultará em curvas que saturam no mesmo valor, independentemente do tamanho do sistema L (Figura A.3b). Fazendo a largura como uma função de t/t_{sat} resultará em curvas com saturação de mesmas características temporais (Figura A.3c).

Essas duas observações sugerem que $W(L,t)/W_{sat}(L)$ é uma função de t/t_{sat} única, isto é

$$\frac{W(L,t)}{W_{sat}(L)} \sim f\left(\frac{t}{t_{sat}}\right) \quad (A.7)$$

onde $f(u)$ é chamada “função de escala”. Se substituirmos $W_{sat}(L)$ e t_{sat} por suas formas escalares teremos:

$$W(L, t) \sim L^\alpha f\left(\frac{t}{L^z}\right). \quad (\text{A.8})$$

Esta relação é conhecida como *relação de escala de Family-Vicsek* (Family & Vicsek, 1985).

Aproximando o ponto de cruzamento $(t_{sat}, W(t_{sat}))$ pela esquerda teremos, de acordo com (A.4), $W(t_{sat}) \sim t_{sat}^\beta$. E se aproximarmos pela direita teremos $W(t_{sat}) \sim L^\alpha$, conforme (A.5). Dessas duas relações segue que $t_{sat}^\beta \sim L^\alpha$. Daí por (A.6) temos:

$$z = \frac{\alpha}{\beta} \quad (\text{A.9})$$

A Equação (A.9), uma lei de escala ligando os três expoentes, é válida para algum processo de crescimento que obedece a uma relação de escala (A.8).

Uma importante característica do processo de crescimento do modelo de DB é que as correlações desenvolvem-se ao longo da superfície, o que implica que diferentes sítios da superfície não são completamente independentes, mas dependem das alturas de sítios vizinhos. Assim, o próximo elemento que chega a superfície fixa-se no primeiro vizinho do sítio mais próximo que encontrar. A altura desse novo elemento deverá ser igual ou maior que de seus vizinhos. As flutuações das alturas se espalharão lateralmente. Embora o processo de crescimento é local, através desse crescimento lateral a ‘informação’ sobre a altura de cada um dos vizinhos espalha-se globalmente pela 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 e é denotado por $\zeta_{||}$. No início do crescimento as alturas não estão correlacionadas. Durante a deposição, $\zeta_{||}$ cresce com o tempo. Para um sistema finito, $\zeta_{||}$ não pode crescer indefinidamente, por causa da limitação do tamanho do sistema, L . Quando $\zeta_{||}$ atinge o tamanho do sistema, a interface toda torna-se correlacionada, resultando na saturação da largura da interface. Assim, na saturação

$$\xi_{//} \sim L \quad [t \gg t_{sat}] \quad (\text{A.10})$$

e, de acordo com a equação (A.8), a saturação ocorre em um tempo t_{sat} dado por (A.6).

Substituindo L por $\xi_{//}$, obtem-se $\xi_{//} \sim t^{1/z}$, que para $t < t_{sat}$ tem-se,

$$\xi_{//} \sim t^{1/z} \quad [t \ll t_{sat}] \quad (\text{A.11})$$

O comprimento de correlação perpendicular, ξ_{\perp} , caracteriza as flutuações na direção de crescimento, e mostra o mesmo comportamento escalar como da largura da superfície,

$$\xi_{\perp} \sim W(L, t) \sim t^{\beta} \quad [t \ll t_{sat}] \quad (\text{A.12})$$

Relacionando as equações (A.11) e (A.12) tem-se

$$\xi_{\perp} = \xi_{//}^{\alpha} \quad (\text{A.13})$$

que reflete a relação auto-afim¹ entre os comprimentos nas direções perpendicular e paralela à superfície.

A.2 Modelo de Deposição Randômica

A deposição randômica (DR - conhecida também como deposição aleatória) é o mais simples dos modelos de crescimento que serão apresentados neste capítulo. Ele é definido como (Figura A.4): de uma posição escolhida aleatoriamente sobre a superfície, um elemento cai verticalmente até encontrar o topo da coluna de elementos (pré-depositados ou não) e em seguida é depositado.

¹ Enquanto objetos auto-similares são invariantes sob transformações isotrópicas (uma dilatação aumenta o tamanho do sistema uniformemente em toda direção espacial), para objetos auto-afins deve-se executar uma transformação anisotrópica (reescala por fatores diferentes nas diferentes direções espaciais). A invariância sob uma transformação anisotrópica significa que o sistema reescalado $b.R$ é idêntico a uma parte do sistema original R .

O algoritmo de simulação não poderia ser mais simples: escolhe-se uma coluna i aleatoriamente e aumentamos sua altura $h(i, t)$ por um.

O crescimento de cada coluna é independente e não há nenhum mecanismo que gere correlações ao longo da interface. Essa é a diferença fundamental entre a DR e a DB: a interface da DR não é correlacionada.

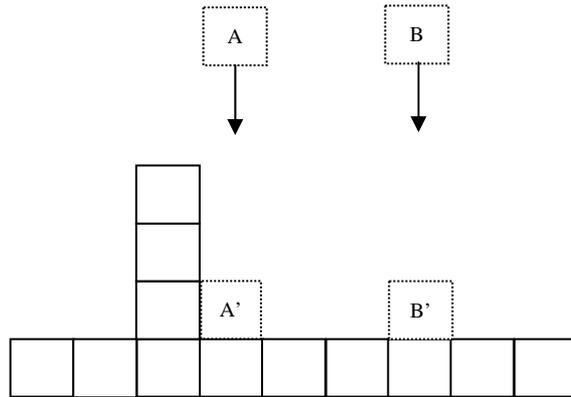


FIGURA A.4 – O modelo de DR.

A.2.1 Cálculo da Solução Exata Para a DR

Como não há correlações entre as colunas, cada coluna cresce independentemente com uma probabilidade $p = 1/L$, onde L é o tamanho do sistema. A probabilidade que uma coluna tenha altura h após a deposição de N partículas é:

$$P(h, N) = \binom{N}{h} p^h (1-p)^{N-h} \quad (\text{A.14})$$

O tempo é definido como o número médio de camadas depositadas, $t = N/L$. Então a altura média cresce linearmente com o tempo. O primeiro momento de h é dado por

$$\langle h \rangle \equiv \sum_{h=1}^N h P(h, N) = Np = \frac{N}{L} = t \quad (\text{A.15})$$

O segundo momento é:

$$\langle h^2 \rangle \equiv \sum_{h=1}^N h^2 P(h, N) = Np(1-p) + N^2 p^2. \quad (\text{A.16})$$

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

$$W^2(t) \equiv \langle (h - \langle h \rangle)^2 \rangle = \langle h^2 \rangle - \langle h \rangle^2 = Np(1-p) = \frac{N}{L} \left(1 - \frac{1}{L} \right). \quad (\text{A.17})$$

Desde que $t = N/L$ e $L \gg 1$, de (A.17) tem-se $W(t) \sim t^{1/2}$. Assim, da equação (A.4) temos,

$$\beta = \frac{1}{2}. \quad (\text{A.18})$$

O modelo de DR permite que a interface cresça indefinidamente com o tempo, isto é, sem saturação. Como não há correlações no modelo de DR, o comprimento de correlação ζ_{\parallel} é sempre zero, a interface não satura e o expoente de rugosidade não é definido. Além disso, desde que as colunas não são correlacionadas, a interface não é auto-afim.

A.3 Equações de Crescimento Estocásticas

O objetivo de uma equação de crescimento é encontrar a variação da altura da interface $h(x, t)$ em uma posição x , onde x pertence a um substrato d -dimensional. Em geral, uma equação de crescimento pode ser descrita por uma equação de continuidade:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \phi(x, t) \quad (\text{A.19})$$

onde $\phi(x, t)$ é o número de elementos por unidade de tempo que chegam a superfície na posição x no tempo t .

O fluxo de elementos não é uniforme, desde que os elementos são depositados em posições aleatórias. Essa aleatoriedade pode ser incorporada nessa teoria decompondo ϕ em dois termos, assim:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = F + \eta(x, t). \quad (\text{A.20})$$

O primeiro termo F é o número médio de elementos que chegam na posição x . O segundo, $\eta(x, t)$ reflete as flutuações randômicas no processo de deposição e é um número randômico correlacionado que tem média zero:

$$\langle \eta(x, t) \rangle = 0. \quad (\text{A.21})$$

O segundo momento do ruído é dado por

$$\langle \eta(x, t) \eta(x', t') \rangle = 2D \delta^d(x - x') \delta(t - t') \quad (\text{A.22})$$

onde D é a constante de difusão da superfície.

A relação (A.22) implica que o ruído não tem correlação no espaço e no tempo. As condições (A.21) e (A.22) estão satisfeitas se o ruído é uma distribuição Gaussiana, por exemplo.

A.4 Princípios de Simetria

Para tratar de modelos mais complicados que a deposição randômica, deve-se introduzir um método mais sistemático para derivar a equação da continuidade que descreve um modelo discreto dado, por exemplo, a deposição balística. A consideração dos princípios de simetria podem ser considerados ingredientes chaves para a derivação. A equação do movimento deve ser o mais simples possível compatível com as simetrias do problema (Barabási e Stanley, 1995). Nessa seção será derivada uma equação que descreve uma interface em equilíbrio².

Considere uma interface caracterizada pela sua altura $h(x, t)$, e assume-se que $h(x, t)$ é um valor único. O objetivo é generalizar a Equação A.20 e derivar uma equação de crescimento para interfaces correlacionadas. Assim, espera-se a seguinte forma para a equação de crescimento:

² Entende-se aqui por interface em equilíbrio que esta não é afetada por um campo externo.

$$\frac{\partial h(x,t)}{\partial t} = G(h,x,t) + \eta(x,t). \quad (\text{A.23})$$

onde $G(h,x,t)$ é uma função geral que depende da altura, posição e tempo da interface e $\eta(x,t)$ é o termo de ruído.

Os princípios de simetria do problema são:

- a) invariância sob translação no tempo: a equação de crescimento não deverá depender de onde define-se a origem temporal, ou seja, $\frac{\partial h}{\partial t}$ é invariante sob translação no tempo, assim $\frac{\partial h}{\partial(t + \delta_t)} = \frac{\partial h}{\partial t}$.
- b) translação invariante ao longo da direção de crescimento: a regra de crescimento deverá ser independente de onde $h = 0$ é definido, ou seja, $\nabla(h + \delta_h) = \nabla h$, assim ∇h sobrevive a essa transformação.
- c) translação invariante na direção perpendicular a direção de crescimento: a equação não deverá depender do real valor de x , tendo a simetria $x \rightarrow x + \delta_x$, ou seja, $\frac{\partial h(x + \delta_x)}{\partial x} = \frac{\partial h}{\partial x}$, assim ∇h sobrevive a essa transformação.
- d) simetria de rotação e inversão sobre a direção de crescimento: essa regra elimina derivadas de ordem ímpar nas coordenadas, excluindo vetores como ∇h , $\nabla(\nabla^2 h)$, etc. Por exemplo, tomando $x \rightarrow -x$ tem-se $\frac{\partial h}{\partial(-x)} = -\frac{\partial h}{\partial x}$, isto é, $\frac{\partial h}{\partial x}$ muda o sinal sob essa transformação, logo esse termo deverá ser excluído da equação de crescimento. $(\nabla h)^2$ e $(\nabla^2 h)$ sobrevivem a essa transformação desde que tenham um número par de derivativos em x .
- e) simetria acima/abaixo para h : as flutuações da interface são similares, com respeito a altura média da interface. Essa regra elimina termos como $(\nabla h)^2$,

$(\nabla h)^4$, etc. Essa simetria está intimamente conectada a natureza do equilíbrio da interface. Por exemplo, $\partial_t h = (\nabla h)^2$ sob a transformação $h \rightarrow -h$ a equação torna-se $\partial_t(-h) = (\nabla h)^2$, equivalentemente, $\partial_t h = -(\nabla h)^2$. Como $(\nabla h)^2$ muda de sinal sob essa transformação, deve ser excluído da equação de crescimento. Para problemas em não-equilíbrio essa simetria pode ser quebrada.

A.5 A Equação de Edwards-Wilkinson

A equação de Edwards-Wilkinson (EW) é uma equação formada de todas as combinações de potências de $\nabla^n h$, respeitando os princípios de simetria citados na seção anterior. Os termos que violam qualquer um desses princípios são eliminados. Assim, a equação de EW é dada por:

$$\frac{\partial h(x,t)}{\partial t} = (\nabla^2 h) + (\nabla^4 h) + (\nabla^{2n} h) + (\nabla^2 h)(\nabla h)^2 + (\nabla^{2k} h)(\nabla h)^{2j} + \eta(x,t) \quad (\text{A.24})$$

onde n, k, j são inteiros positivos, $h(x, t)$ é a altura da interface na posição x no tempo t e η é o termo de ruído que incorpora o caráter estocástico das flutuações da interface no processo de crescimento. Os termos a partir de $(\nabla^4 h)$ são desprezados pois, no limite hidrodinâmico (Barabási e Stanley, 1995), estes são irrelevantes quando comparados com o termo $(\nabla^2 h)$. Nesse limite hidrodinâmico, derivadas de alta ordem devem ser menos importantes quando comparados com derivadas de mais baixa ordem, assim, não afetando o comportamento escalar da equação de crescimento. Usando argumentos de escala comprova-se essas afirmações: reescalando a interface na direção x por um fator b tem-se $x \rightarrow x' \equiv bx$; assumindo uma interface auto-afim com expoente de rugosidade α , a altura da interface deve ser reescalada como $h \rightarrow h' \equiv b^\alpha h$. Como resultado dessa transformação reescala-se $(\nabla^2 h)$ e $(\nabla^4 h)$,

$$\nabla^2 h \rightarrow \nabla'^2 h' \equiv b^{\alpha-2} \nabla^2 h \quad (\text{A.25})$$

e

$$\nabla^4 h \rightarrow \nabla'^4 h' \equiv b^{\alpha-4} \nabla^4 h \quad (\text{A.26})$$

No limite hidrodinâmico ($b \rightarrow \infty$), o termo $\nabla^4 h \rightarrow 0$ mais rápido que $\nabla^2 h$. Por isso $(\nabla^4 h)$ é irrelevante comparado com $(\nabla^2 h)$ e é negligenciado. Argumentos similares podem ser usados para mostrar que $(\nabla^2 h)(\nabla h)^2$ é mais relevante dos possíveis termos $(\nabla^{2k} h)(\nabla h)^{2j}$ de (A.21), mas é irrelevante comparado com o termo $(\nabla^2 h)$.

Assim, a equação mais simples que descreve as flutuações de uma interface em equilíbrio, é a equação de EW que tem a forma:

$$\frac{\partial h(x,t)}{\partial t} = \nu \nabla^2 h + \eta(x,t) \quad (\text{A.27})$$

onde ν é a tensão superficial, portanto $\nu \nabla^2 h$ é o termo que suaviza a superfície.

A.5.1 Resolvendo a Equação de Edwards-Wilkinson

Há duas maneiras de se obter os expoentes de escala da equação de EW: usando argumentos de escala ou simplesmente resolvendo a equação. Apresenta-se aqui a solução da equação usando argumentos de escala.

Se a interface é auto-afim, deve-se reescalonar horizontalmente

$$x \rightarrow x' \equiv bx \quad (\text{A.28})$$

e verticalmente

$$h \rightarrow h' \equiv b^\alpha h \quad (\text{A.29})$$

Espera-se que a Equação (A.27) seja invariante sob essas transformações. Como a rugosidade da interface depende do tempo t , para comparar duas interfaces obtidas em diferentes momentos, deve-se reescalar o tempo também,

$$t \rightarrow t' \equiv b^z t \quad (\text{A.30})$$

Os expoentes que aparecem nas expressões (A.29) e (A.30) são os mesmo que foram introduzidos em (A.5) e (A.6), de rugosidade e dinâmico respectivamente. Eles serão determinados pela equação de EW (A.27) utilizando equações de transformação de reescala em cada termo.

Substituindo (A.28), (A.29) e (A.30) em (A.27) encontra-se:

$$b^{\alpha-z} \frac{\partial h}{\partial t} = \nu b^{\alpha-2} \nabla^2 h + b^{-d/2-z/2} \eta \quad (\text{A.31})$$

onde d é a dimensão da superfície no espaço ($d+1$).

Multiplicando ambos os lados de (A.31) por $b^{z-\alpha}$, obtém-se:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \nu b^{z-2} \nabla^2 h + b^{-d/2+z/2-\alpha} \eta. \quad (\text{A.32})$$

Para encontrar o corretos valores dos expoentes α e z , deve-se lembrar que a equação de EW deve ser invariante sob a transformação (A.31). Assim, para assegurar a invariância de escala, cada termo do lado direito de (A.32) devem ser independentes de b , o que implica em

$$z = 2 \quad (\text{A.33})$$

e

$$\alpha = \frac{2-d}{2}. \quad (\text{A.34})$$

Como $z = \alpha/\beta$,

$$\beta = \frac{2-d}{4}. \quad (\text{A.35})$$

A equação de EW define uma nova universalidade de classes diferente da DR. A principal diferença entre as duas universalidades de classe são as correlações entre sítios

vizinhos, correlações estas presentes no modelo de EW e ausentes na DR. A principal característica que torna a equação linear é a existência da simetria vertical em h . Essa simetria exclui termos não-lineares como $(\nabla h)^2$, que se incorporado a equação, mudariam as propriedades de escala.

Como há um crescimento lateral da estrutura nas amostras estudadas então foi necessário utilizar uma equação de crescimento que apresente um termo responsável por esse tipo de comportamento. A equação de KPZ apresentada em 1986 por Kardar, Parisi e Zhang, para modelar a evolução do perfil do crescimento de uma interface, possui um termo não-linear que descreve o crescimento lateral (Kardar, Parisi e Zhang, 1986).

A.6 A Equação de KPZ

A equação de EW foi a primeira equação da continuidade usada para estudar o crescimento de interfaces por deposição de elementos. Adicionando termos não lineares a este tipo de equação (uma equação linear), as propriedades de escala mudam. A primeira extensão da equação de EW incluindo termos não lineares é a equação de KPZ (Kardar, Parisi e Zhang, 1986). Esta equação é construída a partir da equação de EW preservando princípios de simetria e princípios físicos, motivando a adição de termos não lineares na teoria linear. Ela é capaz de explicar os valores dos expoentes obtidos para o modelo de DB. Uma conexão entre a DB e a equação de KPZ foi recentemente derivada utilizando métodos analíticos por Nagatani, 1998 e Katzav e Schwartz, 2003.

A.6.1 Construção da equação de KPZ

O primeiro passo é construir uma equação de continuidade, generalizando a equação de EW, de modo que apresente um crescimento lateral. Para incluir o crescimento lateral na equação de crescimento, considera a adição de uma nova partícula à superfície. Assim, quando uma partícula é adicionada o crescimento ocorre localmente normal à interface, gerando um aumento δh ao longo do eixo h . Pelo teorema de Pitágoras tem-se (Figura A.5):

$$\delta h = \left[(v\delta\delta)^2 + (v\delta\delta\nabla h)^2 \right]^{1/2} = v\delta\delta \left[1 + (\nabla h)^2 \right]^{1/2}. \quad (\text{A.36})$$

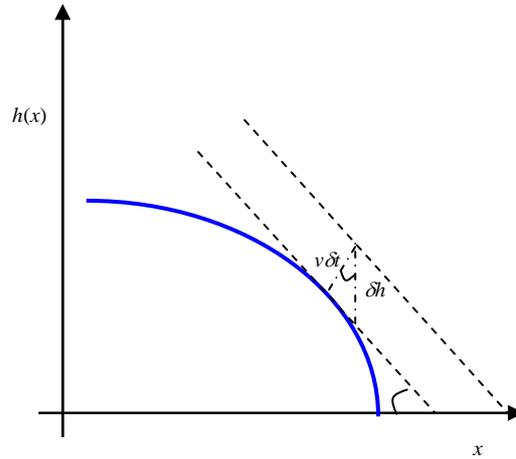


FIGURA A.5 – A origem do termo não linear na equação de KPZ.

Se $|\nabla h| \ll 1$ (distância pequenas entre os elementos) pode-se expandir (A.36),

$$\frac{\partial h(x,t)}{\partial t} = v + \frac{v}{2}(\nabla h)^2 + \dots \quad (\text{A.37})$$

sugerindo que o termo não linear da forma $(\nabla h)^2$ deve estar presente na equação de crescimento para refletir a presença do crescimento lateral.

Adicionando o termo não linear $(\nabla h)^2$ a equação de EW, obtemos a equação de KPZ:

$$\frac{\partial h(x,t)}{\partial t} = v\nabla^2 h + \frac{\lambda}{2}(\nabla h)^2 + \eta(x,t) \quad (\text{A.38})$$

onde o termo $v\nabla^2 h$ descreve a relaxação da interface causada pela tensão superficial v . O termo de ruído satisfaz (A.21) e (A.22).

A equação de KPZ respeita os princípios de simetria a) – d) citados na seção A.4, mas o princípio e) é quebrado. A origem dessa quebra de simetria é a existência de uma força dirigida F , perpendicular a interface, que seleciona uma direção de crescimento particular para a interface. Por exemplo, na DB essa simetria é quebrada devido a propriedade de crescimento lateral do modelo.

A.6.2 Resolvendo a Equação de KPZ

Para mostrar como o termo não linear é de fato relevante e afeta os valores do expoente de escala, a equação de KPZ será resolvida usando argumentos de escala. As transformações de escala

$$\begin{aligned}x &\rightarrow bx \\h &\rightarrow b^\alpha h \\t &\rightarrow b^z t\end{aligned}\tag{A.39}$$

transformam a equação (A.38) em

$$b^{\alpha-z} \frac{\partial h}{\partial t} = \nu b^{\alpha-2} \nabla^2 h + \frac{\lambda}{2} b^{2\alpha-2} (\nabla h)^2 + b^{-d/2-z/2} \eta\tag{A.40}$$

Comparando $b^{\alpha-2} \nabla^2 h$ com $b^{2\alpha-2} (\nabla h)^2$, no limite $b \rightarrow \infty$, o termo não linear é dominante sobre o termo de tensão superficial, para $\alpha > 0$. Multiplicando a equação (A.40) por $b^{z-\alpha}$, obtém-se

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \nu b^{z-2} \nabla^2 h + \frac{\lambda}{2} b^{\alpha+z-2} (\nabla h)^2 + b^{-d/2+z/2-\alpha} \eta.\tag{A.41}$$

Para garantir a invariância de escala, (A.41) deve ser independente de b . Entretanto, esse procedimento fornece três relações de escala para dois expoentes, α e z . Mas como o termo não linear é dominante quando comparado com o termo linear (referente a tensão superficial), o termo $\nu \nabla^2 h$ pode ser negligenciado. Assim obtém-se

$$\begin{aligned}\alpha &= \frac{(2-d)}{3} \\ \beta &= \frac{(2-d)}{(4+d)} \\ z &= \frac{(4+d)}{3}\end{aligned}\tag{A.42}$$

Para este reescalonamento, quando $d=1$, tem-se $\alpha = 1/3$, $\beta = 1/5$ e $z = 5/3$, que são diferentes dos resultados numéricos obtidos por P. Meakin em 1986 (Meakin et al, 1986), $\alpha \sim 0.47$ e $\beta \sim 0.33$. A razão desses valores não coincidirem é que reescalando o sistema, os diferentes termos que aparecem na equação de crescimento (v , λ e D) estão acoplados uns aos outros e não podem ser renormalizados independentemente. Assim, não pode-se assumir simplesmente que os expoentes de b são iguais a zero, desde que v , λ e D também podem mudar sob reescala.

Para obter os expoentes de escala, é utilização da equação de Burgers que combinada com argumentos de escala resulta na relação entre os dois expoentes independentes. Assim, dada a equação de KPZ

$$\frac{\partial h(x,t)}{\partial t} = v \nabla^2 h + \frac{\lambda}{2} (\nabla h)^2 + \eta(x,t) \quad (\text{A.43})$$

aplicando o gradiente (∇) em todos os termos, tem-se

$$\nabla \frac{\partial h}{\partial t} = v \nabla (\nabla^2 h) + \frac{\lambda}{2} \nabla ((\nabla h)^2) + \nabla \eta \quad (\text{A.44})$$

Considerando h contínua, a equação acima fica

$$\frac{\partial}{\partial t} (\nabla h) = v \nabla (\nabla \cdot \nabla h) + \frac{\lambda}{2} \nabla (\nabla h \cdot \nabla h) + \nabla \eta. \quad (\text{A.45})$$

Fazendo uma mudança de variável da forma $v = -\nabla h$ obtem-se

$$-\frac{\partial v}{\partial t} = -v \nabla (\nabla \cdot v) + \frac{\lambda}{2} \nabla (v \cdot v) + \nabla \eta. \quad (\text{A.46})$$

Trabalhando com o termo que contém $\lambda/2$ tem-se

$$\frac{\lambda}{2} \nabla (v \cdot v) = \frac{\lambda}{2} (\nabla v \cdot v + v \cdot \nabla v) = \lambda v \cdot \nabla v \quad (\text{A.47})$$

que substituindo em (A.46) tem-se

$$\frac{\partial v}{\partial t} + \lambda v \cdot \nabla v = \nu \nabla^2 v - \nabla \eta. \quad (\text{A.48})$$

A equação (A.48) é a equação de Burgers para um campo de velocidade irrotacional usado o estudo da turbulência ($\nabla \times v = 0$), onde v é a velocidade do fluido, ν é a viscosidade e $\nabla \eta$ é uma força aleatória. Esta equação é invariante frente a uma transformação Galileana³.

O termo da esquerda da equação (A.48) é a derivada total,

$$\frac{Dv}{Dt} = \frac{\partial v}{\partial t} + \lambda v \cdot \nabla v. \quad (\text{A.49})$$

Para qualquer reescala, espera-se que a derivada total de (A.49) permaneça invariante para $\lambda = 1$. Quando reescala-se a Equação (A.41), 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

$$\alpha + z = 2. \quad (\text{A.50})$$

A Equação (A.50) estabelece uma relação entre os dois expoentes desconhecidos α e $z = \alpha/\beta$ que caracterizam o crescimento. Essa relação de escala é válida para qualquer dimensão e o valor dos expoentes podem ser obtidos por conceitos de grupo de renormalização.

Em um substrato unidimensional, pelo teorema da flutuação-dissipação, obtém-se os seguintes valores para esses parâmetros (Barabási et al, 1995):

$$\alpha = \frac{1}{2}, \quad z = \frac{3}{2} \quad e \quad \beta = \frac{1}{3}. \quad (\text{A.51})$$

³ Invariância é uma propriedade que algumas leis físicas possuem sob certas transformações de sistemas de coordenadas. Ela é muito importante visto que pode ser considerada uma medida da abrangência da validade das equações que regem os processos físicos. A invariância Galileana diz que as equações são invariantes a mudança de referencial.

Comparando com os resultados obtidos numericamente por P. Meakin em 1986 (Meakin et al. 1986), para o modelo de DB, nota-se concordância entre os valores, sugerindo que a equação de KPZ e o modelo de DB pertencem à mesma universalidade de classes.

APÊNDICE B

ANÁLISE DE PADRÕES GRADIENTES

A técnica de Análise de Padrões Gradientes expressa na literatura internacional como GPA (Gradient Pattern Analysis), é capaz de caracterizar a formação e evolução de padrões através das correlações espaço-temporais entre as amplitudes das flutuações em pequena e larga escala (gradientes de flutuação de energia).

Recentemente, o GPA foi aplicado em um conjunto canônico de imagens de amostras de SP obtidas por *Scanning Force Microscopy* (SFM) (Da Silva et al, 2000a). O operador *Asymmetric Amplitude Fragmentation*¹⁹ (AAF) foi aplicado às imagens de três amostras típicas de SP distintas por níveis de energia de absorção (que tem relação direta com a fotoluminescência do material) e raio de aspecto (como medida de rugosidade). Devido à alta sensibilidade do parâmetro de fragmentação assimétrica para quantificar as estruturas finas assimétricas em padrões complexos estendidos, uma classificação das amostras canônicas de SP, de mesmo tamanho, usando valores de fragmentação assimétrica foi usado para caracterizar quantitativamente a porosidade do silício. Eles mostraram que, para um conjunto de amostras canônicas, o único parâmetro que mostra uma relação direta com a energia de absorção é a fragmentação assimétrica de amplitude. Com este resultado eles interpretaram a porosidade não somente em termos de quantidade de rugosidade, mas em termos de complexidade estrutural da rugosidade.

Neste apêndice apresenta-se o formalismo da Análise de Padrões Gradientes e os quatro momentos gradientes, em particular o primeiro momento (parâmetro relacionado a fragmentação assimétrica das amplitudes), que foi usado neste trabalho afim de

¹⁹ A medida de quebras de simetria do campo gradiente, obtida através do valor de g_1 , pode ser extraída obtida por meio do operador computacional AAF (Asymmetric Amplitude Fragmentation), que mede o grau de fragmentação assimétrica das amplitudes.

obtenção do nível de fragmentação assimétrica das amplitudes nas amostras e no modelo KPZ.

B.1 O Formalismo da Análise de Padrões Gradientes

Considere um padrão espacialmente gerado em duas dimensões (x, y) representado pela matriz das amplitudes $\mathcal{M} = \mathcal{L}^{\ell \times \ell} \{M(1,1), \dots, M(i, j), \dots, M(\ell, \ell) \mid i, j \in I \text{ e } M \in \mathfrak{R}\}$. Essencialmente, \mathcal{M} corresponde a uma seqüência de grades quadradas com dimensões espaciais, x e y , estando discretizadas em $\ell \times \ell$ pixels, com $i = 1, \dots, \ell$ e $j = 1, \dots, \ell$. Assim, uma sucessão dinâmica de N grades, $\mathcal{L}_0, \mathcal{L}_1, \dots, \mathcal{L}_N$ está relacionada à visualização da evolução temporal de um envelope de amplitude $\mathcal{M}_{x,y,t} \equiv \varepsilon(x,y,t)$. Usualmente, a intensidade da amplitude $\varepsilon(i, j)$, representa uma medida local de energia espacialmente distribuída. A flutuação espacial do padrão global $\varepsilon(x, y)$, para um dado instante t , pode ser caracterizada através do campo vetorial gradiente $G_t = \nabla[\varepsilon(x, y)]_t$ (Rosa, Sharma e Valdivia, 1999). Uma flutuação espacial local, entre um par de intensidades, pertencentes ao padrão global, é caracterizada por seu vetor gradiente, definido entre cada par de pontos da grade bi-dimensional. Nesta representação, o valor relativo entre as amplitudes (que determinam a norma e a orientação de cada vetor) é dinamicamente mais relevante do que os seus valores absolutos (Rosa et al, 2003).

B.2 Os Momentos Gradientes

Dentro do formalismo da GPA, um campo vetorial gradiente $G_t = \nabla[\varepsilon(x,y)]_t$, composto por V vetores r , onde cada vetor $r_{i,j}$, localizado na posição (i,j) do campo gradiente, caracterizado por sua norma e fase ($r_{i,j} = (r, \Phi)$), pode ser descrito pela composição de quatro momentos gradientes (Figura B.1). O momento gradiente de primeira ordem, g_1 , representa uma medida global da distribuição de todos os vetores, isto é, de todas as normas e suas respectivas fases localizadas no campo gradiente. O momento gradiente de segunda ordem, g_2 , representa a diversidade correspondente ao conjunto dos módulos dos vetores, o momento gradiente de terceira ordem, g_3 , representa a diversidade correspondente à fase dos vetores, e o quarto momento, g_4 , uma representação complexa que conjuga a norma dos vetores (extraída da matriz composta por todas as normas

locais) e a fase dos vetores (extraída da matriz composta por todas as respectivas fases locais). Os conjuntos que representam o padrão gradiente e os seus respectivos momentos associados estão ilustrados na Figura B.1.

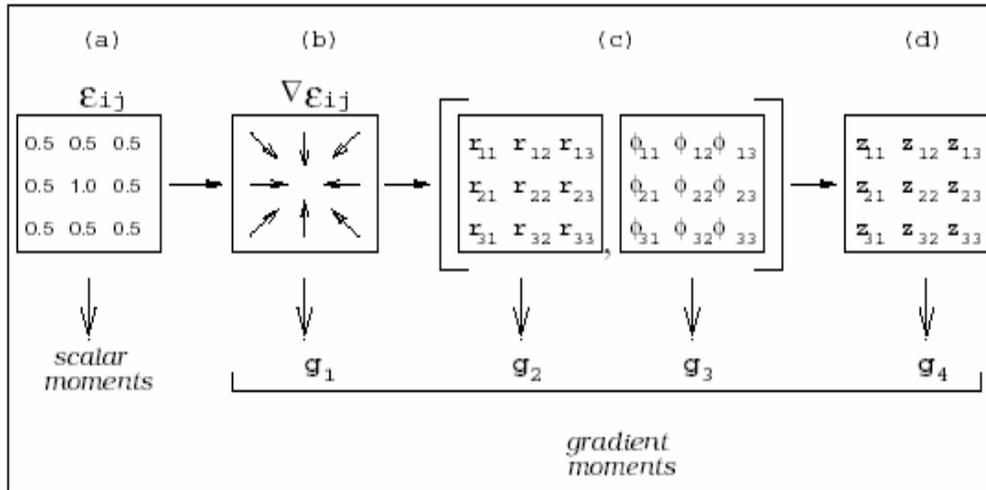


FIGURA B.1 – Momentos associados ao padrão gradiente: (a) Matriz de amplitudes, (b) Conjunto das flutuações de amplitude, pixel a pixel, representado pelo campo gradiente, (c) Conjuntos das normas e das fases correspondentes ao campo gradiente, e (d) Conjuntos dos números complexos correspondentes ao campo gradiente.

FONTE: Adaptada de Rosa et al (2003).

Considerando os conjuntos de $\{r\}$ e $\{\Phi\}$ como sendo grupos compactos discretos, espacialmente distribuídos, os momentos gradientes são equivalentes a medidas de Haar, h , as quais possuem a propriedade de serem invariantes à rotação e a translação da amplitude:

$$g_1^{(t)} \equiv h_1(\{(r_1, \Phi_1), \dots, (r_k, \Phi_k), \dots, (r_V, \Phi_V)\}_t)$$

$$g_2^{(t)} \equiv h_2(\{r_1, \dots, r_k, \dots, r_V\}_t)$$

$$g_3^{(t)} \equiv h_3(\{\Phi_1, \dots, \Phi_k, \dots, \Phi_V\}_t)$$

$$|g_4^{(t)}| \equiv h_4(\{r_1, \dots, r_k, \dots, r_V\}_t) \quad \text{e} \quad \Phi g_4^{(t)} \equiv h_4(\{\Phi_1, \dots, \Phi_k, \dots, \Phi_V\}_t).$$

A partir da definição de g_1, g_2, g_3 e g_4 é possível representar o campo gradiente $G_t = \nabla[\varepsilon(x,y)]_t$, como sendo um conjunto de quatro momentos gradientes $G_t = (g_1, g_2, g_3, g_4)$ (Rosa et al, 2003).

Neste trabalho obteve-se medidas apenas do primeiro momento gradiente capaz de caracterizar quebras de simetria no campo gradiente de uma matriz. Nesse sentido, a técnica de análise de padrões gradientes pode ser um método importante na investigação da morfologia de materiais porosos (Da Silva et al, 2000b).

B.3 O Primeiro Momento Gradiente

A medida de quebras de simetria do campo gradiente, obtida através do valor de g_1 , pode ser extraída por meio do operador computacional AAF (*Asymmetric Amplitude Fragmentation*), que mede o grau de fragmentação assimétrica das amplitudes (Rosa, 1996). Padrões bidimensionais sem fragmentação (por exemplo, aquele dado por um envelope Gaussiano) ou padrões fragmentados com simetria total (por exemplo, aquele dado por um envelope Besseliano) possuem momento gradiente g_1 nulo (não há desordem na distribuição – ver Figura B.2) . Este operador computacional gera uma medida da assimetria global do padrão espaço-temporal, quantificando, no tempo, as possíveis quebras de simetria (Figura B.3).

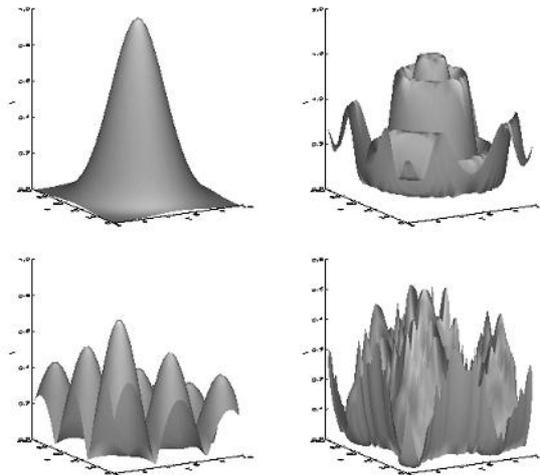


FIGURA B.2 – Exemplos de padrões bidimensionais. a) Envelope sem fragmentação espacial; (b) Envelope com fragmentação espacial totalmente simétrica; (c) Envelope com fragmentação espacial assimétrica; (d) Envelope com fragmentação espacial totalmente assimétrica.

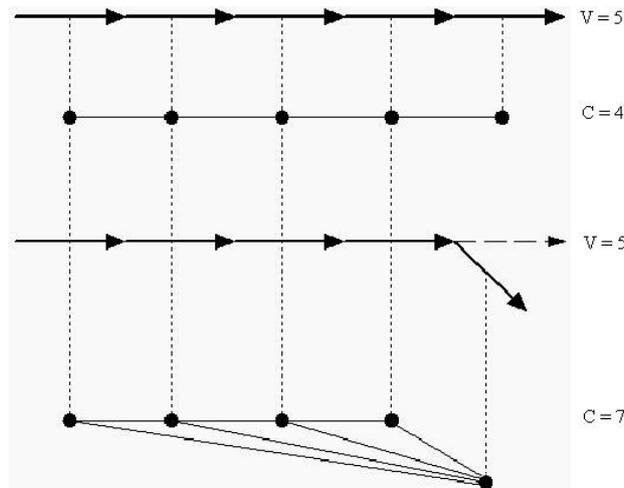


FIGURA B.3 – Exemplo de quebra de simetria no campo gradiente.
 FONTE: Adaptada de Rosa, Sharma e Valdivia (1999).

De $\nabla(\mathcal{M})$ os pares de vetores simétricos (isto é, os pares de vetores que tem o mesmo módulo, mas direções opostas) são removidos, obtendo um campo formado somente por vetores assimétricos $\nabla_A(\mathcal{M})$ (Rosa et al, 2003 e Rosa, Sharma e Valdivia, 1999). A medida de fragmentação espacial assimétrica g_I^a é definida como:

$$g_I^a \equiv \frac{C - V_A}{V_A} \quad (C \geq V_A > 0) \quad (\text{B.1})$$

onde V_A é o número de vetores assimétricos e C o número de barras de correlação gerado pela triangulação de Delaunay tomando o ponto médio de cada vetor assimétrico como vértice. A triangulação de Delaunay $T_D(C, V_A)$, neste contexto, é um campo fracionário com dimensão menor que a dimensão da grade (Rosa, Sharma e Valdivia, 1999). Quando não há nenhuma correlação assimétrica no padrão, o número total de vetores assimétricos é zero, e então, por definição, o momento gradiente g_I é nulo. Para uma determinada grade de tamanho $\ell \times \ell$, o padrão totalmente desordenado gera o mais alto valor para g_I , padrões convectivos compostos por estruturas em forma de rolos e labirintos, por exemplo, apresentam valores específicos não-nulos para g_I . Ou seja, esse parâmetro quantifica o nível de flutuações assimétricas.

B.3.1 O Regime Assintótico do Primeiro Momento Gradiente

Um experimento com matrizes randômicas de tamanho $n \times n$, no domínio real, com n variando de $n = 3$ para $n = 128$, com valores no intervalo $(0,1)$, foi usado para investigar a diferença entre os valores C e V_A (Rosa, Sharma e Valdivia, 1999). Os resultados mostraram que $C - V_A$ é linearmente proporcional ao aumento de V_A . Por isso decidiu-se normalizar a diferença $C - V_A$ por V_A . Com essa normalização foi possível verificar que os valores de $(C - V_A) / V_A$ convergem rapidamente para dois conforme aumenta-se o valor de V_A (Figura A.4). Esse regime assintótico implica na necessidade de maior exatidão dos valores para comparar matrizes diferentes de mesmo tamanho e mostra como a quantidade $(C - V_A) / V_A$ é extremamente sensível a pequenas mudanças na distribuição dos vetores no campo gradiente. A Tabela B.1 mostra que valores de $(C - V_A) / V_A$ para campos assimétricos com $V_A \geq 400$ apresentam valores significativos até a ordem de 10^{-4} . Portanto, valores diferentes da razão $(C - V_A) / V_A$ para campos assimétricos com $V_A \geq 400$ devem ser comparados, considerando significativos os dígitos até a ordem de 10^{-4} . Os parâmetros $\langle V_{A,\max} \rangle$ e $\langle C_{\max} \rangle$ da Tabela B.1, são respectivamente as médias para os valores máximos calculados dos vetores assimétricos e o número de barras de correlação da triangulação. O σ é o desvio padrão dos valores médios.

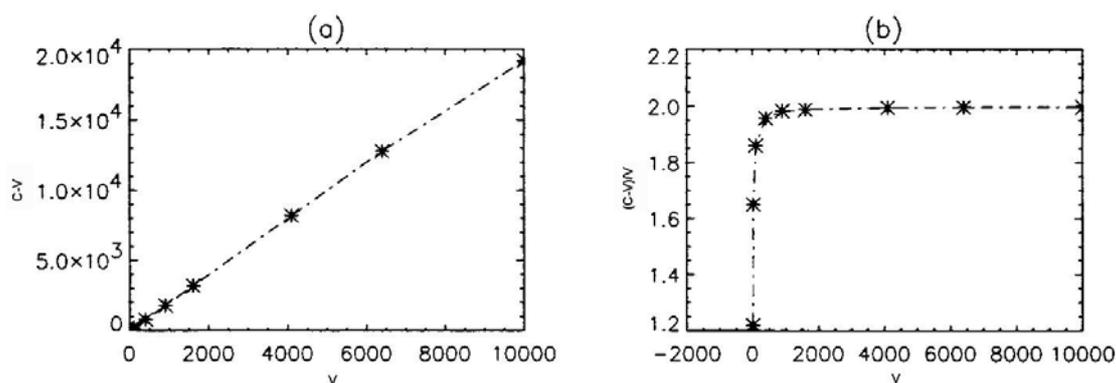


FIGURA B.4 – Análise da diferença entre os valores C e V_A . a) Curva da diferença $(C - V_A)$ em função de V_A . b) Curva da razão $(C - V_A) / V_A$ em função de V_A .
FONTE: Adaptada de Rosa, Sharma e Valdivia (1999).

TABELA B.1 – Parâmetros de fragmentação assimétrica para matrizes randômicas de diferentes tamanhos.

| $n \times n$ | $\langle V_{A,\max} \rangle$ | $\langle C_{\max} \rangle$ | $\left\langle \frac{\langle C_{\max} \rangle - \langle V_{A,\max} \rangle}{\langle V_{A,\max} \rangle} \right\rangle$ | σ |
|--------------|------------------------------|----------------------------|---|----------|
| 3 x 3 | 9 | 18 | 1,2200 | 0,2200 |
| 5 x 5 | 25 | 65 | 1,6500 | 0,1700 |
| 10 x 10 | 100 | 285 | 1,8600 | 0,0120 |
| 20 x 20 | 400 | 1186 | 1,9575 | 0,0076 |
| 30 x 30 | 900 | 2685 | 1,9833 | 0,0031 |
| 40 x 40 | 1600 | 4781 | 1,9881 | 0,0016 |
| 64 x 64 | 4096 | 12269 | 1,9954 | 0,0009 |

FONTE: Adaptada de Rosa, Sharma e Valdivia (1999).

Devido a essa alta sensibilidade de $(C - V_A) / V_A$ é necessário uma maneira de ampliar esse intervalo de diferença entre dois valores muito próximos. Da Silva et al, 2000a apresentaram a seguinte expansão logarítmica:

$$g_{1,2}^a \equiv -2 - \log(2 - g_1^a) \quad (\text{B.2})$$

Note que para $V_A = 0$ e $C < V_A$ não há campo de triangulação, e não há fragmentação assimétrica. Uma diferença de 0.01 entre dois valores de $g_{1,2}^a$ em experimentos numéricos usando uma grade randômica, corresponde a uma variação de 25% na quantidade de assimetria do campo gradiente (Da Silva et al, 2000a). Assim, como se está trabalhando com um regime assintótico, $g_{1,2}^a$ é válido somente para valores de $g_1^a \geq 1.99$. Desta maneira, é possível encontrar a porcentagem de fragmentação assimétrica de um conjunto canônico da amostra. O parâmetro ϕ , introduzido por Da Silva et al, 2000a, é a quantidade de fragmentação assimétrica de $g_{1,2}^a$ em unidade de porcentagem e é dado por

$$\phi = 100 \left[1 - 2.x \left(g_{1,2}^{a,\max} - g_1^{a,\max} \right) \right] \quad (\text{B.3})$$

Para esse cálculo é necessário introduzir o conceito de $g_{1,2}^{a,\max}$ e $g_1^{a,\max}$. O valor de $g_1^{a,\max}$ está relacionado a Triangulação de Delaunay. Pode-se definir a Triangulação de Delaunay como qualquer triangulação obtida da inserção de arestas ao Diagrama de Delaunay onde esse é o grafo cujos vértices são os sítios de Voronoi e cada face do grafo é associada com uma face do Diagrama de Voronoi²⁰. Assim, pode-se afirmar que a “Triangulação de Delaunay é o dual²¹ do Diagrama de Voronoi” (Esperança e Cavalcanti, 2002). As características de dualidade são tais que o dual de um objeto deve ter estrutura similar, e o dual do dual é o primal. Esta técnica é usada há muito tempo, por exemplo, em programação linear, onde, em alguns casos, é mais fácil resolver o problema dual em vez do primal. Assim, a Triangulação de Delaunay por ser dual do Diagrama de Voronoi obedece a seguinte propriedade: “Para $n \geq 3$, o número dos vértices do Diagrama de Voronoi de um conjunto de n pontos em um plano é de no máximo $2n-5$ e o número de arestas é no máximo $3n-6$ ”. Conseqüentemente, um campo gradiente com um número máximo de arestas ($C^{\max} = 3V-6$) terá:

$$g_1^{\max} \equiv \frac{C^{\max} - V}{V} = \frac{3V - 6 - V}{V} = \frac{2V - 6}{V} \mid C^{\max} \geq V > 0 \quad (B.4)$$

No caso do GPA, o primeiro momento gradiente é calculado para um número máximo de vetores assimétricos. Logo, tem-se

$$g_1^{a,\max} \equiv \frac{C^{\max} - V_A^{\max}}{V_A^{\max}} = \frac{3V_A^{\max} - 6 - V_A^{\max}}{V_A^{\max}} = \frac{2V_A^{\max} - 6}{V_A^{\max}} \mid C^{\max} \geq V_A^{\max} > 0 \quad (B.5)$$

Como visto anteriormente, g_1^a deve ser $\geq 1,99$, então

²⁰ É uma partição do R^n em polígonos convexos associados a um conjunto de sítios. O conceito foi discutido em 1850 por Dirichlet e em 1908 num artigo do matemático russo George Voronoi. Essa é a segunda estrutura mais importante em Geometria Computacional perdendo apenas para o fecho convexo. Possui todas as informações necessárias sobre a proximidade de um conjunto de pontos. É a estrutura dual da triangulação de Delaunay (Esperança e Cavalcanti, 2002).

²¹ Muitas estruturas possuem uma espécie de *inversa*, como os números reais, as matrizes, e etc. Esta dualidade, como é chamada, pode se apresentar de diversas formas. Suas características são tais que o dual de um objeto primal deve ter estrutura semelhante, e o dual do dual é o primal (Guedes, 1996).

$$g_1^{a,\max} \equiv \frac{2V_A^{\max} - 6}{V_A^{\max}} \geq 1.99 \Rightarrow V_A^{\max} \geq 600 \quad (\text{B.6})$$

Trabalhando com um conjunto de matrizes quadradas ($n \times n$) de diversos tamanhos, tais que todos os vetores do campo gradiente sobrevivam, isto é, tenha-se um número máximo de V_A . Assim, a matriz quadrada com o maior valor de $g_1^{a,\max}$ é de tamanho 25×25 . Logo, só é possível aplicar $g_{1,2}^{a,\max}$ para matrizes maiores ou iguais a 25×25 e/ou com $V_A \geq 600$. Este fato impõe uma restrição ao tamanho mínimo das matrizes que podem ser geradas através de simulação.

APÊNDICE C

ESPECTROS DE ASSIMETRIA PARA MODELOS DE FORMAÇÃO

C.1 Modelo DB 2D

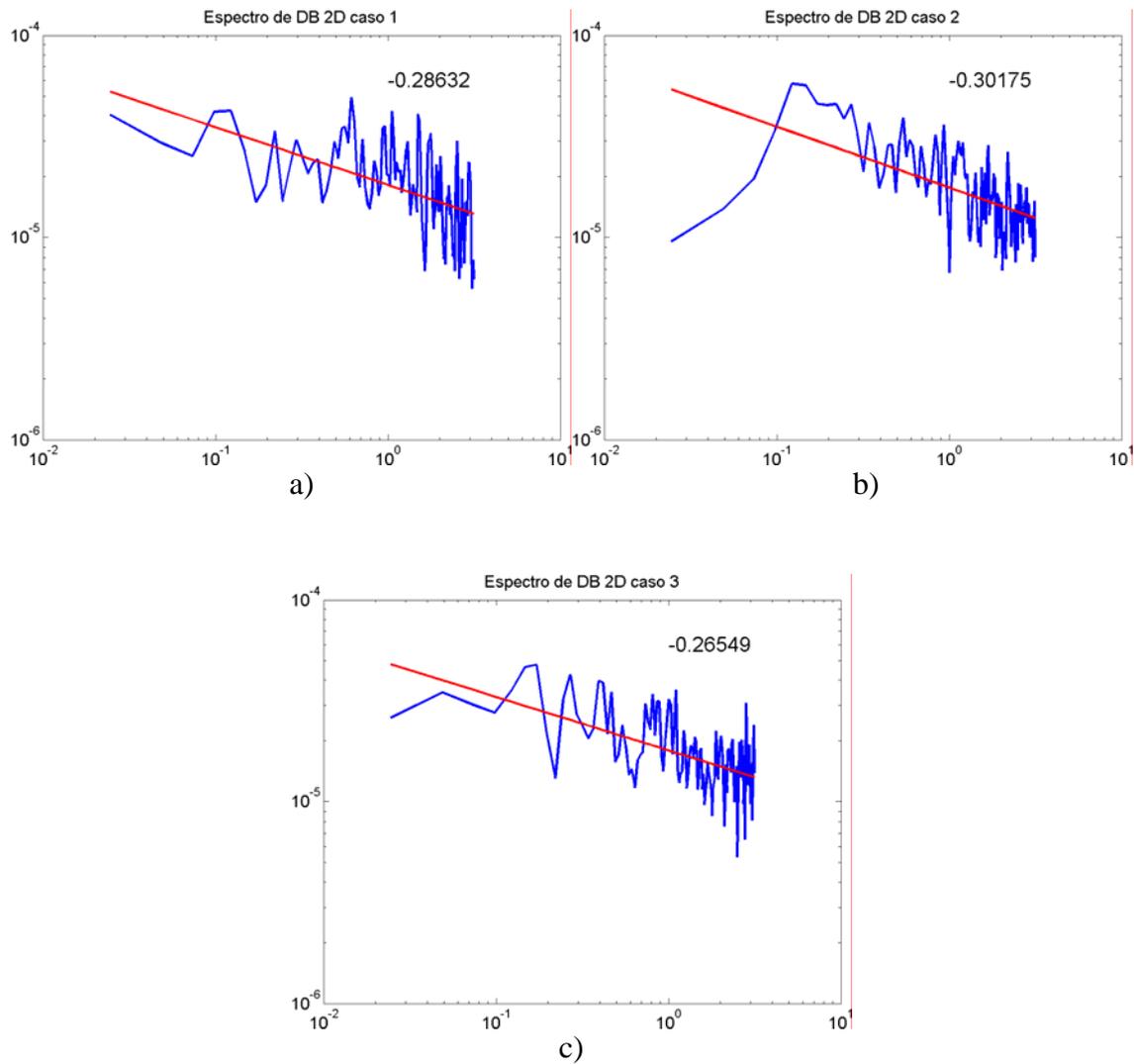


FIGURA C.1 – Espectro de assimetria a simulação da DB 2D. a) Caso1; b) Caso 2; c) Caso 3.

C.2 Modelo KPZ 2D

C.2.1 Variando o Parâmetro Relacionado à Tensão Superficial (ν)

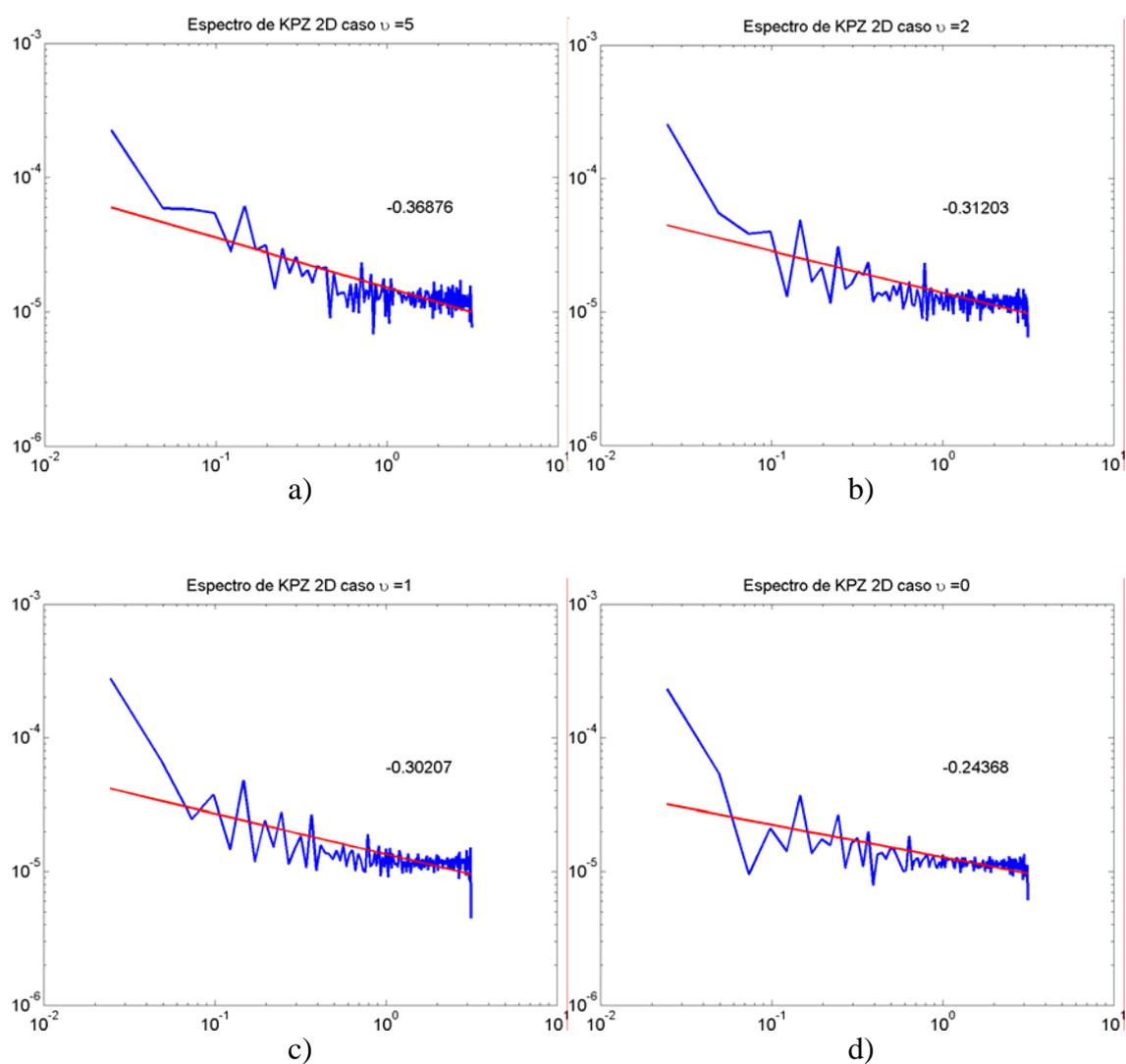


FIGURA C.2 – Espectro de assimetria a simulação da KPZ 2D quando: a) $\nu = 5$; b) $\nu = 2$; c) $\nu = 1$; d) $\nu = 0$; e) $\nu = -0,1$; f) $\nu = -0,2$; e g) $\nu = -0,3$ (continua).

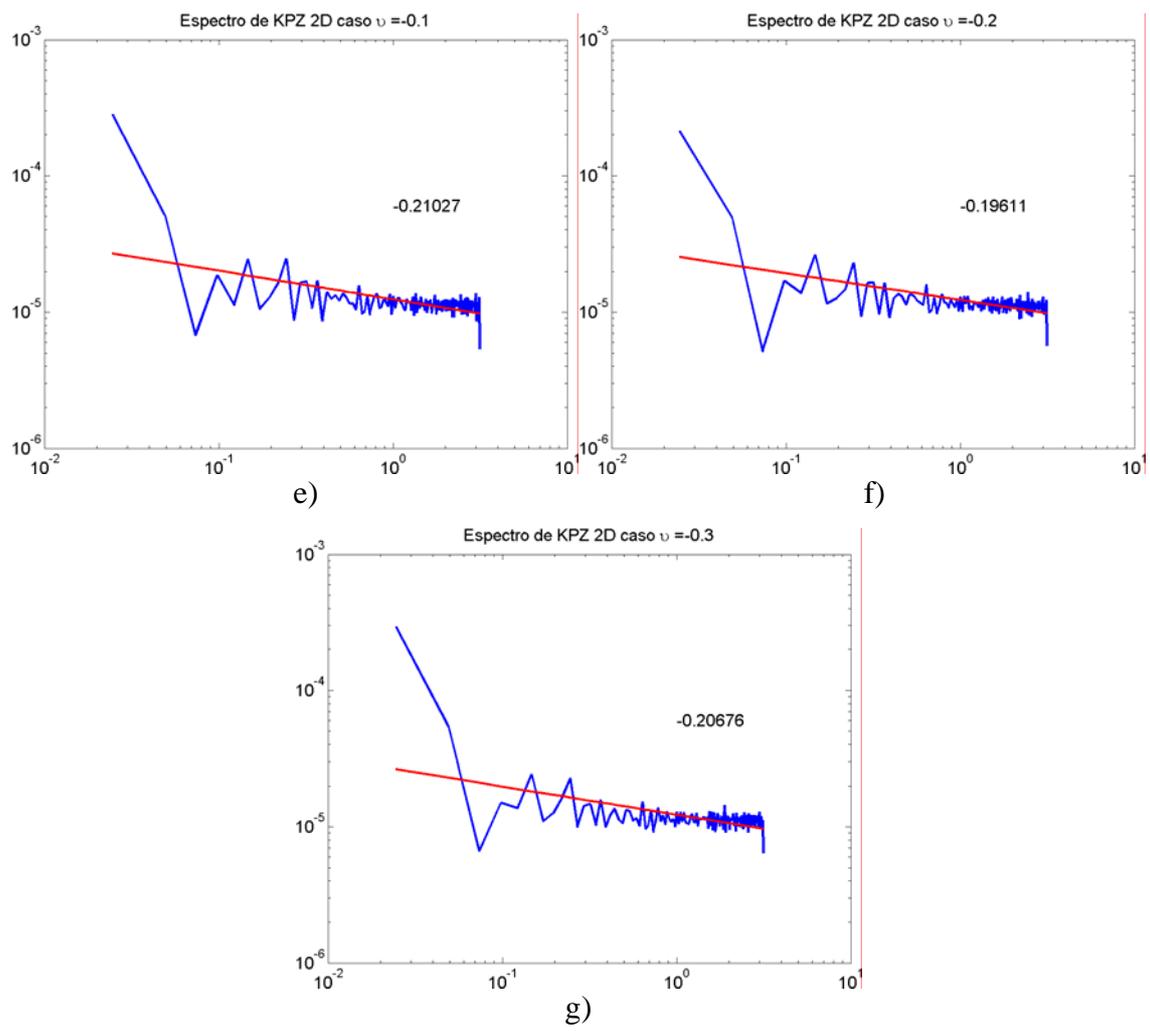


FIGURA C.2 – Conclusão.

C.2.2 Variando o Parâmetro Relacionado à Tensão Superficial (λ)

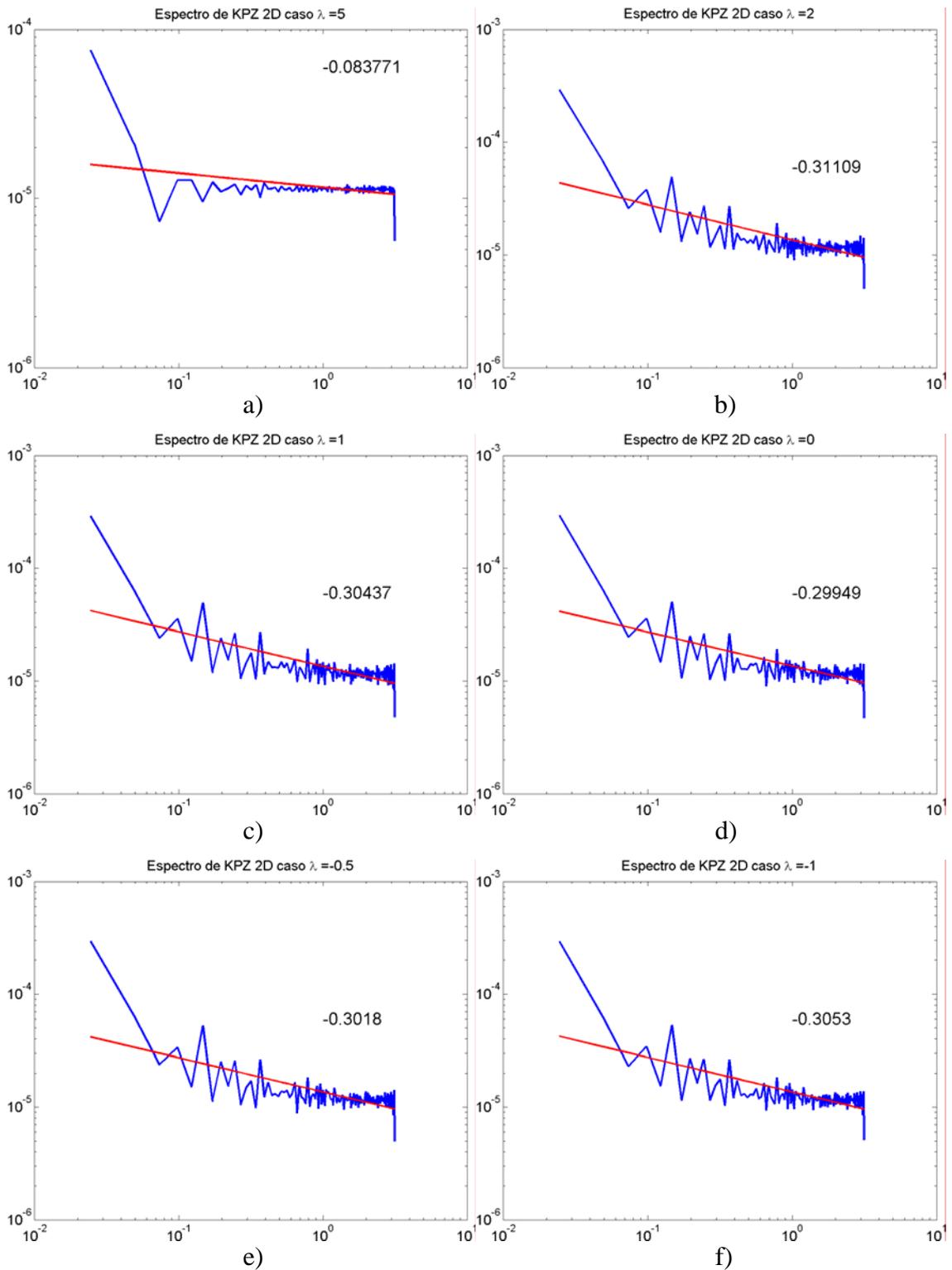


FIGURA C.3 – Espectro de assimetria a simulação da KPZ 2D quando: a) $\lambda = 5$; b) $\lambda = 2$; c) $\lambda = 1$; d) $\lambda = 0$; e) $\lambda = -0,5$; e f) $\lambda = -1$.

C.2.3 Variando o Parâmetro Relacionado à Tensão Superficial (σ)

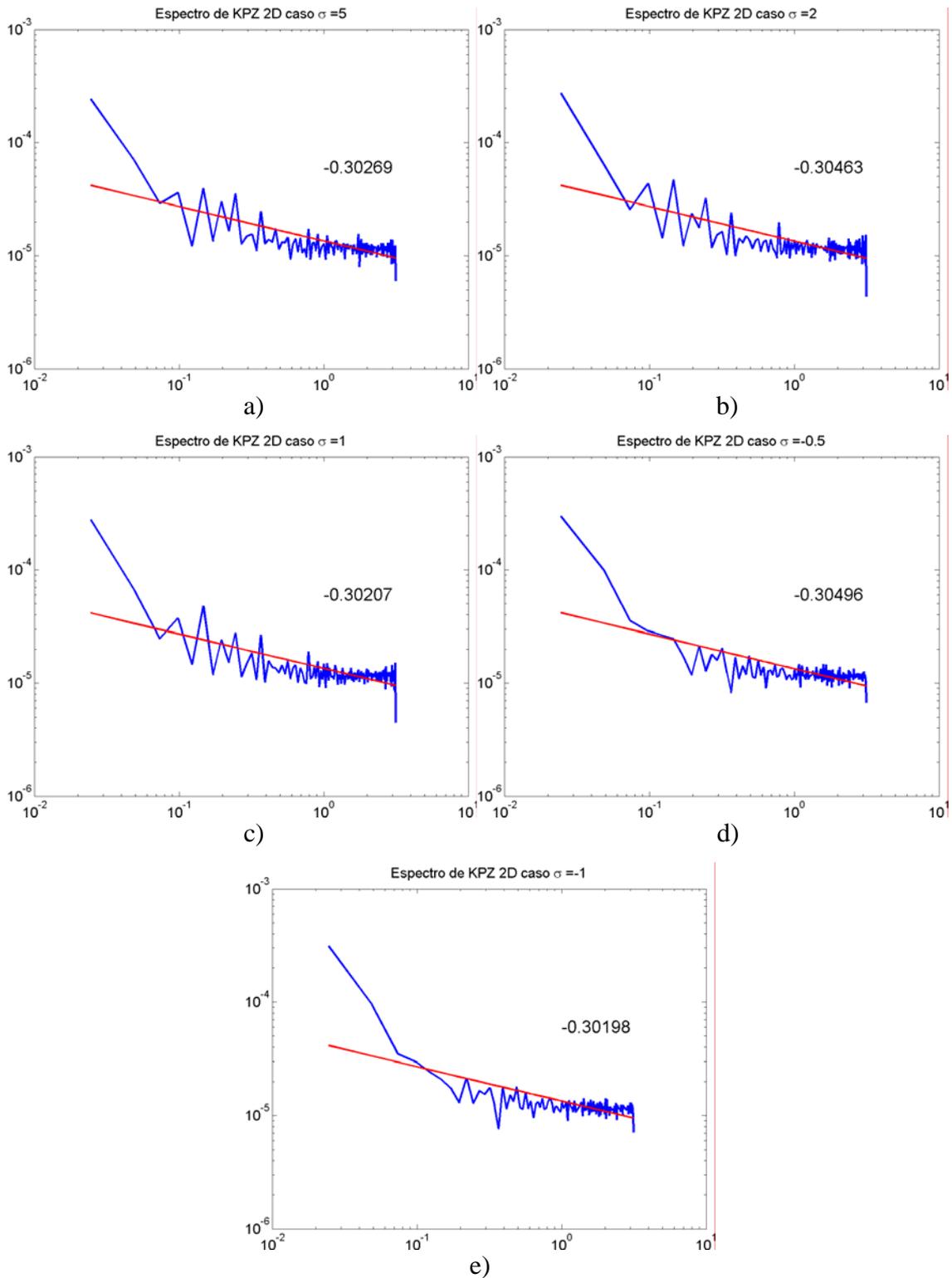


FIGURA C.4 – Espectro de assimetria a simulação da KPZ 2D quando: a) $\sigma = 5$; b) $\sigma = 2$; c) $\sigma = 1$; d) $\sigma = -0,5$; e) $\sigma = -1$.