

JUVENIL SIQUEIRA DE OLIVEIRA FILHO

MODELOS COMPETITIVOS DE DEPOSIÇÃO DE
PARTÍCULAS

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa, como
parte das exigências do Programa de
Pós-Graduação em Física Aplicada,
para obtenção do título de *Magister
Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2012

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

O48m
2012

Oliveira Filho, Juvenil Siqueira de, 1985-
Modelos competitivos de deposição de partículas / Juvenil
Siqueira de Oliveira Filho. – Viçosa, MG, 2012.
viii, 76f. : il. (algumas col.) ; 29cm.

Inclui apêndice.

Orientador: José Arnaldo Redinz.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 72-76.

1. Física estatística. 2. Filmes finos. 3. Processo estocástico.
4. Monte Carlo, Método de. 5. Superfície (Física).

I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

CDD 22. ed. 530.13

JUVENIL SIQUEIRA DE OLIVEIRA FILHO

MODELOS COMPETITIVOS DE DEPOSIÇÃO DE PARTÍCULAS

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 16 de fevereiro de 2012.

Hallan Souza e Silva

Fabio David Alves Aarao Reis

José Arnaldo Redinz
(Orientador)

À minha mãe, ao meu irmão, aos meus avós e aos meus amigos.

”Nós vamos morrer, e isso nos torna afortunados. A maioria das pessoas nunca vai morrer, porque nunca vai nascer. As pessoas potenciais que poderiam estar no meu lugar, mas que jamais verão a luz do dia, são mais numerosas que os grãos de areia da Arábia. Certamente esses fantasmas não nascidos incluem poetas maiores que Keats, cientistas maiores que Newton. Sabemos disso porque o conjunto das pessoas possíveis permitidas pelo nosso DNA excede em muito o conjunto de pessoas reais. Apesar dessas probabilidades assombrosas, somos eu e você, com toda a nossa banalidade, que aqui estamos... Nós, uns poucos privilegiados que ganharam na loteria do nascimento, contrariando todas as probabilidades, como nos atrevemos a choramingar por causa do retorno inevitável àquele estado anterior, do qual a enorme maioria jamais nem saiu?”

(Richard Dawkins)

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha mãe, Lady, pelo apoio incondicional e amizade; por ter me incentivado quando escolhi “fazer Física” mesmo sabendo que eu nunca ganharia dinheiro com isso.

Agradeço ao meu irmão, Allysson, por ter sido sempre o meu melhor amigo; por nossas discussões intermináveis sobre vários assuntos; por ser muito ruim nos jogos de video game.

Agradeço ao professor José Arnaldo pela orientação, pela paciência e por ter compartilhado um pouco de seu conhecimento comigo; pelas discussões e conversas (não só sobre física), que contribuíram muito para a minha formação.

Agradeço ao professor Tiago José pelas discussões, críticas e sugestões.

Agradeço ao professor Sidiney pelas dicas, sugestões e por ter permitido que eu assistisse suas discussões com seu orientando Anderson.

Agradeço aos professores do DPF/UFV por todos os ensinamentos que recebi durante a graduação e pós-graduação.

Agradeço aos meus amigos por tudo que me ensinaram; pelos ótimos anos de convivência; pelos “rocks” nos fins de semana.

Agradeço aos funcionários do DPF/UFV.

Agradeço à CAPES pelo auxílio financeiro.

SUMÁRIO

RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
1 Introdução	1
2 Modelos de Deposição de Partículas	5
2.1 Modelo de Deposição Aleatória	5
2.1.1 Solução Exata em Uma Dimensão	6
2.1.2 Equação Diferencial Estocástica de Crescimento para o Modelo de Deposição Aleatória	8
2.2 Modelo de Deposição Balística	10
2.2.1 Rugosidade	11
2.2.2 Leis de Escala da Rugosidade	13
2.2.3 Correlações	16
2.2.4 Construção da equação KPZ	18
3 Modelos Competitivos de Deposição de Partículas	23
3.1 Leis de Escala para Processos Competitivos de Deposição de Partículas	24
4 Novos Modelos de Deposição de Partículas	30
4.1 Descrição dos Nossos Modelos de Deposição de Partículas	30
4.1.1 Modelo 1	31
4.1.2 Modelo 2	33
4.1.3 Modelo 3	35
5 Resultados	39
5.1 Propriedades das Superfícies dos Depósitos	39
5.2 Propriedades dos Volumes dos Depósitos	47

6 Conclusões e Perspectivas	66
Referências Bibliográficas	72

RESUMO

OLIVEIRA FILHO, Juvenil Siqueira de, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2012. **Modelos competitivos de deposição de partículas.** Orientador: José Arnaldo Redinz. Coorientadores: Sidiney Geraldo Alves e Marcelo Lobato Martins.

Nesse trabalho, definimos e analisamos algumas propriedades superficiais e volumétricas dos agregados gerados através de três modelos competitivos unidimensionais de deposição de filmes finos (todos com cinética de superfície na classe de universalidade KPZ). Tais modelos representam uma competição entre a deposição balística padrão e uma outra regra de deposição dependente do modelo. Cada uma dessas novas regras que introduzimos em dois dos três modelos estão relacionadas com a energia cinética das partículas incidentes. Uma característica interessante de dois dos nossos modelos é a existência de processos de reestruturação das partículas que já estavam ligadas no depósito; tais processos dependem da velocidade das partículas incidentes. Mostramos que os nossos modelos exibem o mesmo comportamento de escala observado em outros modelos competitivos. Estudamos, em cada um dos modelos, a variação das propriedades superficiais e volumétricas em função de um parâmetro F , em que F é a razão entre a quantidade de partículas que obedecem a regra de deposição balística padrão e a quantidade total de partículas depositadas. Por fim, relacionamos algumas propriedades superficiais e volumétricas e usamos uma lei de escala para caracterizar a morfologia dos poros dos agregados gerados pelos nossos três modelos como função de um comprimento de escala específico.

ABSTRACT

OLIVEIRA FILHO, Juvenil Siqueira de, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2012. **Competing models of particle deposition.** Adviser: José Arnaldo Redinz. Co-Advisers: Sidiney Geraldo Alves and Marcelo Lobato Martins.

In this thesis, we define and analyze certain surface and volumetric properties of the aggregates generated by three one-dimensional competing thin films deposition models (all with kinetics of surface in universality class KPZ). These models represent a competition between ballistic deposition pattern and another rule dependent on the deposition model. Each of these new rules introduced in two of the three models are related to the kinetic energy of incident particles. An interesting feature of two of our models is the existence of the restructuring of the particles that were already linked in the aggregate, these processes depend on the speed of the incident particles. We show that our models exhibit the same scaling behavior observed in other competitive models. We study in the models, the variation of surface and volumetric properties in terms of a parameter F , where F is the ratio between the amount of particles that obey the ballistic deposition rule and the total amount of particles deposited. Finally, we list some properties and volumetric surface and use a scaling law to characterize the pore morphology of the aggregates generated by our three models as a function of a specific length scale.

Capítulo 1

Introdução

O estudo das propriedades geométricas, químicas e físicas de processos de deposição de partículas e de crescimento de superfícies tem sido um tema de grande interesse na física, tanto do ponto de vista experimental quanto teórico [1–18]. Isso acontece porque a deposição de partículas e o crescimento de superfícies são encontrados numa grande variedade de sistemas físicos, químicos e biológicos.

O crescimento de superfícies consiste basicamente na evolução de uma interface entre dois meios. Um exemplo bastante simples pode ser realizado da seguinte maneira: pegamos uma porção de areia (partículas) em nossas mãos e a deixamos cair (depositamos) sobre o solo (substrato). Nesse processo, estaremos crescendo um depósito de areia sobre o solo. Ocorrerá a formação de uma interface (camada externa entre a areia e o ar). Além desse exemplo, existem vários outros como o crescimento de colônias de bactérias, a formação de interfaces produzidas por epitaxia de feixe molecular (MBE), processos de eletrodeposição etc.

Do ponto de vista teórico, podemos encontrar na literatura vários modelos de deposição de partículas [1–10]. Em tais modelos, partículas são depositadas sobre sítios (sorteados de forma aleatória) em um substrato d -dimensional seguindo uma única regra de deposição. Geralmente, esses processos de crescimento são estudados através de modelos discretos (por meio de simulações computacionais) ou através de equações diferenciais estocásticas.

Um dos conceitos mais usados para o estudo de processos de crescimento de su-

1. Introdução

perfícies são as leis de escala. Veremos que muitas grandezas mensuráveis importantes obedecem relações de escala simples. Por exemplo, para alguns sistemas de crescimento de superfícies, a largura da interface (ou rugosidade da interface), $w(t)$, cresce como lei potência do tempo, $w(t) \propto t^\beta$. Além disso, a largura da superfície geralmente satura em tempos muito longos num valor que cresce como lei de potência do tamanho (L) do sistema, $w_{sat}(L) \propto L^\alpha$.

O estudo das leis de escala nos permite definir classes de universalidade. O conceito de classe de universalidade está relacionado com o fato de que existem alguns fatores essenciais que determinam os expoentes característicos das relações de escala. Assim, sistemas diferentes, que aparentemente não apresentam quaisquer tipos de conexões entre si, se comportam de uma forma muito semelhante.

No Capítulo 2 dessa tese, descreveremos em detalhes dois modelos de crescimento que serão essenciais para o nosso trabalho: o modelo de Deposição Aleatória (DA) e modelo de Deposição Balística (DB).

Apesar de grande parte dos estudos dos modelos de deposição de partículas focarem somente nas propriedades das superfícies dos agregados gerados a partir de tais modelos, as propriedades volumétricas dos depósitos formados também são de extrema importância [11–18]. Por exemplo: o controle da porosidade (que é uma propriedade do volume do depósito) é essencial na produção de alguns tipos de sensores [15] ou filmes finos [16, 17].

McDonagh *et al* [15] estudaram a porosidade e os tempos de resposta do sensor de sol-gel derivado de filmes finos para aplicações em sensores de oxigênio. Alguns dos parâmetros do processo podem ser controlados para produzir uma matriz fina microporosa em que espécies analito-sensíveis são aprisionadas, permitindo fácil acesso por moléculas de analito. De acordo com McDonagh *et al*, a porosidade da matriz desempenha um papel muito importante tanto na sensibilidade quanto no tempo de resposta dos sensores óticos. Para um sensor de gás, o coeficiente de difusão do gás analito através da matriz aumenta com a porosidade do filme. Esta, por sua vez, aumenta a sensibilidade de resposta do sensor.

Riabinina *et al* [16] estudaram a variação da porosidade de filmes de Germânio

1. Introdução

(Ge) produzidos através da deposição por laser pulsado em um gás atmosférico inerte. Eles observaram que a porosidade está diretamente relacionada com a energia cinética das espécies vaporizadas. Além disso, modificaram as condições de deposição variando a pressão do gás e a distância alvo-substrato para estudar a influência dessas mudanças na energia cinética das espécies vaporizadas. Fixando alguns valores para a distância entre o alvo e o substrato, verificaram que a energia cinética das espécies vaporizadas diminui à medida que a pressão do gás aumenta. Do mesmo modo, fixando valores para a pressão do gás, verificaram que a energia cinética das espécies vaporizadas também diminui com o aumento da distância alvo-substrato. Finalmente, eles analisaram a dependência da densidade dos filmes de Ge como função da energia cinética das espécies vaporizadas e verificaram que o comportamento da mesma é monótono crescente.

Vários fatores podem interferir no valor da porosidade. Imagine que você esteja depositando filmes maleáveis sobre um substrato qualquer. Se a velocidade de incidência dos filmes for grande, o agregado produzido será certamente mais compacto do que se a velocidade de incidência dos filmes fosse pequena. Assim, quanto maior (menor) for a velocidade de incidência das partículas, menor (maior) será a porosidade do agregado formado por meio da deposição dos mesmos. Logo, se quisermos produzir um material pouco (muito) poroso, basta aumentar (diminuir) a velocidade média dos filmes que estiverem sendo depositados. Outros parâmetros importantes que podem influenciar na porosidade dos agregados gerados através a deposição de filmes são os tamanhos e os formatos dos filmes depositados e as diferentes interações entre eles [11].

No capítulo 3 dessa tese, discutiremos alguns modelos competitivos de deposição de partículas e apresentaremos as leis de escala que são obedecidas por alguns deles [19–35]. Nosso foco será o modelo competitivo de crescimento (chamado de DB/DA) estudado por Horowitz *et al* [28], pois esse modelo servirá como base para os outros dois modelos que iremos introduzir e estudar em nosso trabalho. O modelo DB/DA consiste basicamente na deposição de partículas que seguem a regra de deposição balística (com probabilidade F) ou seguem a regra de deposição aleatória (com probabilidade complementar: $1 - F$).

Nos capítulos 4 e 5 dessa tese, apresentaremos nossos modelos competitivos de

1. Introdução

deposição de partículas e estudaremos as propriedades das superfícies e dos volumes dos agregados gerados através dos mesmos. Uma característica interessante que introduzimos nos nossos modelos competitivos de deposição de partículas é que, dependendo da velocidade da partícula que estiver sendo depositada sobre o agregado, pode ocorrer uma reestruturação das partículas já depositadas. Introduzimos esses processos com o objetivo de estudar a influência da velocidade das partículas depositadas nas propriedades das superfícies e dos volumes dos agregados. Mostraremos que as características das superfícies crescidas através de nossos modelos pertencem à classe de universalidade KPZ, com tempo de transiente (crossover) dependente de F . Estudaremos também diversas grandezas associadas ao depósito, que acreditamos serem importantes tanto do ponto de vista teórico quanto experimental. Em alguns casos, mostraremos que é possível estabelecer relações entre grandezas associadas à superfície e grandezas associadas ao depósito.

No capítulo 6, faremos um apanhado geral dos resultados obtidos através de nossos modelos e apresentaremos perspectivas futuras.

Capítulo 2

Modelos de Deposição de Partículas

O processo de deposição de partículas em um substrato é influenciada por diversos fatores e é quase impossível levar em conta todos eles. Entretanto, existem algumas leis básicas que determinam a morfologia e a dinâmica do crescimento das superfícies geradas por esses sistemas. A ação dessas leis pode ser descrita em detalhes microscópicos por meio de modelos de crescimento discretos (modelos que imitam a física essencial por trás do processo de crescimento e desprezam os detalhes menos importantes) ou através de equações diferenciais parciais contínuas (que descrevem, de forma hidrodinâmica, o comportamento dinâmico das superfícies). Nesse capítulo, vamos estudar dois modelos de crescimento na rede conhecidos como modelo de Deposição Balística (DB) e modelo de Deposição Aleatória (DA). Faremos uma revisão sobre os aspectos mais importantes referentes a esses dois modelos pois ambos têm relação direta com nosso trabalho.

2.1 Modelo de Deposição Aleatória

O modelo de Deposição Aleatória na rede (DA) é o modelo de crescimento mais simples possível. A regra (para a implementação do modelo DA) descrita a seguir (para a deposição de uma única partícula) deve ser obedecida por todas as partículas que serão depositadas: sobre um sítio escolhido aleatoriamente em um substrato, uma partícula é liberada de uma altura maior do que a altura da maior coluna sobre o substrato e cai verticalmente até tocar o topo da coluna situada sobre esse sítio, onde

2. Modelos de Deposição de Partículas

ela será depositada [1] (figura 2.1).

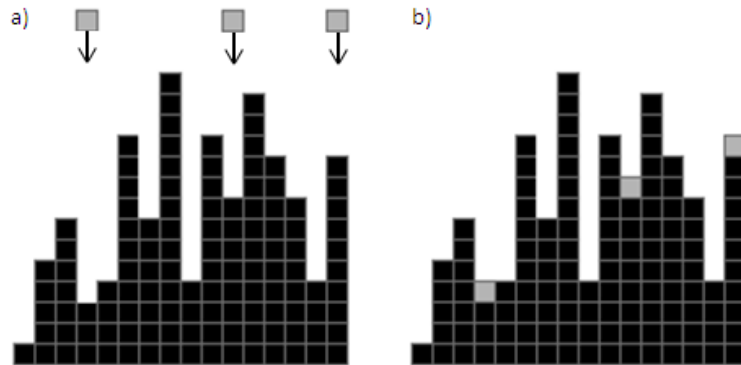


Figura 2.1: Esquema do modelo de Deposição Aleatória. Em a), três partículas (quadrados cinzas) são liberadas de posições aleatórias acima da superfície. Em b), tais partículas são depositadas sobre o topo das colunas abaixo delas.

O algoritmo para a simulação do modelo DA é muito simples: para cada partícula depositada, escolha uma coluna i aleatoriamente e faça a altura de tal coluna aumentar de uma unidade ($h(i) = h(i) + 1$). A figura 2.2 mostra um agregado gerado através deste modelo.

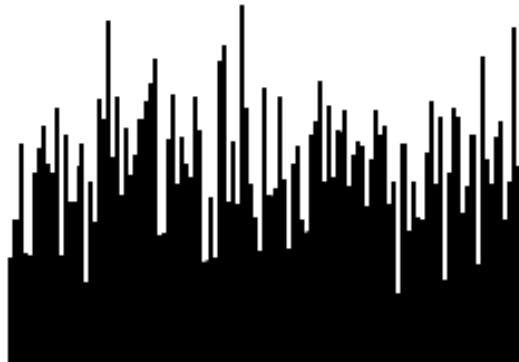


Figura 2.2: Parte superior de um agregado gerado pelo modelo de Deposição Aleatória depois da deposição de 40920 partículas sobre um substrato unidimensional de tamanho 120. Note que o agregado é totalmente compacto, isto é, não apresenta poros (buracos).

2.1.1 Solução Exata em Uma Dimensão

Por se tratar de um modelo bastante simples, é possível obter uma expressão exata para o comportamento dinâmico da altura média da superfície através de uma

2. Modelos de Deposição de Partículas

análise discreta do crescimento de uma única coluna. Como não há correlações laterais entre quaisquer duas colunas no agregado gerado no modelo de Deposição Aleatória, cada coluna cresce independentemente com probabilidade $p = \frac{1}{L}$, em que L é o comprimento do substrato do sistema. Assim, a probabilidade de que uma coluna tenha altura h depois da deposição de N partículas é

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

Definindo o tempo como o número médio de camadas depositadas ($t = \frac{N}{L}$), obtemos que altura média da superfície no tempo t , é dada por

$$\langle h(t) \rangle \equiv \sum_{h=1}^N h P(h, N) = Np = \frac{N}{L} = t. \quad (2.2)$$

Já o segundo momento da distribuição de alturas é dado por

$$\langle h^2(t) \rangle \equiv \sum_{h=1}^N h^2 P(h, N) = Np(1-p) + N^2 p^2. \quad (2.3)$$

Por outro lado, a rugosidade da superfície é definida por

$$w^2(t) \equiv \langle (h - \bar{h})^2 \rangle = Np(1-p) = \frac{N}{L} \left(1 - \frac{1}{L}\right) = t \left(1 - \frac{1}{L}\right). \quad (2.4)$$

Assim, no limite hidrodinâmico ($L \rightarrow \infty$), a equação 2.4 mostra que

$$w(t) \propto t^{\frac{1}{2}}. \quad (2.5)$$

Vemos que a rugosidade da interface cresce com o tempo na forma de uma lei de potência sem nunca saturar. Isso acontece porque cada coluna cresce independentemente das outras, ou seja, não existem correlações entre as mesmas.

O expoente de crescimento é definido através da relação $w(t) \propto t^{\beta_{DA}}$, em que β_{DA} é o expoente de crescimento para o modelo de Deposição Aleatória:

$$\beta_{DA} = \frac{1}{2}. \quad (2.6)$$

2. Modelos de Deposição de Partículas

2.1.2 Equação Diferencial Estocástica de Crescimento para o Modelo de Deposição Aleatória

Devido à simplicidade do modelo de Deposição Aleatória, é possível calcular todas as quantidades importantes a partir de regras microscópicas de crescimento [1]. Isto não pode ser feito para outros modelos de crescimento mais complicados como por exemplo o Modelo de Deposição Balística ou o modelo de Deposição Aleatória com Relaxação de Superfície [1]. No caso de modelos mais complicados, precisamos de algum método alternativo. Uma abordagem muito utilizada consiste em associar uma equação diferencial estocástica a um dado modelo de crescimento. Com o intuito de ilustrar esse método, vamos introduzir a equação diferencial que descreve o modelo de Deposição Aleatória. Pretendemos encontrar a variação temporal da altura da interface $h(\vec{r}, t)$ na posição \vec{r} , em que \vec{r} é o vetor posição sobre um substrato d -dimensional. Em geral, o crescimento pode ser descrito por uma equação diferencial contínua¹ do tipo

$$\frac{\partial h(\vec{r}, t)}{\partial t} = \Phi(\vec{r}, t) \quad (2.7)$$

em que $\Phi(\vec{r}, t)$ é o número de partículas por unidade de tempo que são depositadas sobre a superfície na posição \vec{r} e no tempo t . Como as partículas são depositadas aleatoriamente, o fluxo das mesmas não é uniforme. Para incorporar esse carácter aleatório à equação diferencial, podemos decompor $\Phi(\vec{r}, t)$ em uma soma de dois termos: $M + \eta(\vec{r}, t)$. Assim, a equação 2.7 pode ser escrita como

$$\frac{\partial h(\vec{r}, t)}{\partial t} = M + \eta(\vec{r}, t) \quad (2.8)$$

em que M é o número médio de partículas que chegam no sítio \vec{r} e $\eta(\vec{r}, t)$ incorpora as flutuações aleatórias (ruído) no processo de deposição; $\eta(\vec{r}, t)$ é um número aleatório descorrelacionado no espaço e no tempo e possui média configuracional nula, ou seja,

¹Na verdade, a interface gerada por modelos de crescimento discretos não é analítica; ela consiste em saltos discretos, o que faz com que não seja diferenciável. Para mudar a descrição de discreta para contínua, devemos introduzir uma função $h(\vec{r}, t)$ que descreva a interface quando a escala de comprimento é grande se comparada com o espaçamento de rede.

2. Modelos de Deposição de Partículas

$$\langle \eta(\vec{r}, t) \rangle = 0. \quad (2.9)$$

O segundo momento do ruído é dado por

$$\langle \eta(\vec{r}, t) \eta(\vec{r}', t') \rangle = 2D\delta(t - t') \quad (2.10)$$

em que a equação 2.10 implica que o ruído não tem correlações no tempo pois o segundo momento do mesmo é nulo em todos os casos, exceto para $t = t'$.

As propriedades estatísticas de uma interface descrita pela equação 2.8 são iguais às das interfaces produzidas através do modelo de Deposição Aleatória. Se integrarmos a equação 2.8 de 0 a t , obtemos

$$h(\vec{r}, t) = Mt + \int_0^t \eta(\vec{r}, t') dt'. \quad (2.11)$$

Assim, através de uma média configuracional da equação 2.11 e usando a equação 2.9, segue que

$$\langle h(\vec{r}, t) \rangle = Mt \quad (2.12)$$

reproduzindo o mesmo resultado obtido através do modelo discreto (equação 2.2). Elevando a equação 2.11 ao quadrado e tirando uma média configuracional da mesma, obtemos

$$\langle h^2(\vec{r}, t) \rangle = M^2 t^2 + 2Dt. \quad (2.13)$$

Logo, substituindo as equações 2.13 e 2.12 na equação 2.4, obtemos

$$w(t) = \sqrt{2Dt}^{\frac{1}{2}} \quad (2.14)$$

que é equivalente ao resultado obtido na equação 2.6.

2.2 Modelo de Deposição Balística

O modelo de Deposição Balística (DB) foi proposto inicialmente com o intuito de descrever o comportamento de agregados coloidais [1]. A regra (para a implementação do modelo DB) descrita a seguir (para a deposição de uma única partícula) deve ser obedecida por todas as partículas que serão depositadas: sobre um sítio escolhido aleatoriamente em um substrato, uma partícula é liberada de uma altura maior do que a altura da maior coluna da superfície e cai verticalmente até encostar no agregado, onde ela ficará colada (figura 2.3).

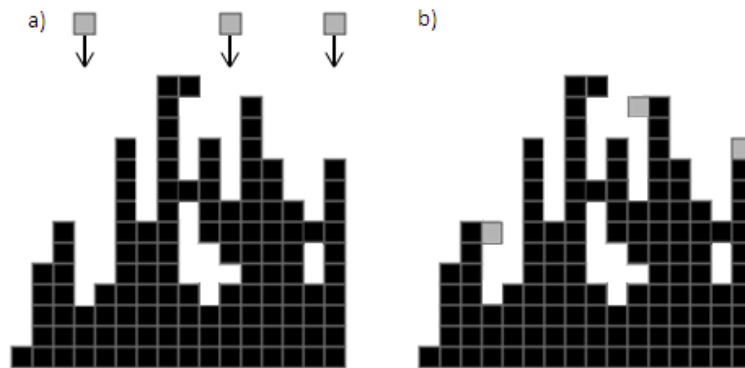


Figura 2.3: Esquema do modelo de Deposição Balística. Em a), três partículas (quadrados cinzas) são liberadas de posições aleatórias acima da superfície e, em b), tais partículas colam onde tocam o agregado pela primeira vez.

O modelo de Deposição Balística sobre um substrato unidimensional de tamanho L pode ser construído através do seguinte algoritmo: no tempo t , a altura da interface no sítio i é $h(i, t)$. Inicialmente, isto é, para $t = 0$, a interface é plana ($h(i, t = 0) = 0$, para $i = 1, 2, \dots, L$). Em qualquer tempo t , para cada partícula depositada, escolhemos aleatoriamente um sítio i sobre o substrato e fazemos a altura da coluna sobre esse sítio mudar para o maior valor entre $h(i, t) + 1$, $h(i - 1, t)$ e $h(i + 1, t)$.

As partículas depositadas formam um agregado com um volume poroso, característico desse processo de deposição. A figura 2.4 mostra a parte superior de um agregado gerado através desse modelo depois da deposição de 17865 partículas sobre um substrato unidimensional de tamanho $L = 120$. Cada unidade de tempo corresponde à deposição de L partículas sobre o substrato unidimensional de comprimento

2. Modelos de Deposição de Partículas

L . Notamos que a interface gerada no processo de Deposição Balística (figura 2.4) não é totalmente compacta, ou seja, apresenta poros (buracos).



Figura 2.4: Parte superior de um agregado gerado pelo modelo de Deposição Balística depois da deposição de 17865 partículas sobre um substrato unidimensional de tamanho $L = 120$.

Definiremos em seguida diversas grandezas usadas comumente na literatura para caracterizar as interfaces obtidas por processos de crescimento correlacionado usando o modelo DB como protótipo.

2.2.1 Rugosidade

Definimos a superfície externa do depósito com sendo o conjunto de partículas do agregado que ocupam as posições mais altas em cada coluna. Para descrever a dinâmica do crescimento das superfícies quantitativamente vamos introduzir duas funções:

- (i) A altura média da superfície, $\langle h(t) \rangle$ é definida como

$$\langle h(t) \rangle \equiv \frac{1}{L^d} \sum_{i=1}^{L^d} h(i, t) \quad (2.15)$$

em que L^d é o número de sítios de um substrato d -dimensional e $h(i, t)$ é a altura da coluna i no tempo t . Se a taxa de deposição for constante, a altura média da superfície será proporcional ao tempo.

- (ii) A rugosidade da interface é definida em termos das flutuações rms das alturas

2. Modelos de Deposição de Partículas

$$w(L, t) \equiv \sqrt{\frac{1}{L^d} \sum_{i=1}^{L^d} [h(i, t) - \langle h(t) \rangle]^2} \quad (2.16)$$

Como a superfície no tempo $t = 0$ é geralmente plana, as alturas de todas as colunas nesse tempo são, por definição, nulas. Assim, a altura média e a rugosidade da superfície no tempo $t = 0$ também serão nulas ($\langle h(t = 0) \rangle = w(L, t = 0) = 0$).

A evolução temporal da rugosidade da interface possui em geral três regiões separadas por um tempo de crossover t_{x1} e um tempo de saturação t_{x2} (figura 2.5 a)).

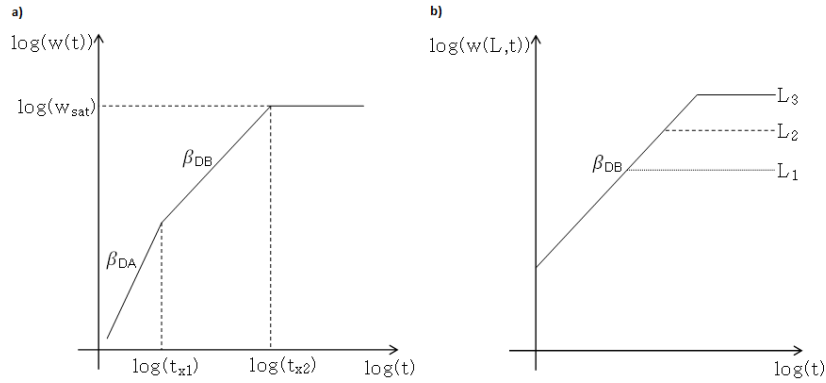


Figura 2.5: A evolução temporal da rugosidade da interface para o modelo de Deposição Balística. Note que existem três regimes característicos (a): (i) crescimento em lei de potência com expoente β_{DA} para $t < t_{x1}$, (ii) crescimento em lei de potência com expoente β_{DB} para $t_{x1} < t < t_{x2}$ e (iii) saturação para $t > t_{x2}$. Em b), mostramos a evolução temporal de três sistemas com tamanhos diferentes para $t > t_{x1}$ (L_1, L_2 e L_3 , com $L_3 = 2L_2 = 4L_1$).

- (i) No regime inicial ($t < t_{x1}$), a rugosidade cresce como lei de potência da seguinte maneira

$$w(L, t) \propto t^{\beta_{DA}} \quad (2.17)$$

em que o expoente β_{DA} aparece devido a um transiente inicial, no qual o crescimento aleatório domina pois o substrato está praticamente vazio ($\beta_{DA} = \frac{1}{2}$).

- (ii) No regime intermediário ($t_{x1} < t < t_{x2}$), a largura da superfície também cresce como lei de potência, porém, com outro expoente

2. Modelos de Deposição de Partículas

$$w(L, t) \propto t^{\beta_{DB}} \quad (2.18)$$

em que o β_{DB} é o expoente de crescimento, que caracteriza a evolução temporal do processo de enrugamento da superfície.

- (iii) No regime final ($t > t_{x2}$), o crescimento como lei de potência não continua indefinidamente. Após um certo intervalo de tempo, a rugosidade atinge um regime estacionário, conhecido como regime de saturação, no qual a rugosidade atinge o valor de saturação w_{sat} . Na figura 2.5 b), mostramos três curvas para a evolução temporal da rugosidade; cada uma corresponde a um sistema com tamanho diferente ($L_1 \neq L_2 \neq L_3$). Através de uma análise da figura 2.5 b), é possível perceber que à medida que L aumenta, a rugosidade de saturação (w_{sat}) também aumenta, e essa dependência obedece em geral uma lei de potência do tipo

$$w_{sat}(L) \propto L^{\alpha_{DB}} \quad (2.19)$$

em que α_{DB} é o expoente da rugosidade.

- (iv) O tempo necessário para que ocorra a saturação da rugosidade, conhecido como tempo de saturação, obedece a seguinte relação

$$t_{x2} \propto L^{z_{DB}} \quad (2.20)$$

em que z_{DB} é o expoente dinâmico.

2.2.2 Leis de Escala da Rugosidade

É importante observar que os expoentes das leis de escala, α_{DB} , β_{DB} e z_{DB} não são independentes entre si. Além disso, é possível colapsar as três curvas da figura 2.5 b) em uma única curva (figura 2.6).

2. Modelos de Deposição de Partículas

- (A) Em um gráfico de $w(L, t)/w_{sat}(L)$ como função do tempo, as curvas (correspondentes a substratos com tamanhos diferentes) irão saturar em um mesmo valor (figura 2.6).
- (B) Em um gráfico de $w(L, t)/w_{sat}(L)$ como função de t/t_{x2} , as curvas irão colapsar (figura 2.6).

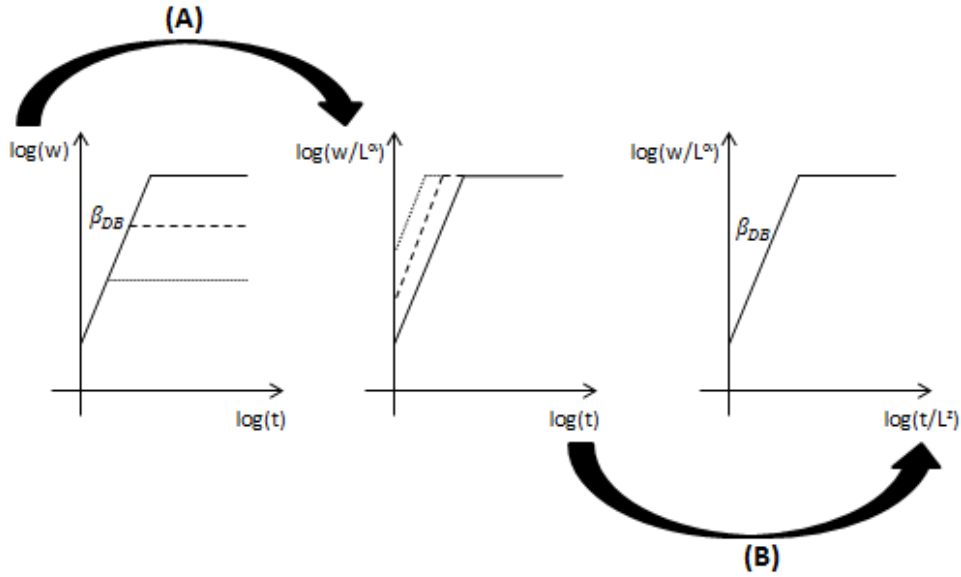


Figura 2.6: Ilustração dos passos envolvidos na reescala da rugosidade. O gráfico da esquerda corresponde à variação da rugosidade para três sistemas com tamanhos (L) diferentes. No passo (A), dividimos a rugosidade por $L^{\alpha_{DB}}$, o que corresponde a um salto vertical das curvas em uma escala logarítmica. De acordo com a equação 2.20, as curvas devem saturar no mesmo valor $w/L^{\alpha_{DB}}$, mas o tempo de saturação de cada uma das curvas será diferente. Em (B), dividimos o tempo por $L^{z_{DB}}$, o que corresponde a um salto horizontal das curvas. De acordo com a equação 2.19, as curvas devem saturar no mesmo valor $t/L^{z_{DB}}$; assim, tais curvas devem colapsar em uma única curva, chamada função de escala.

A partir da figura 2.6, vemos que

$$\frac{w(L, t)}{w_{sat}(L)} \propto f\left(\frac{t}{t_{x2}}\right) \quad (2.21)$$

2. Modelos de Deposição de Partículas

em que $f\left(\frac{t}{t_{x2}}\right)$ é chamada de função de escala. Substituindo as equações 2.19 e 2.20 na equação 2.21, obtemos a relação de escala de Family-Vicsek [36]

$$w(L, t) \propto L^{\alpha_{DB}} f\left(\frac{t}{L^{z_{DB}}}\right). \quad (2.22)$$

O comportamento da função de escala $f\left(\frac{t}{t_{x2}}\right)$ pode ser inferido a partir da figura 2.6:

- (i) Para $x \ll 1$, a função de escala cresce como lei de potência, ou seja,

$$f(x) \propto x^{\beta_{DB}}. \quad (2.23)$$

- (ii) Para $x \gg 1$, a função de escala se torna constante

$$f(x) \propto \text{constante}. \quad (2.24)$$

Agora, vamos mostrar que os expoentes α_{DB} , β_{DB} e z_{DB} não são independentes entre si. Na figura 2.5 a), se aproximarmos do ponto de saturação $(t_{x2}, w(t_{x2}))$ pelo lado esquerdo, vemos que $w(t_{x2}) \propto t_{x2}^{\beta_{DB}}$ (equação 2.18). Entretanto, se aproximarmos do mesmo ponto pelo lado direito: $w(t_{x2}) \propto L^{\alpha_{DB}}$ (equação 2.19). A partir dessas duas relações, obtemos $t_{x2}^{\beta_{DB}} \propto L^{\alpha_{DB}}$. Logo, de acordo com a equação 2.20, segue que

$$z_{DB} = \frac{\alpha_{DB}}{\beta_{DB}}. \quad (2.25)$$

A equação 2.25, que deixa explícita a dependência entre os expoentes α_{DB} , β_{DB} e z_{DB} , é válida para qualquer processo de crescimento que obedeça à relação de Family-Vicsek [36] (equação 2.22).

Os expoentes (α , β e z) de cada modelo de crescimento indicam a que classe de universalidade tal modelo pertence. Por exemplo, no caso unidimensional (no limite $L \rightarrow \infty$), os expoentes correspondentes ao modelo DA são $\alpha_{DA} = \infty$ e $\beta_{DA} = 1/2$, enquanto os do modelo DB são $\alpha_{DB} = 1/2$ e $\beta_{DB} = 1/3$. Assim, os modelos DA e DB pertencem às classes de universalidade DA e KPZ, respectivamente.

2. Modelos de Deposição de Partículas

Na próxima seção, iremos discutir sobre a origem e o efeito das correlações existentes no modelo de crescimento DB.

2.2.3 Correlações

Por que a rugosidade satura para o modelo de Deposição Balística? Antes de respondermos essa pergunta, é interessante notar que tanto o tempo de saturação quanto a rugosidade de saturação aumentam com o tamanho do substrato. Isso sugere que a saturação é um efeito que depende do tamanho do sistema². Para entender por que a rugosidade do sistema atinge um regime de saturação, vamos discutir sobre as correlações existentes no sistema.

Uma propriedade interessante do processo DB é o desenvolvimento de correlações ao longo da superfície, as quais implicam que diferentes sítios sobre a superfície não são totalmente independentes, ou seja, o que acontece com um determinado sítio da superfície depende dos seus vizinhos. Lembre-se que no caso do modelo DB, a partícula que está sendo depositada cola onde toca pela primeira vez (figura 2.3). Assim, a altura da coluna onde tal partícula será depositada será igual ou maior do que a altura das colunas vizinhas mais próximas. Isso faz com que a flutuação nas alturas se propague lateralmente, pois a próxima partícula que for depositada na vizinhança desta, também terá uma altura maior ou igual a de seus vizinhos (figura 2.7).

Ainda que o processo de crescimento seja local, a “informação” sobre a altura de cada coluna é espalhada globalmente através do crescimento lateral. A distância típica até a qual as colunas “sabem” a altura de seus vizinhos - a distância máxima na qual as colunas estão correlacionadas - é definida como o comprimento de correlação lateral ($\xi_{||}$).

- (i) No início do processo de crescimento ($t < t_{x1}$), os sítios estão descorrelacionados, logo

$$\xi_{||} = 0. \tag{2.26}$$

²Note que em um sistema de tamanho infinito ($L = \infty$) a rugosidade não satura (equação 2.19).

2. Modelos de Deposição de Partículas



Figura 2.7: Ilustração do crescimento lateral no modelo DB. Foram depositadas 2488 partículas sobre um substrato unidimensional de tamanho $L = 120$. O crescimento teve início sobre um substrato quase plano (exceto por uma única coluna (cinza) no centro do mesmo). Tal coluna captura as partículas vizinhas que estão chegando na superfície, construindo uma espécie de “árvore” que cresce tanto lateralmente quanto verticalmente. Esse exemplo ilustra a propagação da “informação” durante o processo de crescimento: a flutuação na altura (coluna cinza) se propaga ao longo da superfície, influenciando as alturas das colunas vizinhas. Em condições normais de crescimento, é muito improvável que ocorra a formação de uma coluna tão alta quanto a coluna cinza, mas mesmo assim o mecanismo de propagação lateral da “informação” permanece válido.

- (ii) No regime intermediário do processo de crescimento ($t_{x1} < t < t_{x2}$), o comprimento de correlação cresce com o tempo da seguinte maneira

$$\xi_{||} \propto t^{1/z_{DB}}. \quad (2.27)$$

- (iii) No regime de saturação do processo de crescimento ($t > t_{x2}$), o comprimento de correlação lateral ($\xi_{||}$) atinge o tamanho do substrato (L), fazendo com que a superfície fique inteiramente correlacionada; isso leva à saturação da rugosidade. Assim, na saturação

$$\xi_{||} \propto L. \quad (2.28)$$

A maior diferença entre os modelos DB e DA é que a interface correspondente ao DA é descorrelacionada, ou seja, cada coluna cresce independentemente das outras ($\xi_{||} = 0$

2. Modelos de Deposição de Partículas

para qualquer valor de t). No modelo DB, as partículas que estão sendo depositadas (por exemplo, no sítio i) são capazes de colar nas colunas vizinhas (nos sítios $i + 1$ e/ou $i - 1$). Isso leva a um crescimento lateral da superfície, permitindo que ocorra uma propagação das correlações ao longo da superfície. Como não há correlações no modelo de Deposição Aleatória, o comprimento de correlação ξ_{\parallel} é sempre zero, o que faz com que o expoente de crescimento α_{DA} seja indefinido³. Além disso, como no modelo DA não existem correlações entre as colunas, a interface não é auto-afim, ou seja, não pode ser reescalada através de uma transformação anisotrópica⁴.

2.2.4 Construção da equação KPZ

Considere uma superfície caracterizada por suas alturas $h(\vec{r}, t)$, em que $h(\vec{r}, t)$ é uma função unívoca - ou seja, não considera os “overhangs”. Nosso objetivo é derivar uma equação de crescimento para superfícies correlacionadas. Esperamos [1] que a equação de crescimento tenha a forma ⁵

$$\frac{\partial h(\vec{r}, t)}{\partial t} = G(h, \vec{r}, t) + \eta(\vec{r}, t) \quad (2.29)$$

em que $G(h, \vec{r}, t)$ é uma função geral que depende das alturas da superfície, das posições e do tempo e $\eta(\vec{r}, t)$ representa o ruído, que incorpora o caráter estocástico do processo de crescimento. Como um primeiro passo para obtermos a equação de crescimento, vamos listar as simetrias básicas do problema:

- (i) *Invariância sob translação temporal.* A equação de crescimento não deve depender de onde definimos a origem do tempo, ou seja, a equação deve ser

³É comum dizer que o expoente de rugosidade α_{DA} é infinito para o modelo de Deposição Aleatória. De fato, podemos obter esse resultado definindo o expoente de rugosidade através da equação 2.17, pois a rugosidade de saturação é igual a infinito independentemente do tamanho do substrato. No entanto, se interpretarmos o expoente da rugosidade (α_{DA}) em termos da rugosidade local ($w_L(l < L)$), este não poderá ser definido.

⁴Uma reescala anisotrópica possui diferentes fatores de escala, um para cada direção espacial; assim, um objeto R deve ser reescalado da seguinte maneira: $bR = (b_1R, b_2R, \dots)$. Se, após a reescala, o objeto bR for estatisticamente igual à uma parte do objeto original, tal objeto é dito ser auto-afim.

⁵Na equação 2.29, negligenciamos os termos com derivadas temporais de ordens maiores pois estamos interessados no comportamento do sistema para tempos longos.

2. Modelos de Deposição de Partículas

invariante sob a transformação $t \rightarrow t + \delta t$. Esta simetria faz com que a função G não dependa explicitamente do tempo.

- (ii) *Invariância translacional ao longo da direção do crescimento.* A equação de crescimento deve ser independente de onde definimos $h = 0$; portanto, tal equação deve ser invariante sob a transformação $h \rightarrow h + \delta h$ e isso faz com que G não dependa explicitamente de h .
- (iii) *Invariância translacional na direção perpendicular à direção de crescimento.* A equação de crescimento não deve depender do valor de \vec{r} . Portanto, tal equação deve ser invariante sob a transformação $\vec{r} \rightarrow \vec{r} + \delta\vec{r}$. Essa invariância impede que a função G dependa explicitamente de \vec{r} .
- (iv) *Simetria de rotação e inversão em relação à direção do crescimento.* Essa simetria exclui as derivadas espaciais de ordem ímpar, ou seja, exclui a presença de termos como ∇h , $\nabla(\nabla^2 h)$ etc.
- (v) *Simetria up/down para h .* As flutuações na superfície são similares em relação à altura média da superfície. Esse fato exclui potências pares de ∇h como $(\nabla h)^2$, $(\nabla h)^4$ etc.

Para encontrarmos a forma final de uma equação diferencial que satisfaça todas as cinco simetrias citadas acima, devemos considerar todos os termos que podem ser formados a partir das combinações de potências de $\nabla^n h$. Eliminando os termos que violam pelo menos uma dessas simetrias, encontramos a seguinte equação

$$\frac{\partial h(\vec{r}, t)}{\partial t} = a(\nabla^2 h) + \dots + b(\nabla^{2n} h) + c(\nabla^2 h)(\nabla h)^2 + \dots + d(\nabla^{2k} h)(\nabla h)^{2j} + \eta(\vec{r}, t) \quad (2.30)$$

em que a , b , c e d são constantes reais, n , k e j podem assumir qualquer valor inteiro positivo e $\eta(\vec{r}, t)$ é o ruído, que incorpora o caráter estocástico do processo de flutuação.

Como estamos interessados somente nas propriedades de escala, vamos focar no comportamento das funções que caracterizam a superfície no limite hidrodinâmico

2. Modelos de Deposição de Partículas

($L \rightarrow \infty$ e $t \rightarrow \infty$). Nesse limite, as derivadas (espaciais e temporais) de maior ordem são menos importantes comparadas com as derivadas de menor ordem ⁶.

Assim, a equação mais simples que descreve as flutuações da superfície, chamada de equação de Edwards-Wilkinson (EW) [37], é dada por

$$\frac{\partial h(\vec{r}, t)}{\partial t} = \nu \nabla^2 h(\vec{r}, t) + \eta(\vec{r}, t) \quad (2.31)$$

em que os termos $\nu \nabla^2 h(\vec{r}, t)$ e $\eta(\vec{r}, t)$ descrevem, respectivamente, a relaxação sobre a superfície e as flutuações aleatórias no processo de deposição.

Um modelo de crescimento chamado de Deposição Aleatória com Relaxação sobre a Superfície (DARS) está associado com equação EW. A regra (para a implementação do modelo DARS) descrita a seguir (para a deposição de uma única partícula) deve ser obedecida por todas as partículas que serão depositadas: sobre um sítio escolhido aleatoriamente em um substrato, uma partícula é liberada de uma altura maior do que a altura da maior coluna da superfície, cai verticalmente até encostar no agregado e pode difundir ao longo da superfície por uma distância finita, parando quando encontrar a posição com a menor altura. Como resultado desse processo de relaxação, a interface final ficará mais plana, comparada com o modelo de deposição aleatória sem esse processo de relaxação (DA).

Embora seja impossível deduzir rigorosamente a equação KPZ (que está associada com modelo de deposição balística (DB)) [38], podemos desenvolver alguns argumentos razoáveis usando princípios físicos, os quais motivam a adição de termos não-lineares na equação 2.31 e princípios de simetria, como fizemos na obtenção da equação EW. Podemos obter a equação KPZ a partir de uma generalização da equação EW. Para isso é interessante observar a diferença entre o modelo de deposição aleatória com relaxação sobre a superfície (DARS) e o modelo de deposição balística (DB). No modelo DARS, as partículas chegam na superfície e relaxam enquanto no processo DB elas colam no primeiro lugar que entram em contato. A regra do modelo DB gera um crescimento lateral (figura 2.7).

⁶Isso pode ser confirmado por argumentos de escala [1].

2. Modelos de Deposição de Partículas

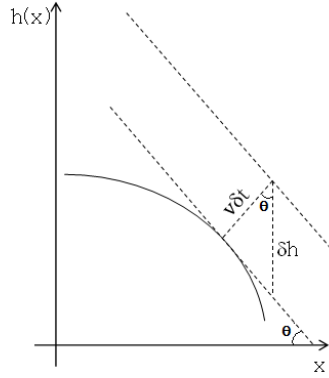


Figura 2.8: A origem do termo não-linear (termo que representa o crescimento lateral) na equação KPZ (equação 2.34). Note que o crescimento ocorre ao longo da velocidade local v .

Para incluir o crescimento lateral na equação diferencial de crescimento, vamos ver o que acontece quando adicionamos uma nova partícula à superfície (figura 2.8). Note que o crescimento ocorre localmente na direção normal à superfície, fazendo com que a altura da mesma aumente de δh . Assim, aplicando o teorema de Pitágoras (figura 2.8), obtemos

$$\delta h = [(v\delta t)^2 + (v\delta t \nabla h)^2]^{1/2} = v\delta t [1 + (\nabla h)^2]^{1/2}. \quad (2.32)$$

Se $|\nabla h| \ll 1$ ⁷, podemos expandir em séries de Taylor e desprezar os termos de maiores ordens em $|\nabla h|$. Logo, obtemos:

$$\frac{\partial h(\vec{r}, t)}{\partial t} \approx v + \frac{v}{2} (\nabla h)^2. \quad (2.33)$$

A equação 2.33 sugere que o termo não-linear da forma $(\nabla h)^2$ deve estar presente na equação de crescimento de modo a refletir o crescimento lateral. Adicionando este termo à equação 2.31⁸, obtemos a equação KPZ [38]

$$\frac{\partial h(\vec{r}, t)}{\partial t} = \nu \nabla^2 h(\vec{r}, t) + \frac{\lambda}{2} (\nabla h(\vec{r}, t))^2 + \eta(\vec{r}, t) \quad (2.34)$$

⁷Em geral, podemos obter a equação KPZ sem usar essa aproximação.

⁸Os valores dos expoentes usuais [39] correspondentes ao crescimento regido pela equação de EW são diferentes dos obtidos através da equação KPZ ou da equação que descreve o modelo DA, ou seja, as três equações descrevem modelos que pertencem à diferentes classes de universalidade.

2. Modelos de Deposição de Partículas

em que os termos $\nu\nabla^2 h(\vec{r}, t)$, $\frac{\lambda}{2}(\nabla h(\vec{r}, t))^2$ e $\eta(\vec{r}, t)$ descrevem, respectivamente, a relaxação sobre a superfície, o crescimento lateral da superfície e as flutuações aleatórias no processo de deposição.

Os valores exatos dos expoentes de crescimento (β_{DB}), da rugosidade (α_{DB}) e dinâmico (z_{DB}) da equação KPZ sobre um substrato unidimensional no limite termodinâmico ($L \rightarrow \infty$), calculados a partir da equação 2.34 são respectivamente: $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{2}$ e $\frac{3}{2}$ [38]. Simulações de DB fornecem expoentes consistentes com estes valores [40]. O modelo DB está na classe KPZ porque a agregação lateral implica em aumento de altura local Δh tão maior quanto maior for $|\nabla h|$ na região.

Capítulo 3

Modelos Competitivos de Deposição de Partículas

A construção de materiais com propriedades mecânicas, óticas, magnéticas e eletrônicas específicas através de processos de crescimento requer geralmente a deposição de mais de uma espécie de átomos ou moléculas. Quando esses átomos ou moléculas são diferentes, as interações entre os mesmos podem ser distintas, fazendo com que a dinâmica de tais processos seja mais complicada que no caso de um único material.

Para uma descrição mais fiel dos processos de crescimento de materiais utilizando modelos de crescimento discretos, devemos introduzir regras que imitem os diversos tipos de interações entre as diferentes espécies de partículas existentes no modelo, ou seja, precisamos levar em conta mecanismos que vão além dos modelos do tipo partícula simples, nos quais apenas uma espécie de partícula pode ser agregada obedecendo a uma única regra de deposição. Modelos de deposição que consideram duas ou mais espécies de partículas e/ou diversas regras de deposição são chamados de *modelos competitivos de deposição* [19–35].

A seguir, apresentaremos os resultados obtidos por Horowitz *et al* [28], pois tais resultados são de extrema importância para nosso trabalho.

3.1 Leis de Escala para Processos Competitivos de Deposição de Partículas

Inicialmente, vamos descrever detalhadamente os resultados obtidos por Horowitz *et al* [28] referentes à competição entre o modelo de deposição Aleatória e modelo de deposição Balística (DB/DA), pois esse será o modelo de competição que tomaremos como base para analisar os resultados obtidos em nosso trabalho. Em [28], Horowitz *et al* estudaram, através de simulações computacionais, um modelo de crescimento discreto sobre um substrato unidimensional de comprimento L , considerando condições de contorno periódicas. Nesse modelo, as partículas eram agregadas na superfície seguindo as regras do modelo de deposição balística (com probabilidade F) e de acordo com as regras do modelo de deposição aleatória (com probabilidade $1 - F$). É importante notar que para $F = 0$ ($F = 1$), o modelo DB/DA é exatamente igual ao modelo de deposição aleatória (balística) padrão.

Horowitz *et al* notaram que a rugosidade satura se $F \neq 0$ e que quanto maior o valor de F , menor será o valor da rugosidade de saturação. Eles verificaram também que quanto maior o tamanho do substrato, maior o valor da rugosidade de saturação. Foram observados três regimes diferentes de crescimento: inicialmente ($t < t_{x1}$), o crescimento é dominado pelo processo de deposição aleatória pois as correlações entre as colunas ainda são desprezíveis. Logo, segue que $w(t) \propto t^{\beta_{DA}}$. Para tempos intermediários ($t_{x1} < t < t_{x2}$), as correlações já se desenvolveram, o que faz com que o processo de deposição balística domine. Assim, $w(t) \propto t^{\beta_{DB}}$. Finalmente ($t > t_{x2}$), as correlações atingem o tamanho do substrato e isso faz com que ocorra a saturação da rugosidade. Através de uma análise do comportamento da rugosidade em função de L , t e F , Horowitz *et al* propuseram as seguintes leis de escala (válidas somente para $F \rightarrow 0^+$ e $L \rightarrow \infty$) para a rugosidade de saturação ($w_{sat}(L, F)$), para o tempo de saturação ($t_{x2}(L, F)$) e para a rugosidade em tempos intermediários ($w(t, F)$)

$$w_{sat}(L, F) \propto L^{\alpha_{DB}} F^{-\delta} \quad (3.1)$$

3. Modelos Competitivos de Deposição de Partículas

$$t_{x2}(L, F) \propto L^{z_{DB}} F^{-y} \quad (3.2)$$

$$w(t, F) \propto t^{\beta_{DB}} F^{-\gamma} \quad (3.3)$$

em que δ , y e γ são expoentes que estão sendo definidos nessas relações. Usando $\alpha_{DB} = \frac{1}{2}$, $\beta_{DB} = \frac{1}{3}$ e $z_{DB} = \frac{3}{2}$, eles obtiveram $\delta \cong 0,45 \pm 0,01$, $y \cong 0,97 \pm 0,02$ e $\gamma \cong 0,17 \pm 0,01$.

Baseando-se nas equações 3.1, 3.2 e 3.3, eles propuseram a seguinte lei de escala para o modelo competitivo DB/DA:

$$w(t, L, F) \propto L^{\alpha_{DB}} F^{-\delta} G\left(\frac{t}{L^{z_{DB}} F^{-y}}\right), \quad t > t_{x1} \quad (3.4)$$

em que $G(x)$ é uma função de escala tal que: $G(x) = \text{constante}$ para $x \gg 1$ e $G(x) = x^{\beta_{DB}}$ para $x \ll 1$. Assim, comparando a equação 3.4 com as equações 3.3 e 3.2 e usando a relação entre os expoentes α_{DB} , β_{DB} e z_{DB} (equação 2.25), obtemos

$$y\beta_{DB} - \delta + \gamma = 0. \quad (3.5)$$

Usando $\beta_{DB} = \frac{1}{3}$ e os valores de δ , y e γ obtidos por Horowitz *et al*, segue que $y\beta_{DB} - \delta + \gamma = 0,04 \pm 0,03$. Esses resultados os levaram a seguinte conjectura para os valores exatos dos expoentes δ , y e γ :

$$\delta \equiv \frac{1}{2}(0,45 \pm 0,01) \quad y \equiv 1(0,97 \pm 0,02) \quad \gamma \equiv \frac{1}{6}(0,17 \pm 0,01) \quad (3.6)$$

em que os valores entre parênteses foram obtidos através de simulações computacionais. Em um trabalho posterior [30], Horowitz *et al* mostram que ¹

$$\delta = y\beta_{DA}, \text{ com } \beta_{DA} = \frac{1}{2}. \quad (3.7)$$

Os valores conjecturados para δ , y e γ podem ser obtidos usando argumentos fenomenológicos simples ²: como o processo de deposição aleatória não induz correlações

¹Note que apenas um dos três novos expoentes é independente (equações 3.5 e 3.7).

²Esses argumentos são válidos apenas no limite $F \rightarrow 0^+$.

3. Modelos Competitivos de Deposição de Partículas

Modelo	d	β	δ	y	γ	$y\beta - \delta + \gamma$
DB/DA	1+1	$0,30_3(\frac{1}{3})$	$0,45_1(\frac{1}{2})$	$0,97_2(1)$	$0,17_1(\frac{1}{6})$	$0,01_3$
DB/DA	2+1	$0,20_3$	$0,45_4(\frac{1}{2})$	$0,99_2(1)$	$0,32_2$	$0,07_5$
DB/DA	3+1	$0,06_4$	$0,45_4(\frac{1}{2})$	$0,99_2(1)$	$0,40_3$	$0,01_6$
DASR/DA	1+1	$0,23_3(\frac{1}{4})$	$0,97_4(1)$	$1,97_5(2)$	$0,51_5(\frac{1}{2})$	$0,01_7$
DASR/DA	2+1	0	$0,96_4(1)$	$1,9_1(2)$	$0,95_1(1)$	$-0,01_6$
DASR/DA	3+1	0	$0,95_4(1)$	$1,9_2(2)$	$1,0_1(1)$	$0,05_{10}$

Tabela 3.1: Lista dos expoentes β , δ , y e γ , medidos através de simulações computacionais para dos modelos DASR/DA e DB/DA para diferentes dimensões. Os valores entre parênteses são conjecturas para tais expoentes no limite termodinâmico $L \rightarrow \infty$. A última coluna mostra que a equação 3.5 é satisfeita para os expoentes medidos. Note que os valores de δ e y são independentes da dimensão do substrato.

laterais [1], a escala de tempo relevante para o espalhamento lateral das correlações é Ft (o número de partículas balísticas depositadas por sítio em um intervalo de tempo igual a t). Então, segue que o tempo de crossover (t_{x1}) é da ordem de $1/F$, enquanto o tempo de saturação (t_{x2}) é da ordem de $L^{z_{DB}}/F$. Assim, segue que $y = 1$ (equação 3.2). Além disso, exigindo que a rugosidade seja uma função contínua em $t = t_{x1}$, das equações 2.17 e 3.3, segue que $\gamma = 1/6$. O outro expoente (δ) pode ser obtido através de qualquer uma das equações: 3.5 ou 3.7. É importante enfatizar que esses argumentos fenomenológicos nem sempre são válidos. Por exemplo, esses mesmos argumentos não funcionam para o caso da dinâmica competitiva entre o modelo de deposição aleatória e o modelo de deposição aleatória com relaxação sobre a superfície (DARS). De fato, em um outro trabalho [29], Horowitz *et al* encontram que a escala de tempo relevante para o espalhamento das correlações no modelo competitivo DARS/DA é dada por F^2t com $y_{DARS/DA} = 2$ (em vez de Ft com $y_{DB/DA} = 1$). Assim, concluímos que a dependência do expoente y não é tão trivial pois está relacionada com a intensidade com que as correlações dos processos (DB ou DARS) suprimem o processo DA.

Os valores obtidos através de simulações e conjecturados por Horowitz *et al*, para os expoentes δ , y e γ dos modelos DB/DA e DARS/DA, estão listados na tabela 3.1 [30].

As equações diferenciais estocásticas de crescimento para os modelos competi-

3. Modelos Competitivos de Deposição de Partículas

vos DASR/DA e DB/DA são dadas, respectivamente, por [30]

$$\frac{\partial h(\vec{r}, t)}{\partial t} = M + \nu F^2 \nabla^2 h(\vec{r}, t) + \eta(\vec{r}, t) \quad (3.8)$$

e

$$\frac{\partial h(\vec{r}, t)}{\partial t} = M + \nu F \nabla^2 h(\vec{r}, t) + \frac{\lambda F^{3/2}}{2} [\nabla h(\vec{r}, t)]^2 + \eta(\vec{r}, t) \quad (3.9)$$

em que M é o número médio de partículas que chegam no sítio \vec{r} , ν está relacionado com a relaxação das partículas sobre a superfície, λ é responsável pelo crescimento lateral, F é a probabilidade da partícula depositada sobre o agregado pertencer ao modelo correlacionado (DB ou DARS) e $\eta(\vec{r}, t)$ incorpora as flutuações aleatórias (ruído) no processo de deposição.

Para encerrar o capítulo, vamos apresentar os argumentos ³ de Aarão Reis [34,41] para a obtenção dos valores dos expoentes δ e y conjecturados por Horowitz *et al* nos modelos competitivos DB/DA [28] e DARS/DA [29].

Suponha que em modelos competitivos do tipo deposição aleatória (DA) versus modelo correlacionado, $w_{sat}(L, t > t_x) \propto AL^\alpha$, $t_x(L) \propto BL^z$ e $w(L, \tau < t < t_x) \propto Ct^\beta$, em que A , B e C são amplitudes de escala, τ é o tempo de crossover do modelo DA para o modelo correlacionado e t_x é o tempo de saturação. Assim, podemos escrever a equação de Family-Vicsek [36] como

$$w(L, t) \propto AL^\alpha f\left(\frac{t}{t_x}\right) \quad (3.10)$$

em que L é o tamanho do sistema, α é o expoente da rugosidade do modelo correlacionado, A é uma constante que depende do modelo correlacionado e f é uma função de escala.

Aarão mostra como os coeficientes A , B e C escalam com um tempo característico, τ , necessário para que as correlações do sistema se desenvolvam, e como esse tempo escala com F , em que F é a probabilidade de uma partícula depositada pertencer ao modelo correlacionado. Ele considera que τ é o instante em que a rugosidade passa do regime descorrelacionado (DA) para o regime correlacionado; portanto,

³Válidos apenas no limite $F \rightarrow 0^+$.

3. Modelos Competitivos de Deposição de Partículas

$$C \propto \tau^{1/2-\beta} \quad (3.11)$$

em que β é o expoente de crescimento do modelo correlacionado. O tempo necessário (Δt) para que as correlações entre os vizinhos comecem a se desenvolver e a interface seja auto-afim no modelo correlacionado puro é da ordem do tempo de deposição de uma camada de partículas, $\Delta t \propto 1$. Consequentemente, em modelos competitivos que misturam deposição aleatória com algum modelo correlacionado, é esperado que todos os tempos característicos sejam dilatados por um fator da ordem de τ . Como a amplitude B é constante durante o processo correlacionado puro, é esperado que

$$B \approx \tau. \quad (3.12)$$

Substituindo a amplitude B na equação 3.10 e considerando que a função de escala (f) seja proporcional a t^β no regime $\tau < t < t_x$, obtemos

$$w \propto \frac{A}{\tau^\beta} t^\beta. \quad (3.13)$$

Como $w \propto Ct^\beta$ e $C \propto \tau^{1/2-\beta}$ (equação 3.11), segue que $w \propto \tau^{1/2-\beta} t^\beta$. Comparando essa equação com a equação 3.13, obtemos

$$A \propto \tau^{1/2}. \quad (3.14)$$

Vamos aplicar os argumentos de [24, 34, 41] no modelo DB/DA. Sabemos que a deposição de uma única partícula seguindo a regra de deposição balística é suficiente para estabelecer correlações entre os vizinhos e que a probabilidade de que uma partícula seja depositada seguindo a regra DB é F . Assim, o intervalo de tempo (médio) entre duas deposições do tipo DB em um mesmo sítio é proporcional a $1/F$; segue que $\tau \propto 1/F$. Substituindo $\tau \propto 1/F$ nas equações 3.12 e 3.14, obtemos $\delta = 1/2$ e $y = 1$, que são os valores exatos para esses expoentes.

Já no caso do modelo competitivo DARS/DA, são necessários n eventos para que as correlações se desenvolvam. O intervalo de tempo médio entre dois depósitos consecutivos seguindo a regra do modelo DARS sobre um sítio i é dado por $\tau = 1/F$.

3. Modelos Competitivos de Deposição de Partículas

Considere um intervalo de tempo $n\tau$. Nesse intervalo, $n\tau - n \approx n\tau$ partículas são depositadas (em média) seguindo a regra do modelo DA sobre um sítio i . Entretanto, nesse mesmo intervalo de tempo, apenas n partículas (em média) são depositadas sobre um sítio i seguindo a regra DARS. O alisamento resultante depois de n deposições (com $n \gg 1$) do modelo DARS faz com que a altura de cada sítio i decresça por um valor igual a n . Para que a lei de escala funcione, as duas escalas de comprimento, $\sqrt{n\tau}$ e n , precisam ser idênticas; logo, $\tau \propto n$. Assim, a escala de tempo considerada é $n\tau \propto 1/F^2$, enquanto a escala de comprimento vertical considerada é $\sqrt{n\tau} \propto 1/F$. Portanto, os valores obtidos para os expoentes δ e y são os mesmos conjecturados por Horowitz *et al* para o modelo competitivo DARS/DA [29](tabela 3.1). Note que ambos os argumentos prevêm a relação de escala $\delta = y/2$ ⁴.

⁴Aarão Reis mostrou que $\delta = y/2$ para qualquer modelo competitivo [41].

Capítulo 4

Novos Modelos de Deposição de Partículas

Nesse capítulo, definiremos as regras de deposição de cada um dos nossos modelos ¹ e faremos algumas comparações entre os agregados gerados através dos mesmos.

4.1 Descrição dos Nossos Modelos de Deposição de Partículas

Nos três modelos descritos a seguir, todas as partículas são quadradas (com lado de tamanho unitário), possuem massa unitária e são depositadas sobre um substrato unidimensional de tamanho L com condições de contorno periódicas.

Nos modelos que propusemos, consideramos partículas sendo depositadas com diferentes velocidades. As diferentes velocidades são incorporadas nos modelos através de diferentes regras de deposição, refletindo as diferentes formas com que essas partículas irão interagir com as partículas que já estão depositadas. As partículas que chamaremos de “lentas” simplesmente colam no primeiro contato com o depósito, seguindo portanto a regra de deposição balística padrão. As partículas que chamaremos de “muito rápidas” são capazes de arrancar do depósito partículas já depositadas e

¹Um dos três modelos (que chamaremos de modelo 3) é o DB/DA. As propriedades das superfícies dos agregados gerados por esse modelo já foram estudadas em [28]; entretanto, as propriedades volumétricas ainda não haviam sido estudadas.

2. Novos Modelos de Deposição de Partículas

levá-las para o fundo do depósito, como em uma deposição aleatória padrão. Uma partícula já depositada pode ser arrancada ou não dependendo do seu grau de ligação com o depósito. Nos nossos modelos só consideramos o deslocamento de partículas já depositadas que possuem apenas uma ligação lateral com o depósito. Dessa forma, se uma partícula “muito rápida” inside sobre uma partícula do depósito que possui apenas uma ligação lateral, ambas se deslocarão verticalmente até serem depositadas sobre a próxima posição que estiver ocupada na mesma coluna. Nos outros casos a partícula “muito rápida” segue basicamente a regra de deposição aleatória padrão.

Consideramos também a deposição de partículas “rápidas” que ao incidir sobre uma partícula já depositada que possui apenas uma ligação lateral, descola essa partícula e ambas colam na primeira partícula já depositada com que estabelecerem contato, como em uma deposição balística padrão.

A diferença essencial entre esses processos está na relação entre a energia cinética da partícula incidente e a energia cinética da partícula deslocada (se ela existir) e a energia associada à ligação entre as partículas no depósito: as partículas “lentas” não possuem energia cinética suficiente para quebrar ligações no depósito; as partículas “rápidas” são capazes de quebrar uma ligação lateral e a energia cinética final (das duas partículas juntas) é pequena, provocando a captura imediata da partícula descolada no primeiro contato com o depósito; as partículas “muito rápidas” são capazes de quebrar uma ligação lateral e a energia cinética final (das duas partículas juntas) é grande, o que impede a captura da partícula deslocada, que por isso “cai” até o fundo do depósito.

Não levamos em conta a possibilidade de quebra simultânea de mais de uma ligação para tornarmos nosso algoritmo computacional mais simples.

Abaixo, descreveremos com mais detalhes os três modelos que consideramos em nosso trabalho.

4.1.1 Modelo 1

No modelo 1, consideramos dois tipos de partículas: “lentas” e “muito rápidas”. Se a partícula que estiver sendo depositada for “lenta” (com probabilidade F), a agregação seguirá a regra de deposição balística padrão (DB); porém, se a partícula que

2. Novos Modelos de Deposição de Partículas

estiver sendo depositada for “muito rápida” (com probabilidade $1 - F$), teremos duas possibilidades (figura 4.1):

- (i) se a partícula (já depositada) abaixo da partícula que estiver sendo depositada estiver ligada em apenas um vizinho lateral, as duas partículas cairão juntas verticalmente até atingir a próxima posição que estiver ocupada na mesma coluna.
- (ii) se a partícula (já depositada) abaixo da partícula que estiver sendo depositada tiver mais do que uma ligação lateral, a partícula será depositada seguindo a regra de deposição aleatória padrão (DA).

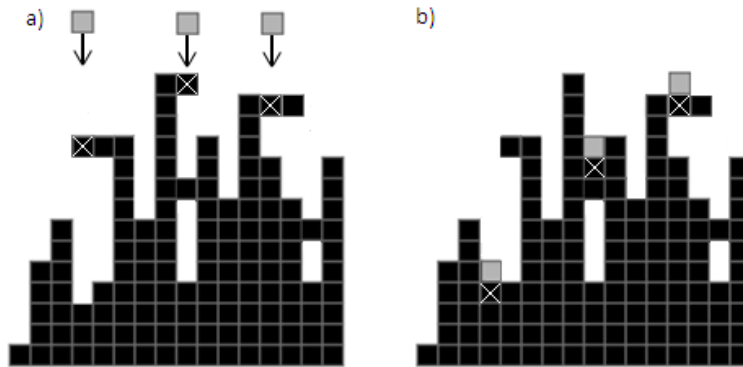


Figura 4.1: Regra de deposição para o modelo 1. Considere que todas as três partículas que estão sendo depositadas (quadrados cinzas) sejam “muito rápidas”. Em a), três partículas (quadrados cinzas) são liberadas de posições aleatórias acima da superfície. Cada um dos quadrados pretos marcados com um X branco representa uma partícula que já foi colada no agregado e que está logo abaixo de uma partícula que está sendo depositada. Em b), temos a posição das partículas após o depósito.

Observe que no modelo 1, ao contrário do modelo DB/DA (que é igual ao modelo 3, que discutiremos à frente), algumas partículas que estão coladas no agregado podem mudar de posição se sua única ligação com o agregado for quebrada por uma partícula “muito rápida”. Nesse sentido nosso modelo incorpora um processo de reestruturação do depósito, diferente dos processos de relaxação que encontramos comumente na literatura [1], que afetam apenas a partícula que está sendo depositada.

Um agregado, gerado pelo modelo 1, formado por aproximadamente 20700 partículas no caso em que $F = 0,01$ é ilustrado na figura 4.2 a). Note que, embora o

2. Novos Modelos de Deposição de Partículas

tamanho vertical (médio) dos poros desse agregado seja grande, a quantidade de poros é pequena, fazendo com que a porosidade do mesmo também seja pequena.

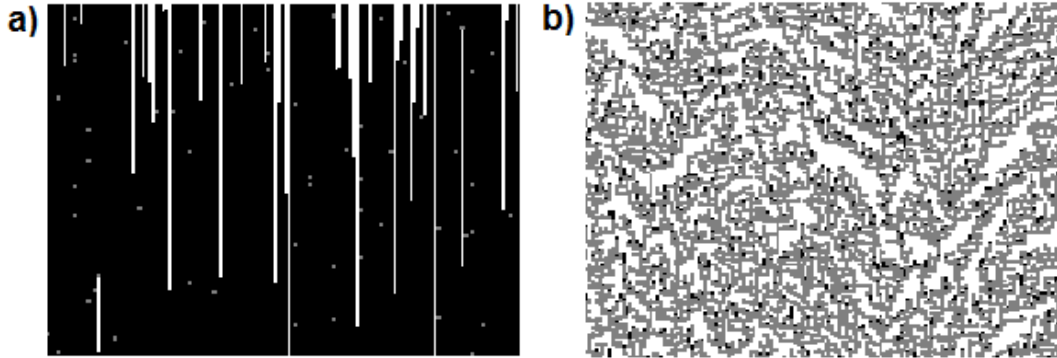


Figura 4.2: Os quadrados cinzas representam as partículas “lentas” depositadas seguindo a regra de deposição balística padrão (com probabilidade F) enquanto os pretos representam as partículas “muito rápidas” que seguiram a outra regra (com probabilidade $1 - F$). As partículas foram depositadas sobre um substrato unidimensional de tamanho $L = 140$. Em a), temos um agregado gerado pelo modelo 1 formado por aproximadamente 20700 partículas para $F = 0,01$. Note que o agregado possui poros com tamanhos verticais grandes e tamanhos laterais pequenos. Em b), temos um agregado gerado pelo modelo 1 formado por aproximadamente 10700 partículas para $F = 0,9$. Note que o agregado possui muito mais poros. Além disso, os tamanhos verticais e horizontais dos poros são praticamente iguais.

Para efeito de comparação, outro agregado, também gerado pelo modelo 1, formado por aproximadamente 10700 partículas para $F = 0,9$ é ilustrado na figura 4.2 b). Nesse caso, embora o tamanho vertical dos poros seja menor (em média), a quantidade de poros aumenta muito, o que faz com que a porosidade do agregado seja relativamente grande.

4.1.2 Modelo 2

No modelo 2 também consideramos dois tipos de partículas: “lentas” e “rápidas”. Se a partícula que estiver sendo depositada for “lenta” (com probabilidade F), o depósito seguirá a regra de deposição balística padrão; porém, se a partícula que estiver sendo depositada for “rápida”(com probabilidade $1 - F$), há duas possibilidades (figura 4.3):

2. Novos Modelos de Deposição de Partículas

- (i) se a partícula (já depositada) abaixo da partícula que estiver sendo depositada estiver ligada em apenas um vizinho lateral, as duas partículas cairão juntas seguindo a regra de deposição balística padrão.
- (ii) se a partícula (já depositada) abaixo da partícula que estiver sendo depositada tiver mais do que uma ligação lateral, a partícula será depositada seguindo a regra de deposição aleatória padrão para agregação da partícula inferior.

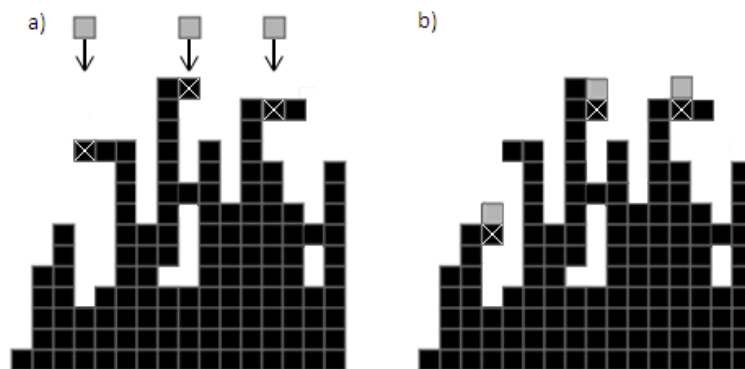


Figura 4.3: Regra de deposição para o modelo 2. Considere que todas as três partículas que estão sendo depositadas (quadrados cinzas) sejam “rápidas”. Em a), três partículas (quadrados cinzas) são liberadas de posições aleatórias acima da superfície. Cada um dos quadrados pretos marcados com um X branco representa uma partícula que já foi colada no agregado e que está logo abaixo de uma partícula que está sendo depositada. Em b), temos a posição das partículas após o depósito.

Note que a quebra de ligação feita no modelo 2 é menos drástica do que a do modelo 1 (figuras 4.1 e 4.3). Isso acontece porque as partículas “rápidas” do modelo 2 possuem energia cinética menor do que as partículas “muito rápidas” do modelo 1.

Um agregado, gerado pelo modelo 2, formado por aproximadamente 18900 partículas no caso em que $F = 0,01$ é ilustrado na figura 4.4 a). Note que, apesar do tamanho vertical (médio) dos poros desse agregado ser grande (não tão grande quanto o do modelo 1 para o mesmo F), a quantidade de poros é pequena (entretanto, maior do que a do modelo 1 para o mesmo F), fazendo com que a porosidade do mesmo também seja pequena (porém, maior do que a porosidade do modelo 1 para o mesmo F).

2. Novos Modelos de Deposição de Partículas

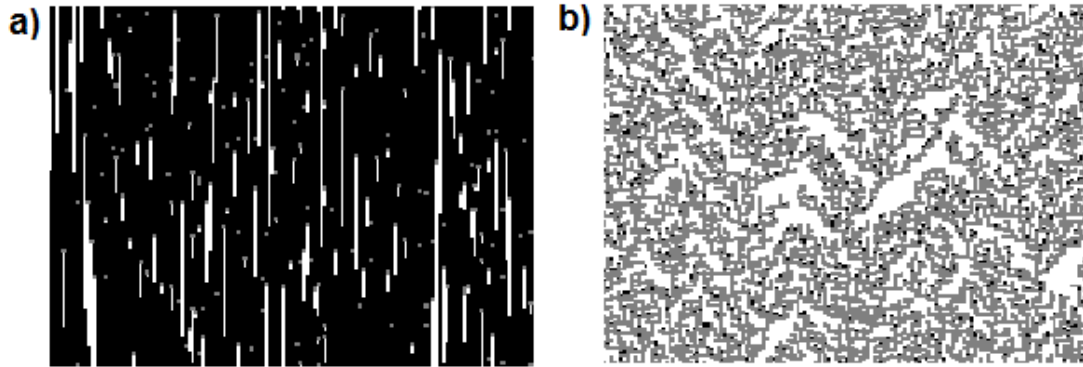


Figura 4.4: Os quadrados cinzas representam as partículas “lentas” depositadas seguindo a regra de deposição balística padrão (com probabilidade F) enquanto os pretos representam as partículas “rápidas” que seguiram a outra regra (com probabilidade $1-F$). As partículas foram depositadas sobre um substrato unidimensional de tamanho $L = 140$. Em a), temos um agregado gerado pelo modelo 2 formado por aproximadamente 18900 partículas para $F = 0,01$. Note que o agregado possui poros com tamanhos verticais maiores do que os laterais. Em b), temos um agregado gerado pelo modelo 2 formado por aproximadamente 10300 partículas para $F = 0,9$. Note que o agregado possui muito mais poros. Além disso, os tamanhos verticais e horizontais dos poros são praticamente iguais.

Outro agregado, também gerado pelo modelo 2, formado por aproximadamente 10300 partículas para $F = 0,9$ é ilustrado na figura 4.4 b). Nesse caso, embora o tamanho vertical dos poros seja menor (em média), a quantidade de poros aumenta muito, o que faz com que a porosidade do agregado seja relativamente grande (um pouco maior do que a porosidade do agregado formado pelo modelo 1 para o mesmo F).

4.1.3 Modelo 3

No modelo 3 também consideramos a presença de dois tipos de partículas: “lentas” e “pouco rápidas”²: se partícula que estiver sendo depositada for “lenta” (com probabilidade F), o depósito seguirá a regra de deposição balística padrão; porém, se a

²Seja K_i , com $i = 1, 2$ e 3 , as energias cinéticas das partículas mais energéticas dos modelos 1, 2 e 3, respectivamente. Assim, segue que $K_1 > K_2 > K_3$.

2. Novos Modelos de Deposição de Partículas

partícula que estiver sendo depositada for “pouco rápida” (com probabilidade $1 - F$), o depósito seguirá a regra de deposição aleatória padrão (figura 4.5). Note que o modelo 3 é exatamente igual ao DB/DA estudado em [28]. Além disso, em tal modelo, a quebra de ligações não é permitida, ou seja, se uma determinada partícula colar no agregado, ela permanecerá no mesmo lugar para sempre. Consideramos esse modelo aqui para efeito de comparação com os modelos 1 e 2 que estamos propondo. De certa forma, entendemos que o modelo 3 pode ser visto como uma variante dos modelos 1 e 2 (e vice-versa) quando consideramos a ideia de partículas incidentes com maiores ou menores energias cinéticas. Apesar de o modelo 3 já ter sido estudado na literatura, apresentaremos aqui resultados relativos ao comportamento do depósito que não foram abordados em trabalhos anteriores.

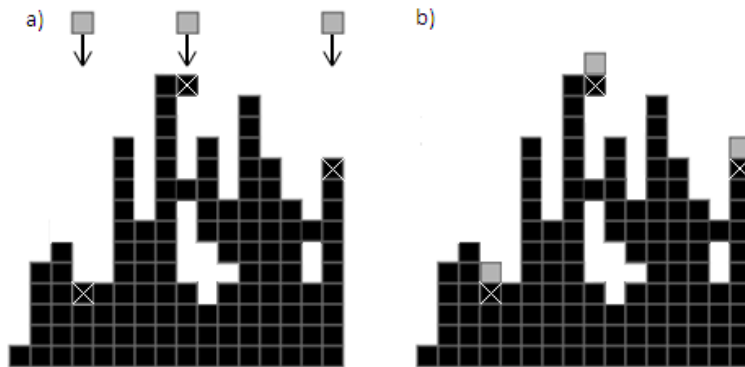


Figura 4.5: Regra de deposição para o modelo 3. Considere que todas as três partículas que estão sendo depositadas (quadrados cinzas) sejam “pouco rápidas”. Em a), três partículas (quadrados cinzas) são liberadas de posições aleatórias acima da superfície. Cada um dos quadrados pretos marcados com um X branco representa uma partícula que já foi colada no agregado e que está logo abaixo de uma partícula que está sendo depositada. Ao contrário dos modelos 1 e 2, as partículas que estão coladas no agregado permanecerão no mesmo lugar para sempre. Em b), temos a posição das partículas após o depósito.

Um agregado, gerado pelo modelo 3, formado por aproximadamente 18700 partículas no caso em que $F = 0,01$ é ilustrado na figura 4.6 a). Note que, apesar de o tamanho vertical (médio) dos poros desse agregado ser grande, a quantidade de poros é pequena, fazendo com que a porosidade do mesmo também seja pequena (aproxima-

2. Novos Modelos de Deposição de Partículas

damente igual à do modelo 2 para o mesmo F).

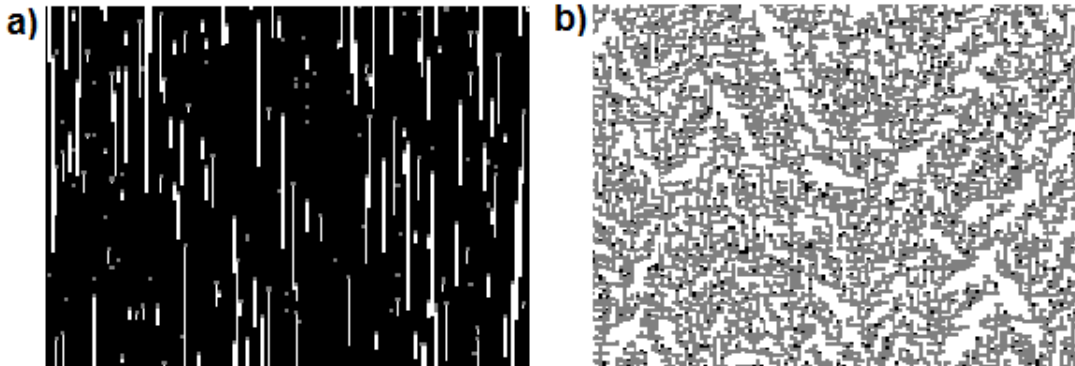


Figura 4.6: Os quadrados cinzas representam as partículas “lentas” depositadas seguindo a regra de deposição balística padrão (com probabilidade F) enquanto os pretos representam as partículas “pouco rápidas” que seguiram a outra regra (com probabilidade $1 - F$). As partículas foram depositadas sobre um substrato unidimensional de tamanho $L = 140$. Em a), temos um agregado gerado pelo modelo 3 formado por 18700 partículas para $F = 0,01$. Note que o agregado possui poros com tamanhos verticais maiores do que os laterais. Em b), temos um agregado gerado pelo modelo 3 formado por aproximadamente 10100 partículas para $F = 0,9$. Note que o agregado possui muito mais poros. Além disso, os tamanhos verticais e horizontais dos poros são praticamente iguais.

Outro agregado, também gerado pelo modelo 3, formado por aproximadamente 10100 partículas para $F = 0,9$ é ilustrado na figura 4.6 b). Nesse caso, embora o tamanho vertical dos poros seja menor (em média), a quantidade de poros aumenta muito, o que faz com que a porosidade do agregado seja grande (maior do que a porosidade do agregado formado pelo modelo 2 para o mesmo F).

Observe que quando $F = 0$ os três modelos são exatamente iguais ao modelo de deposição aleatória padrão e quando $F = 1$ os três modelos são exatamente iguais ao modelo de deposição balística padrão. Além disso, no limite $F \approx 0$, o modelo 2 é praticamente igual ao modelo 3 enquanto que para $F \approx 1$ o modelo 2 é quase igual ao modelo 1. Nesse sentido, o modelo 2 interpola entre os modelos 3 e 1 quando variamos F de 0 a 1.

É importante ressaltar que nossa nomenclatura para as partículas (“lentas”,

2. Novos Modelos de Deposição de Partículas

“pouco rápidas”, “rápidas” e “muito rápidas”) é apenas qualitativa e em momento algum pretendemos atribuir valores às energias cinéticas (ou velocidades) dessas partículas. Com esses nomes pretendemos apenas representar situações em que feixes de partículas com diferentes energias incidem sobre o substrato. Consideramos aqui apenas situações binárias (partículas “lentas” e “rápidas” ou “lentas” e “muitos rápidas” etc) apenas para simplificar nossos modelos. De certa forma, os valores exatos das energias cinéticas das partículas incidentes são irrelevantes pois o desencadeamento de processos de quebra de ligações de partículas já depositadas, ou não, depende também das energias de ligação entre as partículas do depósito.

No próximo capítulo, estudaremos as propriedades das superfícies e dos volumes dos agregados gerados através dos nossos três modelos competitivos de deposição de partículas.

Capítulo 5

Resultados

Nesse capítulo, estudaremos as propriedades das superfícies e dos volumes dos agregados gerados por cada um dos nossos modelos de deposição de partículas e relacionaremos algumas propriedades superficiais e volumétricas dos agregados gerados através dos três modelos.

5.1 Propriedades das Superfícies dos Depósitos

O estudo das propriedades das superfícies de alguns materiais é de extrema importância para a caracterização dos mesmos, haja visto que tais propriedades são responsáveis pelas interações de contato dos mesmos com o meio externo ou com outros materiais [1]. Assim, vamos analisar algumas propriedades das superfícies dos agregados gerados por nossos modelos com o intuito de caracterizá-los. Utilizaremos três funções para caracterizar as propriedades das superfícies dos agregados gerados através de nossos três modelos competitivos de deposição:

- (i) altura média da superfície ($\langle h \rangle$)
- (ii) rugosidade da superfície (w)
- (iii) caminho livre médio (C_l)

As duas primeiras funções já foram definidas no capítulo 2. Definiremos “caminho livre médio” logo após apresentarmos os resultados referentes às duas outras funções. Começaremos pela altura média da superfície.

2. Resultados

Construímos dois gráficos (um com $F = 0,01$ e outro com $F = 0,6$) que explicitam a dinâmica das alturas médias das superfícies dos agregados gerados pelos três modelos (figura 5.1). Note que para $F = 0,01$ a altura média do agregado gerado pelo modelo 2 é quase igual do modelo 3; entretanto, para $F = 0,6$ a altura média do agregado gerado pelo modelo 2 é quase igual a do modelo 1. Além disso, para um mesmo t e mesmo F ¹ de deposição, o modelo 3 gera depósitos mais espessos que os modelos 1 e 2.

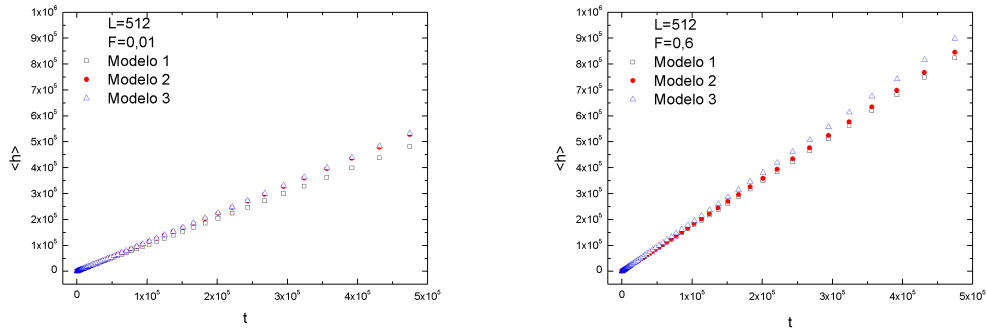


Figura 5.1: Dinâmica das alturas médias de cada uma das superfícies dos agregados gerados através dos três modelos para dois valores diferentes de F . Para a construção de cada um dos gráficos usamos 200 amostras. As barras de erro não foram incluídas por serem menores do que o tamanho dos pontos.

Através de um gráfico de $\langle h \rangle$ em função de F é possível perceber que a altura média da superfície do agregado gerado pelo modelo 2 é praticamente igual a do modelo 3 para F pequeno enquanto a mesma é quase igual a do modelo 1 para F grande (figura 5.2). Esse comportamento da função altura média da superfície é um indicativo de que o modelo 2 se comporta como os modelos 3 e 1 nos limites F pequeno e grande, respectivamente. Além disso, como era de se esperar, quanto maior o valor de F , isto é, quanto maior o número de partículas “lentas” depositadas, mais espesso é o depósito.

Agora, vamos analisar a rugosidade das superfícies geradas pelos três modelos. Para tal, construímos dois gráficos de w em função de t para os três modelos competitivos de deposição de partículas (figura 5.3). Para $F = 0,05$ a rugosidade da

¹Exceto para $F = 0$ ou $F = 1$, porque nesses casos os três modelos são exatamente iguais.

2. Resultados

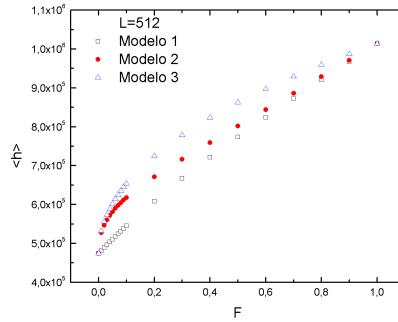


Figura 5.2: Gráfico da altura média da superfície ($\langle h \rangle$) em função de F . Como a altura média nunca satura, fixamos um valor para o tempo igual a 474438. Para a construção de cada um dos gráficos usamos 200 amostras. As barras de erro não foram incluídas por serem menores do que o tamanho dos pontos.

superfície correspondente ao agregado gerado pelo modelo 1 é muito maior do que a dos modelos 2 e 3. Embora o valor da rugosidade dependa explicitamente do modelo, o expoente de crescimento (β) é praticamente o mesmo para todos os três modelos ($\beta_1 = \beta_2 = \beta_3 \approx 0,27$), independentemente do valor de F pois tal expoente depende apenas da classe de universalidade do modelo de deposição e os três modelos pertencem à classe KPZ. É importante observar que o valor do expoente de crescimento ($\beta_{DB} = 1/3$) para o modelo DB é encontrado apenas no limite termodinâmico ($L \rightarrow \infty$). Como medimos tal expoente através de simulações computacionais (com substratos de tamanho L relativamente pequenos), é esperado um resultado menor para β . O valor que obtivemos para β está de acordo com [3].

Para calcular o expoente δ (equação 3.1) para cada um dos modelos (1, 2 e 3), construímos gráficos da rugosidade de saturação da superfície (w_{sat}) em função de F (Figura 5.4). Os valores de δ (inclinação das retas de cada um dos gráficos no limite $F \ll 1$) obtidos para os modelos 1, 2 e 3 foram $\delta_1 = 0,97 \pm 0,01$, $\delta_2 = 0,45 \pm 0,01$ e $\delta_3 = 0,46 \pm 0,01$, respectivamente. Podemos obter o valor do expoente y_i (correspondente ao modelo i , com $i = 1, 2$ e 3) para cada um dos três modelos a partir da equação 3.7 e dos valores de δ_1 , δ_2 e δ_3 . Os valores obtidos para os três expoentes foram: $y_1 = 1,94 \pm 0,02$, $y_2 = 0,90 \pm 0,02$ e $y_3 = 0,92 \pm 0,02$. Também é possível

2. Resultados

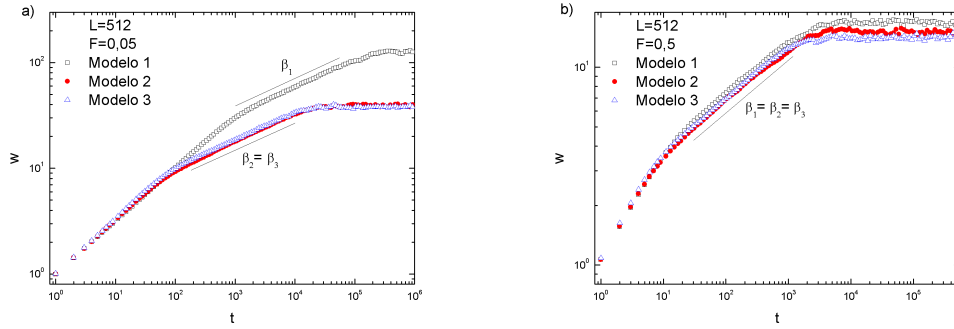


Figura 5.3: Gráficos log-log da rugosidade da superfície (w) em função do tempo (t) para os três modelos com $F = 0,05$ em a) e $F = 0,5$ em b). Para a construção de cada um dos gráficos usamos 200 amostras. As barras de erro não foram incluídas por serem menores do que o tamanho dos pontos. Note que, como era de se esperar, existem três comportamentos diferentes para a função rugosidade. Os expoentes de crescimento correspondentes aos regimes inicial ($t < t_{x1}$) e intermediário ($t_{x1} < t < t_{x2}$) são aproximadamente iguais a 0,50 e 0,27, respectivamente.

obter o expoente γ_i (correspondente ao modelo i , com $i = 1, 2$ e 3) para cada um dos três modelos a partir dos valores de δ_i , y_i e da equação 3.5. Os valores obtidos foram: $\gamma_1 = 0,33 \pm 0,02$, $\gamma_2 = 0,15 \pm 0,02$ e $\gamma_3 = 0,15 \pm 0,02$. Note que os valores de δ_3 , y_3 e γ_3 que obtivemos estão bem próximos dos obtidos por Horowitz *et al* (tabela 3.1).

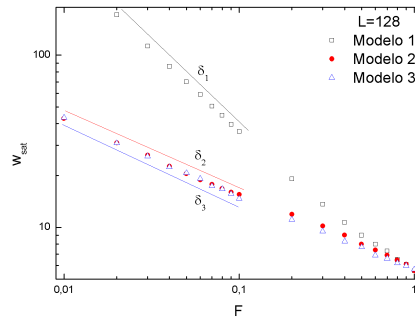


Figura 5.4: Gráfico log-log da rugosidade de saturação da superfície (w_{sat}) em função de F para os três modelos. Foram usadas 500 amostras. Os valores de δ (inclinações das retas no limite $F \ll 1$) obtidos para os modelos 1, 2 e 3 foram $\delta_1 = 0,97 \pm 0,01$, $\delta_2 = 0,45 \pm 0,01$ e $\delta_3 = 0,46 \pm 0,01$, respectivamente.

2. Resultados

De acordo com os argumentos apresentados em [24,34] podemos apresentar uma previsão analítica para os valores de δ que obtivemos. De certa forma, esses argumentos se resumem à seguinte ideia: para $F \approx 0$, nossos modelos competitivos correspondem à seguinte sequência de deposições de partículas: partículas “muito rápidas” (ou “rápidas” ou “pouco rápidas”, dependendo do modelo) são depositadas em ciclos, cada ciclo com uma duração τ , separados pela deposição de uma partícula “lenta” (veja a observação mais à frente). Em um ciclo de deposição de partículas “muito rápidas”, a rugosidade da superfície cresce com $\sqrt{\tau}$ (devido ao comportamento “aleatório” dessas partículas). Então, nossos modelos podem ser “pensados” (no limite $F \approx 0$, onde vale essa ideia de deposição em ciclos) como modelos de deposição balística quando reescalamos a escala do tempo por τ ($t \rightarrow t/\tau$) e a escala vertical por $\sqrt{\tau}$ ($w \rightarrow w/\sqrt{\tau}$). Portanto, para esse modelo reescalado, vale a relação de Family-Vicsek:

$$\frac{w(L, t)}{\sqrt{\tau}} \propto L^{\alpha_{DB}} G\left(\frac{t/\tau}{L^{z_{DB}}}\right), \quad F \rightarrow 0^+ \quad (5.1)$$

em que $G(x)$ é uma função de escala tal que $G(x) \propto x^{\beta_{DB}}$ para $x \ll 1$, $G(x) = \text{constante}$ para $x \gg 1$. Para os modelos 2 e 3, $\tau \propto 1/F$ e portanto concluímos que $\delta = 1/2$ e $y = 1$. Para o modelo 1, notamos que a simples deposição de uma partícula “lenta” não é suficiente para garantir a ocorrência de um evento balístico no depósito. Isso porque a deposição em seguida de uma partícula “muito rápida” sobre essa partícula “lenta” levará ao “apagamento” do evento balístico. Assim sendo, no caso específico do modelo 1, um evento balístico só fica consolidado no depósito após a deposição sequencial de duas partículas “lentas”, uma sobre a outra ou uma ao lado da outra. O tempo característico necessário para que tal evento (raro para $F \approx 0$) ocorra é $\tau \propto 1/F^2$. Daí concluímos que para o modelo 1 deve valer $\delta = 1$ e $y = 2$.

Com o intuito de verificar a validade da lei de escala dada pela equação 5.1, fizemos três gráficos (um para cada modelo) de $w(t, F)F^\delta$ em função de tF^y para dois valores diferentes de F e para L fixo (figura 5.5). Note que o colapso das duas curvas (nos três gráficos) é quase perfeito, validando assim a lei de escala dada pela equação 5.1.

2. Resultados

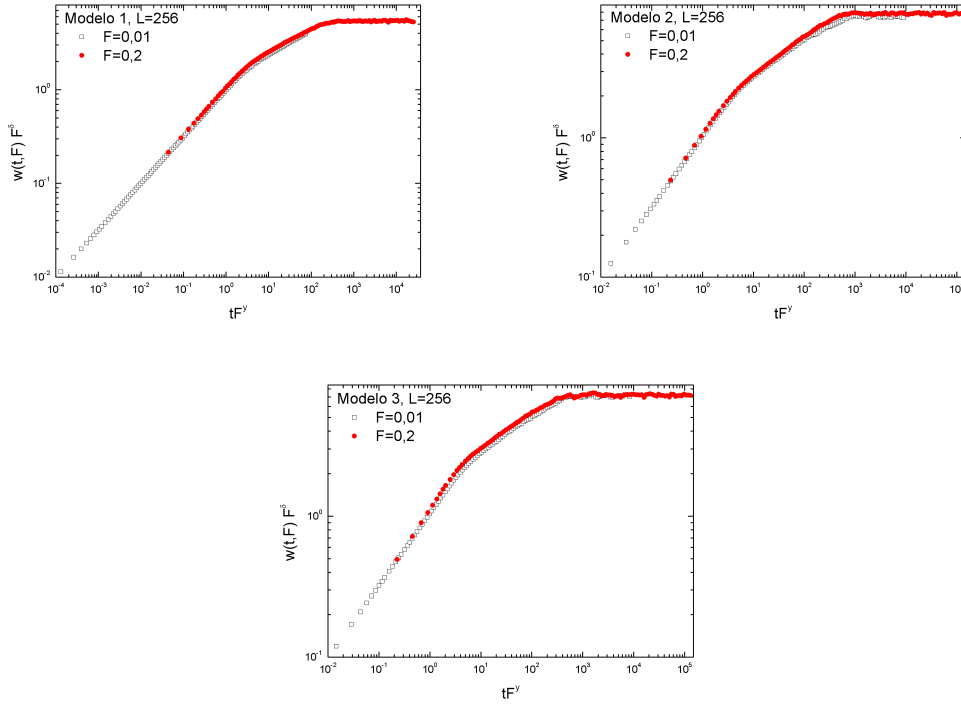


Figura 5.5: Gráficos log-log de $w(t, F)F^\delta$ em função de tF^y para os modelos 1, 2 e 3. Foram usadas 300 amostras na construção de cada uma das duas curvas.

Construímos um gráfico log-log do tempo de crossover t_{x1} em função de F (figura 5.6). O comportamento linear de t_{x1} em função de F nos levou à definição de um novo expoente q :

$$t_{x1} \propto F^{-q}, \quad F \rightarrow 0^+ \quad (5.2)$$

em que t_{x1} é o tempo de crossover e F é a razão entre a quantidade de partículas “lentas” e a quantidade total de partículas.

Os valores obtidos para cada um dos q 's (através da figura 5.6) para os modelos 1, 2 e 3 foram $q_1 = 1,78 \pm 0,09$, $q_2 = 0,88 \pm 0,07$ e $q_3 = 0,93 \pm 0,03$, respectivamente. Como t_{x1} e t_{x2} são medidas de tempo, ambos devem ser reescalados da mesma maneira, pelo fator τ , conforme nossa discussão anterior. Dessa forma, para os modelos 2 e 3 esperamos que $t_{x1} \propto \tau$ com $\tau \propto 1/F$ e para o modelo 1, $t_{x1} \propto \tau$ com $\tau \propto 1/F^2$. Portanto, das equações 3.2 e 5.2, era de se esperar que $q_1 = y_1 = 2$, $q_2 = y_2 = 1$ e

2. Resultados

$q_3 = y_3 = 1$. Note que os valores de q_i e y_i que obtivemos para o modelo i (com $i = 1, 2$ e 3) são quase iguais aos valores esperados.

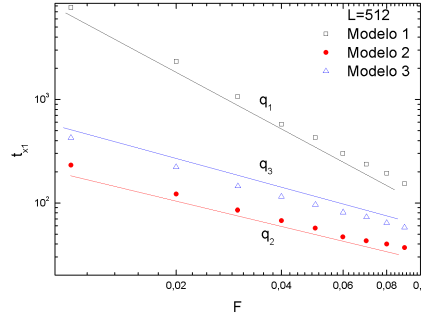


Figura 5.6: Gráfico log-log do tempo de crossover (t_{x1}) em função de F para os três modelos. Foram usadas 200 amostras. Os valores de y obtidos para os modelos 1, 2 e 3 foram $q_1 = 1,78 \pm 0,09$, $q_2 = 0,88 \pm 0,07$ e $q_3 = 0,93 \pm 0,03$, respectivamente. Note que o valor de q_3 que obtivemos está bem próximo do valor de y para o modelo DB/DA da tabela 3.1.

A seguir iremos definir e analisar o comportamento de uma função que chamaremos de caminho livre médio e denotaremos por C_l . Tal função está relacionada com o comprimento de penetração das partículas incidentes no depósito. Essa medida é importante pois está diretamente relacionada com as espessuras dos depósitos formados através dos nossos modelos. No nosso caso, estamos interessados na relação entre as velocidades das partículas incidentes e o comprimento de penetração das mesmas no depósito. Primeiramente, vamos definir o que é o caminho livre. O caminho livre percorrido por uma partícula que está sendo depositada sobre a coluna i (depois que a rugosidade da superfície atinge a saturação) é a distância percorrida por essa partícula em relação à sua coluna vizinha mais alta (ou seja, em relação à coluna $i + 1$ e/ou $i - 1$) até colar no depósito. O caminho livre médio (C_l) é a distância média percorrida pelas partículas (em relação às colunas laterais vizinhas mais altas) até colarem na superfície do agregado (ver figura 5.7). Note que, para o modelo DB ($F = 1$), o caminho livre percorrido por uma partícula é 0 ou 1. Assim, o caminho livre médio para o modelo DB é necessariamente um número entre 0 e 1. Já para o modelo aleatório, esperamos um caminho livre médio da ordem de w .

2. Resultados

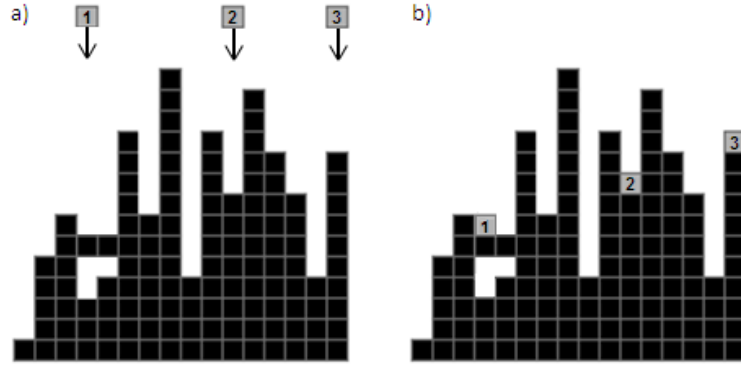


Figura 5.7: Esquema do caminho livre médio percorrido por três partículas (quadrados cinzas rotulados com os números 1, 2 e 3). Em a), as três partículas foram liberadas de posições aleatórias acima da superfície. Vamos supor que as mesmas obedecem a regra DA. Em b), tais partículas são depositadas sobre o topo da coluna abaixo delas. Os caminhos livres percorridos pelas partículas 1, 2 e 3 são respectivamente iguais a 1, 5 e 0. Assim, o caminho livre médio percorrido pelas três partículas é igual a $(1+5+0)/3=2$, ou seja, $C_l = 2$.

A partir dos gráficos do caminho livre médio (C_l) em função F (figura 5.8) que obtivemos, vamos definir o expoente u do seguinte modo:

$$C_l \propto F^{-u}, \quad F \rightarrow 0^+ \quad (5.3)$$

em que C_l é o caminho livre médio e F é a razão entre a quantidade de partículas “lentas” e a quantidade total de partículas.

Os valores dos expoentes u para os modelos 1, 2 e 3 são $u_1 = 0,999 \pm 0,002$, $u_2 = 0,501 \pm 0,001$ e $u_3 = 0,499 \pm 0,003$. Como o caminho livre médio é basicamente uma medida do comprimento vertical, ele deve ser reescalado do mesmo modo que a rugosidade (w). De acordo com nossa argumentação anterior, para o modelo DB, o caminho livre médio de uma partícula é 0 ou 1 e portanto o caminho livre médio é $C_l \propto 1$. Para os nossos modelos competitivos (reescalados) portanto, o caminho livre de uma partícula é 0 ou $\sqrt{\tau}$ e daí esperamos que $C_l \propto \sqrt{\tau}$. Para os modelos 2 e 3 $\tau \propto 1/F$ e portanto $u_2 = u_3 = 1/2$ e para o modelo 1 $\tau \propto 1/F^2$ e $u_1 = 1$. Assim, como era de se esperar, $u_i \approx \delta_i$ com $i = 1, 2$ e 3. O caminho livre médio (C_l) é definido

2. Resultados

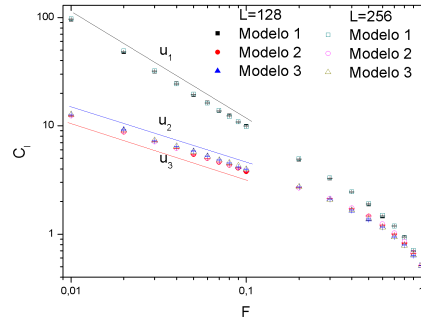


Figura 5.8: Gráficos log-log do caminho livre médio (C_l) em função de F . Os valores obtidos para os u 's em cada um dos três modelos foram $u_1 = 0,999 \pm 0,002$, $u_2 = 0,501 \pm 0,001$ e $u_3 = 0,499 \pm 0,003$, em que u_i com $i = 1, 2$ e 3 é o expoente do modelo i . Observe que o caminho livre médio não depende de L .

para quaisquer valores de F , exceto para $F = 0$ ². Embora o caminho livre médio e a rugosidade de saturação sejam semelhantes neste aspecto, existe uma diferença importante entre essas duas funções: enquanto a rugosidade de saturação depende do tamanho do substrato (equação 3.1), o caminho livre médio é independente do mesmo (ver figuras 2.5 e 5.8).

Para encerrar a seção sobre as propriedades da superfície do depósito, vamos apresentar um gráfico da rugosidade de saturação (w_{sat}) em função do caminho livre médio (C_l) para $0,01 \leq F \leq 1,0$ (ver figura 5.9). Note que quanto menor o valor de w_{sat} ou C_l , maior é o valor de F . A partir do gráfico da figura 5.9, é fácil ver que $w_{sat} \propto C_l$ quando $F \rightarrow 0^+$ e que quanto maior o valor de L , maior é a inclinação da reta.

5.2 Propriedades dos Volumes dos Depósitos

O estudo das propriedades da superfície de alguns materiais não nos fornece informações sobre o interior dos mesmos, embora tais informações possam ser essenciais para a caracterização desses materiais. Existem muitas aplicações para materiais

²Note que isso também é válido para a rugosidade de saturação. No caso $F = 0$ (que corresponde ao modelo DA) a rugosidade nunca satura.

2. Resultados

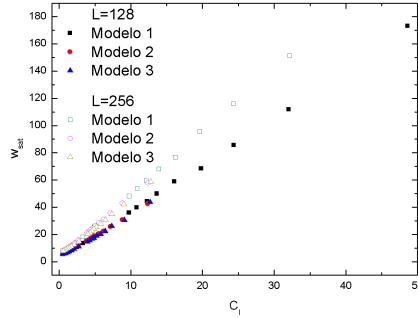


Figura 5.9: Gráfico da rugosidade de saturação (w_{sat}) em função do caminho livre médio (C_l) para $0,01 \leq F \leq 1,0$. Foram usadas 500 amostras para $L=128$ e 300 amostras para $L=256$.

porosos [12–18]. Tentar entender, para então controlar as propriedades de materiais porosos, foi o que nos motivou a propor e estudar nossos modelos de deposição de partículas. Para estudar as propriedades internas dos agregados gerados pelos nossos modelos, vamos definir e analisar algumas funções; são elas:

- (i) volume total dos poros (V_p)
- (ii) número de poros (N_p)
- (iii) número total de sítios na superfície dos poros (S)
- (iv) comprimento horizontal médio ($\langle x \rangle$)
- (v) comprimento vertical médio ($\langle y \rangle$)
- (vi) porosidade (P)

Começaremos definindo o volume total (V_p) e o número ³ (N_p) de poros dos depósitos com a ajuda da figura 5.10. Seja $V_p(i)$ o volume do poro rotulado com o índice i . Na figura 5.10 a), o número de poros (N_p) é igual a 4 e os volumes dos poros rotulados por 2, 3, 4 e 5 são respectivamente iguais a 1, 3, 2 e 5, ou seja, $V_p(2) = 1$, $V_p(3) = 3$, $V_p(4) = 2$ e $V_p(5) = 5$. Assim, o volume total dos poros (V_p) é igual a

³Para encontrar o número de poros de um determinado agregado, utilizamos o algoritmo BFS (em inglês Breadth-First Search). Tal algoritmo está descrito em detalhes no Apêndice A.

2. Resultados

$\sum_{i=2}^5 V_p(i) = 1 + 3 + 2 + 5 = 11$. Já na figura 5.10 b), o número de poros (N_p) é igual a 3 e os volumes dos poros rotulados por 6, 7, e 8 são respectivamente iguais a 1, 3, e 4, ou seja, $V_p(6) = 1$, $V_p(7) = 3$ e $V_p(8) = 4$. Assim, volume total dos poros (V_p) é igual a $\sum_{i=6}^8 V_p(i) = 1 + 3 + 4 = 8$.

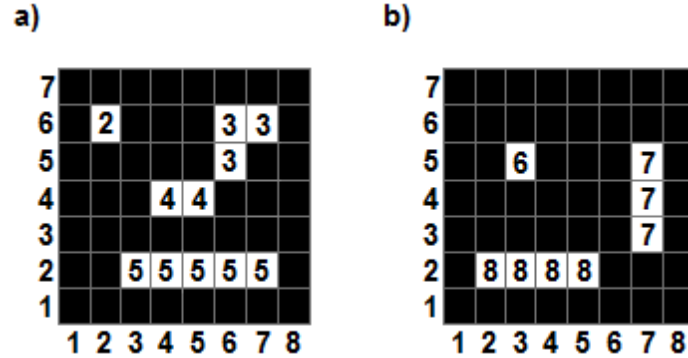


Figura 5.10: Agregados construídos de forma arbitrária. Os quadrados pretos representam os sítios ocupados. Em a), os quadrados brancos rotulados com os números 2, 3, 4 e 5 representam os sítios pertencentes aos poros 2, 3, 4 e 5, respectivamente. Em b), os quadrados brancos rotulados com os números 6, 7, e 8 representam os sítios pertencentes aos poros 6, 7, e 8, respectivamente.

Para analisar o comportamento de V_p e N_p em função de F para cada um dos três modelos, construímos dois gráficos: um para V_p em função de F e outro para N_p também em função de F (figura 5.11). Note que o número e o volume de poros são funções monótonas crescentes de F . Tanto a regra DB (que ocorre com probabilidade F) quanto a outra regra (que ocorre com probabilidade $1 - F$ e é diferente para cada um dos três modelos) podem contribuir para o aumento monótono do número de poros (N_p) com F de várias maneiras, dificultando assim a explicação de tal comportamento através de algum argumento fenomenológico. Entretanto, no caso do comportamento do volume total dos poros (V_p) em função de F a análise é relativamente mais simples: sabemos que a regra de deposição balística (que ocorre com probabilidade F) contribui para o aumento do volume total dos poros (figura 2.3) enquanto que a outra regra contribui para a diminuição do volume dos mesmos. Portanto, quando F é pequeno, a outra regra (que ocorre com probabilidade $1 - F \gg F$) domina o processo de deposição, fazendo com que o volume total dos poros seja menor. Todavia, quando F é

2. Resultados

grande, a regra DB (que ocorre com probabilidade F) domina o processo de deposição, aumentando assim o volume total dos poros.

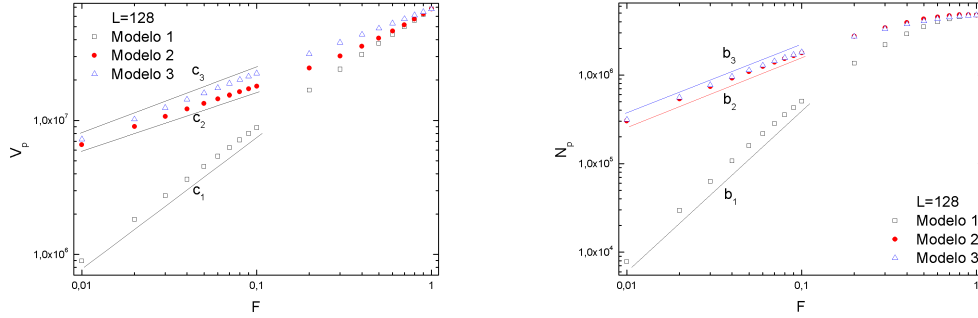


Figura 5.11: Gráficos log-log de V_p e N_p em função de F para os três modelos. Foram usadas 200 amostras na construção de cada um dos gráficos (para cada modelo). Como o volume total (V_p) e o número (N_p) de poros nunca satura, fixamos um valor para o tempo: $t=500000$.

Como os comportamentos tanto de N_p quanto de V_p em função de F numa escala log-log são lineares (figura 5.11), é interessante definir dois novos expoentes (b e c) da seguinte maneira

$$N_p \propto F^b, \quad V_p \propto F^c, \quad F \rightarrow 0^+ \quad (5.4)$$

em que N_p é o número de poros, V_p é o volume dos poros e F é a razão entre a quantidade de partículas “lentas” e a quantidade total de partículas. Os valores obtidos (através da figura 5.11) para os expoentes b e c para os três modelos, foram: $b_1 = 1,79 \pm 0,02$, $b_2 = 0,75 \pm 0,01$, $b_3 = 0,74 \pm 0,01$, $c_1 = 0,97 \pm 0,01$, $c_2 = 0,43 \pm 0,001$ e $c_3 = 0,49 \pm 0,001$ em que b_i e c_i são os expoentes b e c encontrados para o modelo i , com $i=1, 2$ e 3 . Agora, vamos apresentar argumentos fenomenológicos (válidos somente no limite $F \rightarrow 0^+$, quando os poros são essencialmente verticais, longos e com larguras unitárias) para justificar os valores dos expoentes b_i e c_i obtidos para cada modelo i , com $i=1, 2$ e 3 . Se M partículas são depositadas, MF são “lentas” e levam, nos modelos 2 e 3, à criação de MF poros. Dessa forma $N_p \propto F$ e portanto $b_2 = b_3 = 1$. Já para o modelo 1, pelo que discutimos, a deposição de MF partículas “lentas” leva à criação de

2. Resultados

“apenas” MF^2 poros. Assim, para esse modelo $N_p \propto F^2$; logo, segue que $b_1 = 2$. Note que os valores que obtivemos para b_1 , b_2 e b_3 estão bem próximos dos valores esperados.

Como no limite $F \rightarrow 0^+$, os poros são verticais, longos e com larguras unitárias, o volume de um único poro (V_p/N_p) deve ser reescalado da mesma forma que os comprimentos verticais (por exemplo, o caminho livre médio (C_l) ou a rugosidade de saturação (w_{sat})). Logo $V_p/N_p \rightarrow (V_p/N_p)/\sqrt{\tau}$. Para o modelo 1, $N_p \propto F^2$ e $\tau \propto 1/F^2$, logo $V_p \propto F$; assim, segue que $c_1 = 1$. Note que o valor que obtivemos para c_1 é aproximadamente 1. Já para os modelos 2 e 3, $N_p \propto F$ e $\tau \propto 1/F$, logo $V_p \propto \sqrt{F}$; assim, segue que $c_2 = c_3 = 1/2$. Note que os valores que obtivemos para c_2 e c_3 estão próximos de $1/2$.

Para analisar o comportamento do volume vazio médio por poro (ou volume médio do poro) em função de F , construímos um gráfico da razão entre o volume total e o número de poros (V_p/N_p) em função de F (figura 5.12). Note que existe um valor crítico de F , que chamaremos de F_i^* (correspondente ao modelo i , com $i = 1, 2$ e 3), tal que V_p/N_p é mínimo. Os valores de F_i^* encontrados para os modelo 1, 2 e 3 foram $F_1^* = 0,43 \pm 0,01$, $F_2^* = 0,27 \pm 0,01$ e $F_3^* = 0,26 \pm 0,01$, respectivamente. Podemos explicar o comportamento do volume médio por poro (V_p/N) em função de F para o três modelos através de argumentos fenomenológicos. Para isso, vamos analisar como ocorre a formação de poros ⁴ nos casos limites: $F \rightarrow 0^+$ e $F \approx 1$.

Se $F \rightarrow 0^+$, grande parte dos poros formados são essencialmente linhas verticais bem separadas, com volumes muito pequenos (ver figuras 4.2 a), 4.4 a) e 4.6 a)). Assim, embora o número de poros também seja muito pequeno, o volume médio por poro (V_p/N_p) diminui a medida em que F cresce devido principalmente a um aumento rápido no número de poros.

Se $F \approx 1$, o comprimento horizontal dos poros tende a aumentar devido ao grande número de partículas depositadas seguindo a regra DB. É verdade que à medida que F aumenta, o comprimento vertical dos poros tende a diminuir, entretanto, o formato dos mesmos não passa a ser essencialmente como linhas horizontais (ver figuras

⁴Para que se forme um poro, é necessário que haja pelo menos uma deposição do tipo DB. Note que se $F = 0$ (correspondente ao modelo DA) não há formação de poros, ou seja, o agregado produzido é totalmente compacto.

2. Resultados

4.2 b), 4.4 b) e 4.6 b)). Assim, o aumento do comprimento horizontal dos poros mais do que compensa a diminuição do tamanho vertical dos mesmos fazendo com que o volume destes aumente. O número de poros também aumenta à medida que F aumenta, porém, a uma taxa bem menor pois eles começam a se fundir ⁵. Portanto, o volume médio por poro tende a aumentar quando $F \rightarrow 1$.

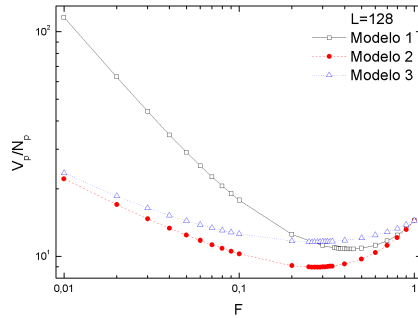


Figura 5.12: Gráfico da razão entre o volume e o número de poros V_p/N_p (volume médio do poro) em função de F . Próximo do valor mínimo de V_p/N_p (para os três modelos) foi feita uma varredura fina para uma localização mais precisa do valor de F correspondente ao valor mínimo de V_p/N_p .

Esse resultado é surpreendente pois mostra que apesar do aumento de F (diminuição das energias cinéticas das partículas incidentes) levar a um aumento monótono na espessura do feixe (figura 5.2) e da porosidade do depósito (figura 5.22, mais à frente), o volume médio do poro apresenta um comportamento não monótono. Mais ainda, existe um valor de F crítico (de certa forma ligado a um valor crítico da energia cinética média das partículas incidentes) para o qual o volume médio do poro é mínimo.

Outra propriedade interessante é a distribuição de tamanho de poros nos depósitos. Com o intuito de estudar tal propriedade, construímos dois gráficos (um com $F = 0,01$ e outro com $F = 0,5$) que nos mostram a probabilidade da formação de um poro de tamanho z ($D(z)$) em função de z para os três modelos (ver figura 5.13). Note que em ambos os casos ($F = 0,01$ e $F = 0,5$), para qualquer um dos três modelos, a formação de poros pequenos é muito mais provável do que a de poros grandes. Além

⁵Observe que quando dois poros se juntam, o volume deles permanece o mesmo enquanto o número de poros diminui de 2 para 1.

2. Resultados

disso, a formação de poros com volumes maiores do que 100 é extremamente rara. No caso em que $F = 0,01$, as curvas correspondentes aos modelos 2 e 3 estão praticamente superpostas, confirmando mais uma vez que esses modelos se comportam de modo semelhante quando F é pequeno. Já no caso em que $F = 0,5$, as curvas correspondentes aos três modelos estão quase completamente superpostas.

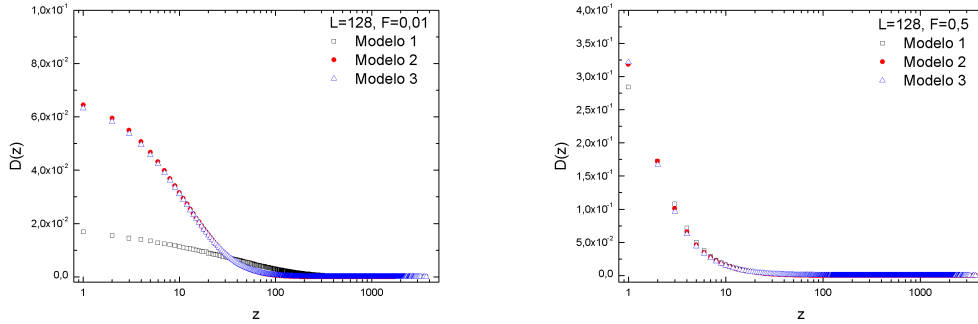


Figura 5.13: Gráficos em escala mono-log da probabilidade da formação de um poro de tamanho z ($D(z)$) em função de z para os nossos três modelos. Foram usadas 200 amostras na construção de cada curva.

A seguir, vamos definir o que são sítios de fronteira dos poros, para que possamos analisar o comportamento do número de sítios de fronteira (S) em função de F . Um sítio de fronteira de um poro é um sítio ocupado com pelo menos um sítio vizinho vazio (ver figura 5.14).

Construímos um gráfico do número total de sítios de fronteira dos poros (S) em função de F para os nossos três modelos (ver figura 5.15). Note que, à medida que F aumenta, o número de poros N_p também aumenta, fazendo que o número de sítios de fronteira também aumente. Definimos um novo expoente (g) através da seguinte equação

$$S \propto F^g, \quad F \rightarrow 0^+ \quad (5.5)$$

em que S é o número total de sítios de fronteira dos poros e F é a razão entre a quantidade de partículas “lentas” e a quantidade total de partículas. Os valores obtidos para os expoentes g_i para cada um dos nossos três modelos foram: $g_1 = 0,90 \pm 0,01$,

2. Resultados

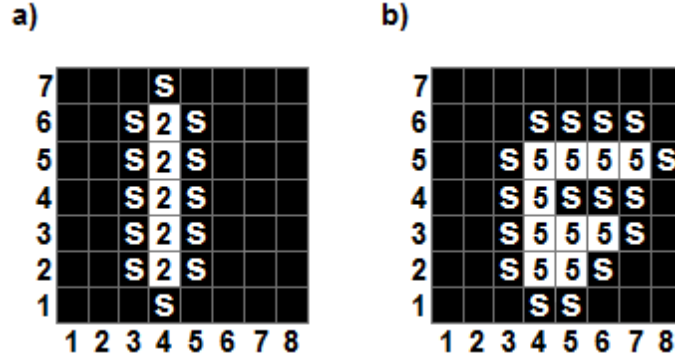


Figura 5.14: Agregados construídos de forma arbitrária. Os sítios de fronteira são representados pelos quadrados pretos que possuem uma letra S no interior. Assim, em a) o número de sítios de fronteira do poro formado pelos sítios rotulados com o número 2 é igual a 12 enquanto em b) o número de sítios de fronteira do poro formado pelos sítios rotulados com o número 5 é igual a 16.

$g_2 = 0,36 \pm 0,01$ e $g_3 = 0,38 \pm 0,01$ em que g_i é o expoente g obtido para o modelo i , com $i = 1, 2$ e 3 .

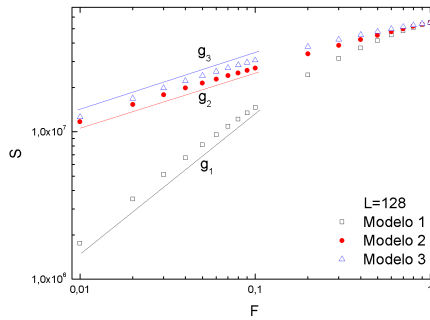


Figura 5.15: Gráficos de S em função de F para os nossos três modelos. Foram usadas 200 amostras na construção de cada uma das curvas nos dois gráficos. Como o número de sítios de superfície nunca satura, fixamos um valor para o tempo: $t=500000$.

Agora, vamos analisar o comportamento do número de sítios de fronteira por poro (S/N_p) e da razão entre o número de sítios de fronteira e o volume total dos poros (S/V_p) em função de F (ver figura 5.16). É possível perceber, através de uma análise do comportamento apresentado das curvas na figura 5.16, que o modelo 2 se comporta da mesma maneira que os modelos 1 e 3 nos limites $F \approx 1$ e $F \rightarrow 0^+$, respectivamente.

2. Resultados

No limite $F \rightarrow 0^+$, o modelo 1 apresenta um número muito maior de sítios de fronteira por poro do que os modelos 2 e 3. Isto ocorre principalmente devido ao formato vertical dos poros do modelo 1 nesse limite. Note que para um poro essencialmente vertical (como uma linha vertical de largura unitária), o número de sítios de fronteira é igual a duas vezes o volume do poro em questão mais duas unidades, ou seja, $S = 2V_p + 2$. No caso em que os poros verticais são longos e possuem larguras unitárias (como no modelo 1 para $F \rightarrow 0^+$), segue que $S \approx 2V_p$; portanto, $S/V_p \approx 2$ (veja o gráfico de S/V_p em função de F na figura 5.16). Como no limite $F \rightarrow 0^+$ o número de sítios de fronteira (S) é diretamente proporcional ao volume total dos poros (V_p), ambos devem ser reescalados da mesma maneira. Portanto, segue que $S \propto F$ para o modelo 1 e $S \propto \sqrt{F}$ para os modelos 2 e 3. Assim, $g_1 = 1$ e $g_2 = g_3 = 1/2$. À medida que $F \rightarrow 1$, o formato dos poros nos agregados formados pelos nossos três modelos se tornam mais intrincados, dificultando assim uma análise fenomenológica tanto de S/N_p quanto de S/V_p . Todavia, observe que quando $F \rightarrow 1$ os poros começam a se fundir, diminuindo assim a taxa de aumento na quantidade de poros e fazendo com que S/N_p aumente. Do mesmo modo, a fusão dos poros faz com que S diminua um pouco e V_p permaneça constante, fazendo com que S/V_p diminua.

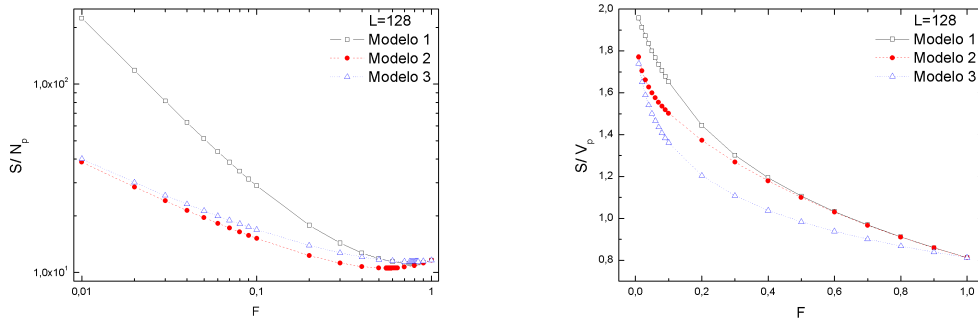


Figura 5.16: Gráfico log-log de S/N_p em função de F e linear de S/V_p em função de F para os nossos três modelos. Foram usadas 200 amostras na construção de cada uma das curvas dos dois gráficos.

A seguir, vamos definir e analisar mais duas funções importantes para a caracterização das geometrias dos volumes dos agregados formados pelo nossos três modelos;

2. Resultados

são elas: comprimento horizontal ($\langle x \rangle$) médio e comprimento vertical médio ($\langle y \rangle$) dos poros. Faremos isso com ajuda da figura (5.10). Na figura 5.10 a), os comprimentos horizontais e verticais médios, denotados por $(\langle x \rangle; \langle y \rangle)$, dos poros rotulados com os números 2, 3, 4 e 5 são iguais a (1;1), (1,5;1,5), (2;1) e (5,1), respectivamente; portanto, os comprimentos horizontal e vertical médios do agregado da figura 5.10 a) são iguais a 11/5 e 11/10, respectivamente. Já na figura 5.10 b), os comprimentos horizontais e verticais médios, também denotados por $(\langle x \rangle; \langle y \rangle)$, dos poros rotulados com os números 6, 7 e 8 são iguais a (1;1), (1;3) e (4;1), respectivamente; do mesmo modo, os comprimentos horizontal e vertical médios do agregado da figura 5.10 b) são iguais a 8/5 e 8/6, respectivamente.

Agora que já definimos tanto $\langle x \rangle$ quanto $\langle y \rangle$, vamos mostrar o comportamento de ambos em função de F para os nossos três modelos. Antes disso, mostraremos, através da dinâmica temporal de $\langle x \rangle - 1$ e $\langle y \rangle$ para cada um dos nossos três modelos, que esses comprimentos médios são praticamente independentes do tamanho do substrato L (figuras 5.17, 5.18 e 5.19).

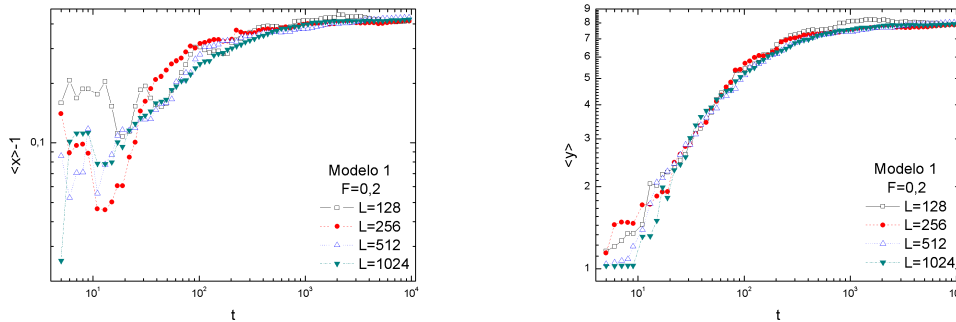


Figura 5.17: Dinâmica temporal de $\langle x \rangle - 1$ e $\langle y \rangle$ para o modelo 1 com $F = 0, 2$. Note que ambos os comprimentos médios saturam em tempos relativamente curtos e que os comprimentos médios de saturação são praticamente independentes do tamanho do substrato L .

O comprimento horizontal médio, $\langle x \rangle$, é independente de L somente quando L é grande se comparado com $\langle x \rangle_{sat}$. No caso das figuras 5.17, 5.18 e 5.19, o menor valor de L (128) é mais de 60 vezes maior do que o maior valor de $\langle x \rangle_{sat}$ (≈ 2). Não mostraremos a dinâmica dos comprimentos médios para outros valores de F , pois o comportamento

2. Resultados

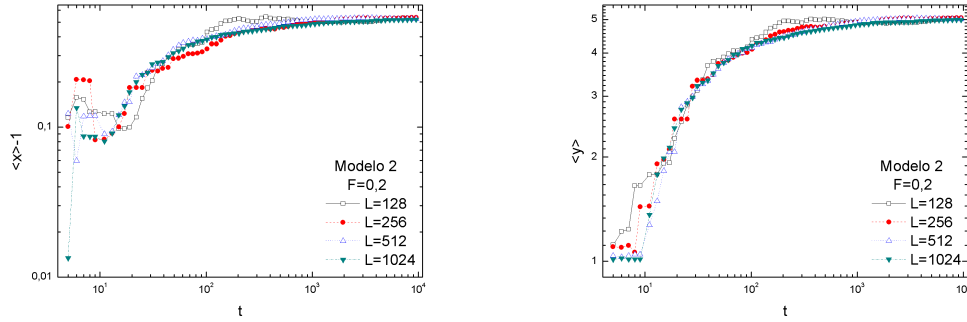


Figura 5.18: Dinâmica temporal de $\langle x \rangle - 1$ e $\langle y \rangle$ para o modelo 2 com $F = 0,2$. Note que ambos os comprimentos médios saturam em tempos relativamente curtos e que os comprimentos médios de saturação são praticamente independentes do tamanho do substrato L .

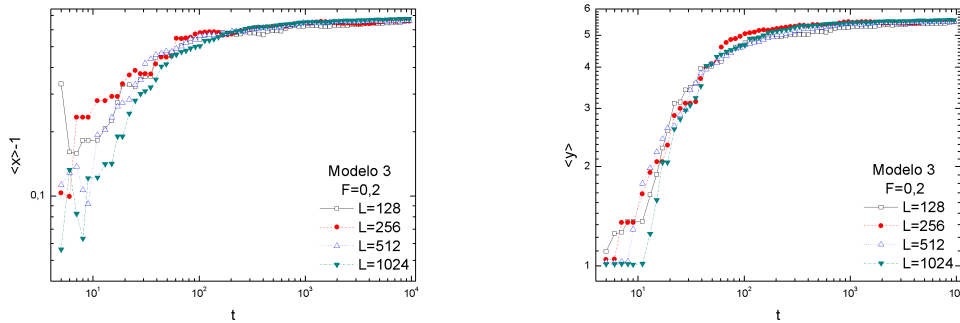


Figura 5.19: Dinâmica temporal de $\langle x \rangle - 1$ e $\langle y \rangle$ para o modelo 3 com $F = 0,2$. Note que ambos os comprimentos médios saturam em tempos relativamente curtos e que os comprimentos médios de saturação são praticamente independentes do tamanho do substrato L .

é basicamente o mesmo; entretanto, assim como no caso da rugosidade, quanto menor o valor de F , maior é o tempo para que ocorra a saturação. O comprimento horizontal médio satura rapidamente (para $t < 5000$) para os três modelos, quaisquer que sejam os valores de F . Já o comprimento vertical médio leva mais tempo para saturar, principalmente no caso do modelo 1 para pequenos valores de F .

Os comportamentos de $\langle x \rangle_{sat} - 1$ e de $\langle y \rangle_{sat}$ em função de F para os três modelos são mostrados na figura 5.20. Como os gráficos da figura 5.20 são lineares numa escala log-log (no limite $F \rightarrow 0^+$) é interessante definir dois novos expoentes (χ e Ψ) de acordo

2. Resultados

com as seguintes relações

$$\langle x \rangle_{sat} - 1 \propto F^\chi, \quad \langle y \rangle_{sat} \propto F^{-\Psi}, \quad F \rightarrow 0^+. \quad (5.6)$$

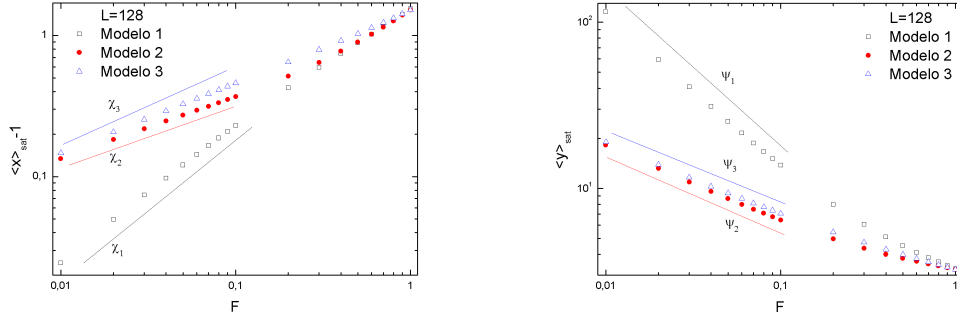


Figura 5.20: Gráficos de $\langle x \rangle_{sat} - 1$ e $\langle y \rangle_{sat}$ em função de F para os três modelos com $L = 128$. Foram usadas 200 amostras na construção de cada uma das curvas. Os valores obtidos para os expoentes χ e Ψ para cada um dos nossos três modelos foram: $\chi_1 = 0,95 \pm 0,01$, $\chi_2 = 0,44 \pm 0,01$, $\chi_3 = 0,492 \pm 0,003$, $\Psi_1 = 0,943 \pm 0,004$, $\Psi_2 = 0,464 \pm 0,003$, $\Psi_3 = 0,432 \pm 0,003$ em que χ_i e Ψ_i são os expoentes χ e Ψ obtidos para o modelo i , com $i = 1, 2$ e 3

Observe que $\langle x \rangle_{sat}$ é uma função monótona crescente de F . Note que, no limite $F \rightarrow 0^+$, os poros são essencialmente linhas verticais compridas (principalmente no modelo 1) ⁶. Assim, segue que $\langle x \rangle_{sat} \approx 1$ e $\langle y \rangle_{sat} > \langle x \rangle_{sat}$ para os três modelos. (ver figuras 4.2 a), 4.4 a) e 4.6 a)). O que faz com que o $\langle y \rangle_{sat}$ seja bem maior para o modelo 1, é o fato de que quando ocorre uma quebra na ligação de uma das partículas por outra que está sendo depositada, ambas são levadas até o topo da coluna abaixo delas, deixando assim um buraco vertical vazio, candidato à formação de um poro vertical longo. Ao contrário do que ocorre com $\langle x \rangle_{sat}$, quanto maior o valor de F , menor o valor de $\langle y \rangle_{sat}$. À medida que F aumenta, mais depósitos do tipo DB são executados e, como nesse tipo de depósito não há quebra de ligações, o tamanho vertical dos poros tende a diminuir. Note que no caso em que $F \approx 1$, os valores de $\langle x \rangle_{sat}$ e $\langle y \rangle_{sat}$ são praticamente iguais para os três modelos. Entretanto, é importante enfatizar que isso

⁶No limite $F \rightarrow 0^+$, o volume médio de um poro (V_p/N_p) é aproximadamente igual ao comprimento vertical médio do agregado $\langle y \rangle_{sat}$ (compare os valores de V_p/N_p com os de $\langle y \rangle_{sat}$ no limite $F \rightarrow 0^+$).

2. Resultados

não significa que os poros vão se tornando retangulares com lados iguais a $\langle x \rangle_{sat}$ e $\langle y \rangle_{sat}$. Na verdade, é possível perceber, com a ajuda dos valores de outras grandezas como S/N_p e S/V_p , que os poros ficam extremamente intrincados quando $F \approx 1$ (ver figuras 4.2 b), 4.4 b) e 4.6 b)).

Os valores obtidos para os expoentes χ e Ψ para cada um dos nossos três modelos foram: $\chi_1 = 0,95 \pm 0,01$, $\chi_2 = 0,44 \pm 0,01$, $\chi_3 = 0,492 \pm 0,003$, $\Psi_1 = 0,943 \pm 0,004$, $\Psi_2 = 0,464 \pm 0,003$, $\Psi_3 = 0,432 \pm 0,003$ em que χ_i e Ψ_i são os expoentes χ e Ψ obtidos para o modelo i , com $i = 1, 2$ e 3 . A partir desses valores, somos levamos à seguinte conjectura: $\chi_i = \Psi_i$ para o modelo i , com $i = 1, 2$ e 3 . Através de argumentos fenomenológicos, podemos justificar os valores de Ψ_i : para o modelo 1, qualquer comprimento vertical deve ser reescalado como $\sqrt{\tau}$, com $\tau = 1/F^2$; portanto, segue que $\langle y \rangle_{sat} \propto 1/F$ e $\Psi_1 = 1$. Já para os modelos 2 e 3, $\tau = 1/F$ e portanto, $\langle y \rangle_{sat} \propto 1/\sqrt{F}$ e $\Psi_2 = \Psi_3 = 1/2$.

A porosidade (P) de um material é definida como

$$P = \frac{V_p}{V_{total}} \quad (5.7)$$

em que V_p é o volume total dos poros e V_{total} é a soma do volume total dos poros mais o volume ocupado pelas partículas já depositadas.

Construímos dois gráficos (um com $F = 0,01$ e outro com $F = 0,9$) da porosidade (P) em função do tempo (t) para os nossos três modelos (figura 5.21). A partir dos gráficos da figura 5.21, vemos que a porosidade do agregado (para qualquer t) gerado pelo modelo 2 é mais próxima da do modelo 3 para $F = 0,01$ (F pequeno) e mais próxima da do modelo 1 para $F = 0,9$ (F grande).

Um gráfico log-log da porosidade de saturação (P_{sat}) em função de F para os três modelos pode ser visto na figura 5.22. O resultado encontrado ($P_1 < P_2 < P_3$ para qualquer $F \neq 0$ ou $F \neq 1$, em que P_i é a porosidade correspondente ao modelo i , com $i = 1, 2$ e 3 .) é facilmente explicado. Vamos considerar apenas o comportamento das partículas mais energéticas referentes a cada um dos modelos, uma vez que as menos energéticas se comportam da mesma maneira (obedecem a regra de DB padrão). Uma partícula energética do modelo 1, ao quebrar a ligação

2. Resultados

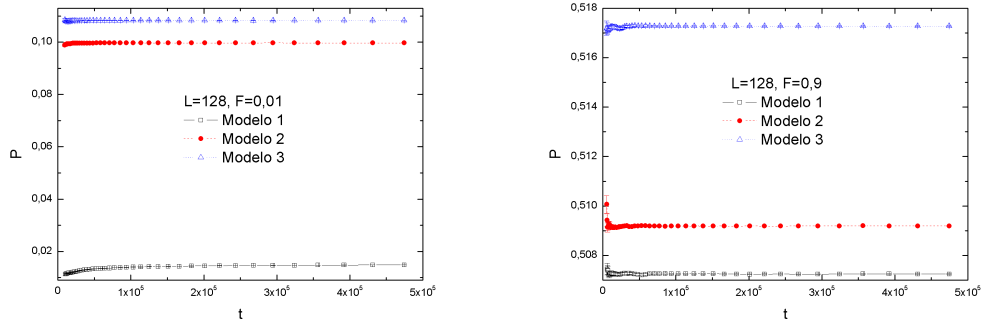


Figura 5.21: Dinâmica da porosidade dos agregados gerados pelos três modelos. Foram usadas 200 amostras para cada modelo. Tanto para $F=0,01$ quanto para $F=0,9$, segue que $P_3 > P_2 > P_1$, em que P_i é a porosidade correspondente ao modelo i , com $i = 1, 2$ e 3 .

da partícula que estava logo abaixo dela (se tal partícula tiver apenas uma ligação lateral) e carregar a mesma até o encontro de uma posição ocupada logo abaixo das duas, faz com que ocorra uma compactação no agregado, diminuindo o volume de um poro e, conseqüentemente, a porosidade. No modelo modelo 2, uma partícula energética também pode quebrar a ligação da partícula que estiver logo abaixo dela (se tal partícula tiver apenas uma ligação lateral) e carregar a mesma até o encontro de uma nova posição ocupada na superfície do agregado. Esse efeito também causa uma compactação no agregado (diminuindo o volume de poro e a porosidade), embora a mesma não seja tão eficiente quanto a correspondente ao modelo 1. Já no modelo 3, como não ocorre quebra de ligação, não existe essa compactação, o que faz com que a porosidade do mesmo seja a maior de todos os três.

De acordo com a figura 5.22, vamos definir e calcular o valor de um novo expoente (a) que obedece a seguinte relação

$$P_{sat} \propto F^a, \quad F \rightarrow 0^+ \quad (5.8)$$

em que P_{sat} é a porosidade de saturação e F é a razão entre a quantidade de partículas “lentas” e a quantidade total de partículas.

2. Resultados

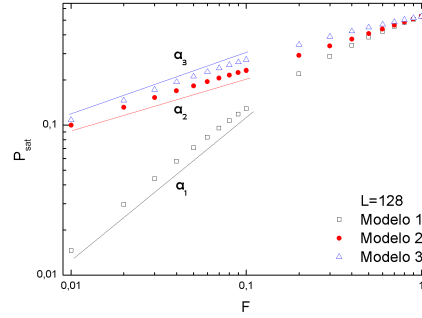


Figura 5.22: Gráfico em escala log-log da porosidade de saturação (P_{sat}) dos agregados gerados pelos três modelos em função de F . Foram usadas 200 amostras para cada modelo. Note que, para qualquer $F \neq 0$ ou $F \neq 1$, segue que $P_3 > P_2 > P_1$, em que P_i é a porosidade correspondente ao modelo i , com $i = 1, 2$ e 3 .

Os valores encontrados para os expoentes a_i correspondentes aos três modelos foram $a_1 = 0,90 \pm 0,01$, $a_2 = 0,36 \pm 0,01$ e $a_3 = 0,40 \pm 0,01$, em que a_i é o expoente a referente ao modelo i , com $i = 1, 2$ e 3 . Vamos apresentar argumentos fenomenológicos, válidos no limite $F \rightarrow 0^+$, para justificar os valores dos expoentes a_i , com $i = 1, 2$ e 3 . A porosidade é dada pela razão entre o volume total dos poros (V_p) pelo volume total ($V_p +$ volume sólido (V_s)). Seja M o número total de partículas depositadas. Para o modelo 1, $V_p = MF$ (conforme nossa discussão anterior) e $V_s = M$, logo $P_{sat} \propto F$. Assim, $a_1 = 1$. Porém, para os modelos 2 e 3, $V_p = M\sqrt{F}$ e $V_s = M$, $P_{sat} \propto F^{1/2}$. Portanto, $a_2 = a_3 = 1/2$.

Para tentar relacionar propriedades de superfície com propriedades do volume dos depósitos, fizemos três gráficos (um para cada modelo) da rugosidade de saturação (w_{sat}) em função do comprimento vertical médio ($\langle y \rangle_{sat}$) e mostramos que essas grandezas são diretamente proporcionais entre si só para o modelo 1 (para todas os valores de F (implícito)); já para os modelos 2 e 3, w_{sat} e $\langle y \rangle_{sat}$ não são proporcionais entre si (veja as figuras 5.23).

Nossos resultados mostram que a presença de partículas mais rápidas no feixe incidente (modelo 1) torna mais simples a relação entre as propriedades dos poros no depósito e as propriedades da superfície: superfícies duas vezes mais rugosas refletiram, por exemplo, a presença de poros no depósito com o dobro de altura média.

2. Resultados

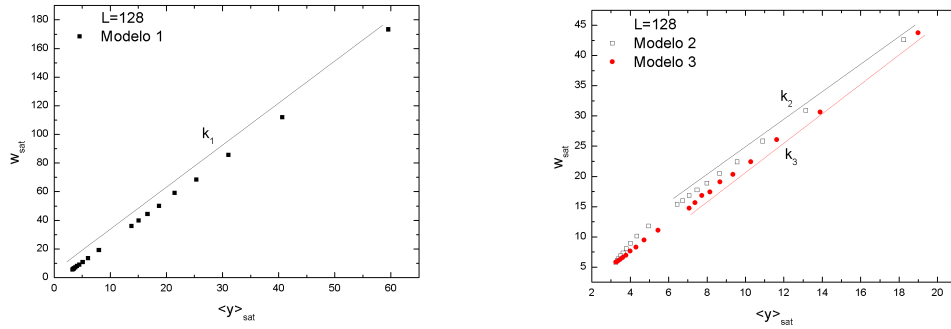


Figura 5.23: Gráficos de w_{sat} em função de $\langle y \rangle_{sat}$ para os modelos 1, 2 e 3. Foram usadas 200 amostras. Note que, para o modelo 1, existe uma relação linear entre a rugosidade de saturação e o comprimento vertical médio: $w_{sat} = k_1 \langle y \rangle_{sat} + c_1$. O valor da inclinação (k_1) da reta indicada na figura é $2,93 \pm 0,02$. Já para os modelos 2 e 3, existe uma relação linear (somente para $F \approx 0$ (F está implícito)) entre a rugosidade de saturação e o comprimento vertical médio: $w_{sat} = k_i \langle y \rangle_{sat} + c_i$, com $i=2$ e 3. Os valores de k_2 e k_3 obtidos foram $2,31 \pm 0,01$ e $2,40 \pm 0,03$.

Com o intuito de caracterizar a morfologia dos poros dos depósitos gerados pelos nossos três modelos como função de um comprimento de escala específico l e do comprimento vertical médio $\langle y \rangle$, usamos o método *box counting* [42] e a lei de escala de Family-Vicsek [36]. Esperamos que [43] o comprimento máximo de escala ξ , para o qual o comportamento fractal possa ser observado, deve ser proporcional ao comprimento vertical médio $\langle y \rangle$, isto é, $\xi \propto \langle y \rangle$. Se $N(l, \langle y \rangle)$ é o número de caixas quadradas com comprimento l que contém pelo menos um sítio vazio, segue que $N(l, \langle y \rangle) \propto l^{-d_f}$ para $l \ll \xi$ (em que d_f é a dimensão fractal dos poros) e $N(l, \langle y \rangle) \propto l^{-d}$ (em que d é a dimensão do volume, ou seja, $d = 2$ no caso bidimensional) para $l \gg \xi$. Assim, se fizermos uma analogia entre essas observações e a lei de escala de Family-Vicsek [36], obtemos a seguinte lei de escala

$$N(l, \langle y \rangle) \propto \langle y \rangle^{-d} f\left(\frac{l}{\langle y \rangle}\right) \quad (5.9)$$

em que a função de escala $f(x)$ satisfaz $f(x) \propto x^{-d}$ para $x \gg 1$ e $f(x) \propto u^{-d_f}$ para $x \ll 1$. Baseando-se na equação 5.9, construímos três gráficos (um para cada modelo) de $N(l, \langle y \rangle) \langle y \rangle^2 / L^2$ em função de $l / \langle y \rangle$ para mostrar o colapso das curvas

2. Resultados

para diferentes valores de F (0,01; 0,02; 0,03; ...; 0,1; 0,2; 0,3; ...; 1,0). (ver figura 5.24). Note que há uma mudança rápida nas inclinações das curvas quando $l/\langle y \rangle \approx 1$.

Esses resultados mostram que quando vistos em uma escala pequena ($\approx \langle y \rangle$), os poros são objetos com dimensão $d = 1$ (filamentos verticais). Já para escalas maiores ($> \langle y \rangle$), os poros formam um objeto de dimensão $d = 2$. Para $F \approx 0$, $\langle y \rangle$ é grande e a escala de visualização de filamentos unidimensionais é ampla. Em qualquer caso, quando observado de uma escala macroscópica, o conjunto de poros forma um objeto com $d = 2$. Tudo isso mostra que a dimensão fractal não diz nada sobre a estrutura microscópica do meio poroso.

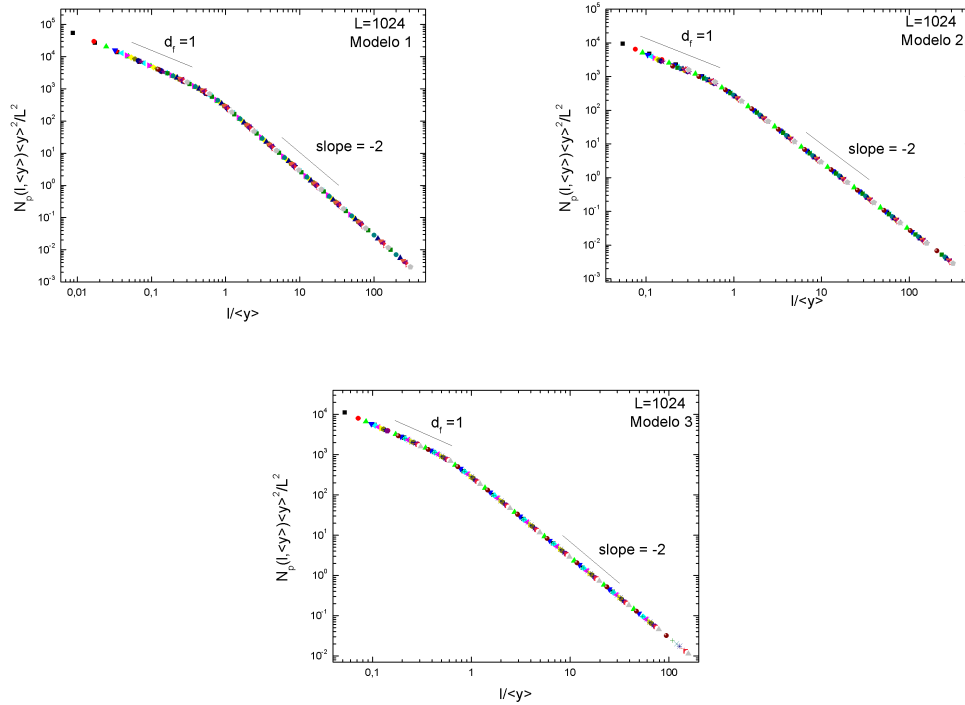


Figura 5.24: Comportamento de $N(l, \langle y \rangle) \langle y \rangle^2 / L^2$ como função de $l / \langle y \rangle$ para $F = 0,01$; 0,02; 0,03; ...; 0,1; 0,2; 0,3; ...; 1,0 para os modelos 1, 2 e 3. Foram usadas 100 amostras na construção de cada uma das 19 curvas.

Antes de finalizarmos esse capítulo, vamos comparar os valores de algumas grandezas essenciais para a caracterização dos depósitos obtidos através dos três modelos. Vimos que para um F fixo, a presença de partículas mais energéticas no feixe incidente leva à formação de depósitos menos espessos, mais rugosos e menos porosos. Assim, se

2. Resultados

quisermos produzir um depósito com essas características, deveríamos usar o modelo 1; entretanto, se quisermos um depósito mais espesso, menos rugoso e mais poroso, deveríamos escolher o modelo 3 (ver figura 5.25). Na construção de um sensor de gás, é importante um depósito menos espesso e mais poroso. O modelo 1 satisfaz o primeiro requisito mas não satisfaz o segundo; já o modelo 3 satisfaz o segundo requisito mas não satisfaz o primeiro (ver figuras 5.25 a) e 5.25 c)). Nesse caso, nossos modelos não podem satisfazer esses dois requisitos ao mesmo tempo. Entretanto, os depósitos produzidos através do modelo 2 são quase tão porosos quanto os produzidos pelo modelo 3 (figura 5.25 c)) e com espessuras próximas às produzidas através do modelo 1 (figura 5.25 a)); portanto, seria interessante usar uma dinâmica inspirada no modelo 2 para na produção de sensores de gás.

Outra grandeza interessante é volume médio do poro. Tal grandeza exibiu um comportamento não monótono com F , ou seja, existe um valor de F (que chamamos de F^*), para o qual o volume médio do poro é mínimo. Isso significa que existe uma energia cinética crítica que leva a uma minimização do volume médio do poro. Dos três modelos, o que apresenta o menor volume médio do poro é o modelo 2 (ver figura 5.26 b)). Assim, se quisermos produzir um dispositivo com o menor volume médio do poro possível, basta usar o modelo 2 com $F = F^*$ ⁷ (ver figura 5.26).

⁷Note que o valor crítico de F (F^*) é diferente para cada um dos modelos.

2. Resultados

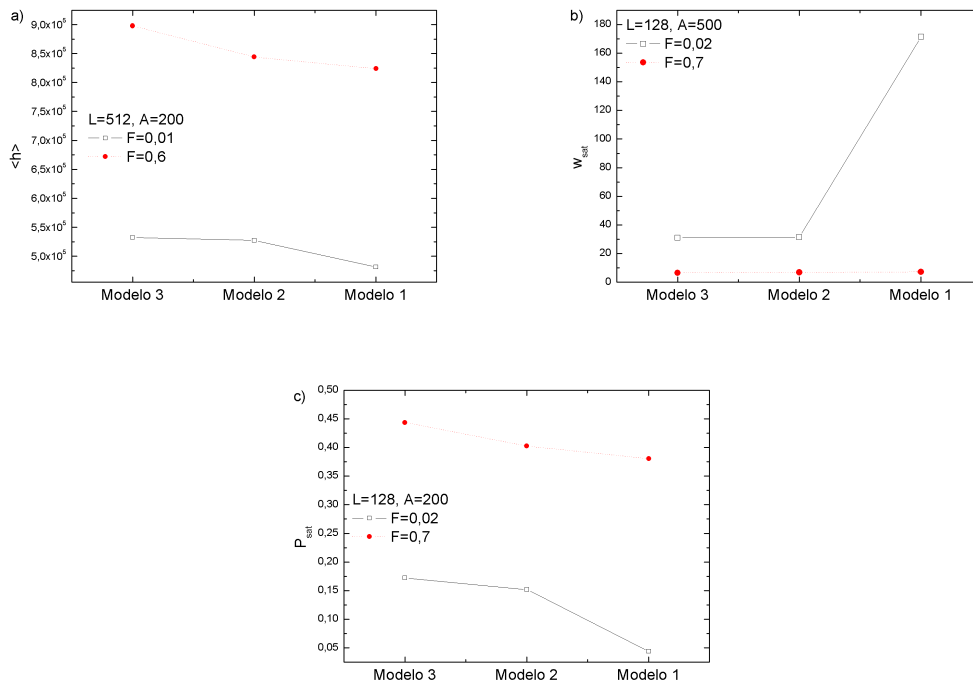


Figura 5.25: Comparação de alguns valores da altura média (para $t=474438$), da rugosidade de saturação e da porosidade de saturação para os três modelos. O número de amostras usados na construção de cada gráfico é igual a A . Os substratos possuem tamanho L . O eixo horizontal representa uma escala crescente da energia cinética das partículas incidentes.

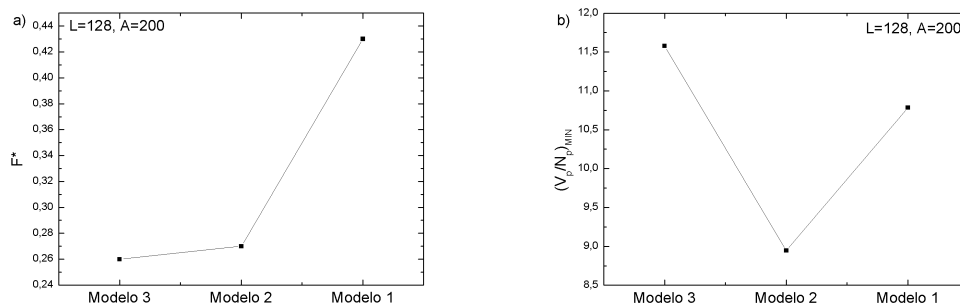


Figura 5.26: Valores de F^* (F^* é o valor de F para o qual V_p/N_p é mínimo) e do volume médio mínimo do poro para os três modelos. O número de amostras usados na construção de cada gráfico é igual a A . Os substratos possuem tamanho L . O eixo horizontal representa uma escala crescente da energia cinética das partículas incidentes.

Capítulo 6

Conclusões e Perspectivas

De certa forma, os modelos que estudamos imitam três situações diferentes relacionadas com a energia cinética das partículas do feixe incidente. A variação do parâmetro F imita a variação na quantidade de partículas com maior (ou menor) energia cinética: $F \rightarrow 1 \Rightarrow$ menos partículas de altas energias. A energia das partículas está relacionada aos processos que elas podem desempenhar no depósito. Ao mudarmos de modelo, estamos considerando a existência de partículas com mais ou menos energia no feixe e, ao variarmos F , estamos mudando as quantidades de partículas com mais ou menos energia. Por exemplo, se as partículas depositadas fossem aceleradas por um campo elétrico, ou por uma diferença de potencial elétrico, os diferentes modelos corresponderiam a diferentes campos elétricos.

Vimos que para um F fixo, a existência de partículas mais energéticas no feixe incidente leva à formação de depósitos menos espessos, mais rugosos e menos porosos (ver figura 5.25). Cada uma dessas considerações tem relevância do ponto de vista experimental.

Introduzimos aqui uma outra grandeza que pode ter relevância na fabricação desses dispositivos: o volume médio do poro. Notamos que diferentemente de outras grandezas já mencionadas, o volume médio do poro apresenta um comportamento não monótono com F (figura 5.26) A seguir, faremos um breve resumo do que foi feito em nosso trabalho.

Nesse trabalho, estudamos algumas propriedades das superfícies e dos volumes

4. Conclusões

dos agregados gerados por meio de três modelos competitivos de deposição de partículas diferentes (todos pertencentes à classe de universalidade KPZ), através de simulações computacionais usando o método Monte Carlo.

Verificamos que os três modelos competitivos de crescimento satisfazem às hipóteses de escala generalizadas obtidas por Horowitz *et al* [28]. Medimos os expoentes (δ , y e γ) para os três modelos e mostramos que, apesar dos três modelos pertencerem à classe de universalidade KPZ, os valores dos expoentes (δ , y e γ) obtidos para o modelo 1 são muito diferentes dos obtidos para os modelos 2 e 3. Isso significa que os valores desses expoentes independem da classe de universalidade do modelo em questão. Fizemos simulações para substratos de diversos tamanhos: desde $L = 128$ até $L = 1024$, mostrando assim que os valores dos expoentes δ , y e γ (ao contrário dos valores de α , β e z) são praticamente independentes de L .

Analisamos uma nova lei de escala, definimos um novo expoente (q) através da equação 5.2 e, a partir dos valores encontrados de q nos três modelos, conjecturamos que $q_i = y_i$ para o modelo i , com $i=1, 2$ e 3 . Definimos uma nova função (o caminho livre médio (C_l)), que ajuda na caracterização das propriedades das superfícies geradas por modelos de crescimento, e estudamos uma lei de escala para o comportamento da mesma (equação 5.3). A partir dessa lei de escala, definimos e calculamos um novo expoente (u) para os três modelos. Os valores de u obtidos para os três modelos nos levaram a conjecturar que $\delta_i = u_i$ para o modelo i , com $i = 1, 2$ e 3 . Além disso, mostramos que apesar da rugosidade de saturação depender de L e o caminho livre médio não depender, $w_{sat} \propto C_l$.

Estudamos o comportamento da porosidade de saturação para os três modelos e, a partir da lei de escala 5.8, obtivemos o valor do expoente a para cada um dos modelos. São eles: $a_1 = 0,90 \pm 0,01$, $a_2 = 0,36 \pm 0,01$ e $a_3 = 0,40 \pm 0,01$. Analisamos o comportamento do número, do volume e da distribuição de poros dos depósitos gerados pelos nossos três modelos. Mostramos que o volume médio do poro (V_p/N_p) é uma função não-monótona de F , ou seja, existe um valor crítico de F (relacionado com a energia cinética média das partículas incidentes) que leva à formação de um volume médio do poro mínimo. Além disso, estudamos variação da quantidade de sítios de

4. Conclusões

fronteira por poro e por volume em função do parâmetro F . Vimos que o número de sítios de fronteira médio do poro (S/N_p) também não é um função monótona de F .

Definimos duas novas funções que ajudam na caracterização das geometria dos volumes dos agregados; são elas: comprimento lateral médio ($\langle x \rangle$) e comprimento vertical médio ($\langle y \rangle$). Estudamos o comportamento dinâmico e a variação das mesmas em função de F para cada um dos três modelos competitivos de crescimento. Mostramos que, assim como acontece com as outras propriedades de volume, os valores de $\langle x \rangle$ e $\langle y \rangle$ não dependem do tamanho do substrato. Definimos (equação 5.6) e calculamos dois novos expoentes (χ e Ψ) que caracterizam os comportamentos de $\langle x \rangle$ e $\langle y \rangle$ em função de F . A partir dos valores de tais expoentes, fomos levados a conjecturar que: $\chi_i = \Psi_i$ para o modelo i , com $i = 1, 2$ e 3 .

Por último, verificamos a validade da lei de escala obtida em [43], dada pela equação 5.9: mostramos que quando vistos em uma escala pequena ($\approx \langle y \rangle$), os poros dos depósitos produzidos através dos três modelos são objetos com dimensão $d = 1$ (filamentos verticais); porém, para escalas maiores ($> \langle y \rangle$), tais poros formam um objeto de dimensão $d = 2$.

Para estudar situações mais realistas, poderíamos ter feito simulações em substratos bidimensionais. Não fizemos tais simulações por limitação de tempo. Além disso, não consideramos outros processos de quebras de ligação também por limitação de tempo. Por exemplo, no caso da quebra de duas ligações, os agregados podem ser “soltos” do depósito e esse processo demanda um tempo computacional considerável.

Apêndice A - BFS (Breadth-First Search)

O BFS (“busca em primeira-largura”) é um algoritmo de procura de árvore usado para realizar uma busca ou travessia numa árvore, estrutura de árvore ou grafo ¹. Começamos a busca pelo nó raiz e, a partir do mesmo, exploramos cada um dos seus nós vizinhos. A seguir, exploramos os vizinhos inexplorados dos nós vizinhos (já explorados) e assim por diante, até encontrarmos o alvo da busca.

Formalmente, uma “busca em primeira-largura” é um método de busca não-informada que expande e examina todos os nós de uma árvore, em busca de uma solução. O BFS realiza uma busca numa árvore inteira, sem considerar o seu alvo de busca, até que ele o encontre.

Nesse algoritmo, todos os nós filhos obtidos pela expansão de um nó são adicionados a uma fila ². Utilizaremos o BFS para rotular todos os sítios pertencentes a cada um dos poros dos agregados gerados através dos nossos modelos de crescimento competitivos.

Para identificar a posição de cada um dos sítios em uma rede bidimensional, usamos dois números inteiros: um correspondente à abscissa (i) e o outro à ordenada (j). Associamos à esses dois números uma matriz, chamada *matriz de ocupação*, repre-

¹Grafo é o objeto básico de estudo da teoria dos grafos. Tal objeto é representado como um conjunto de pontos (vértices) ligados por retas (arestas). Uma aplicação interessante da teoria dos grafos é nas redes de computadores, representando cada terminal por um vértice e cada cabo de ligação entre os terminais por uma aresta.

²Essa “fila” pode ser representada por um vetor que aloca as coordenadas dos nós já encontrados, os quais serão utilizados para encontrar seus nós vizinhos. Após serem utilizados, esses nós são eliminados dessa lista, sobrando apenas os nós que ainda não foram examinados.

Apêndice A

sentada pela letra O . Inicialmente, consideramos que se um sítio (i, j) , com abscissa i e ordenada j , estiver ocupado (desocupado), a matriz de ocupação correspondente ao mesmo receberá o número 1 (0), isto é, $O(i, j) = 1$ ($O(i, j) = 0$). Assim, no início, nossa rede bidimensional será composta apenas por 0's e 1's e todos os poros serão formados somente pelos sítios (i, j) tais que $O(i, j) = 0$. Até aqui não somos capazes de saber quantos poros existem e nem o tamanho de cada um deles pois todos estão rotulados com um mesmo número. Para saber a quantidade de poros e o tamanho de cada um deles, devemos rotulá-los com números diferentes; fizemos isso utilizando o algoritmo BFS. Ilustramos o funcionamento desse algoritmo por meio da aplicação do mesmo em um agregado bastante simples (figura 6.1).

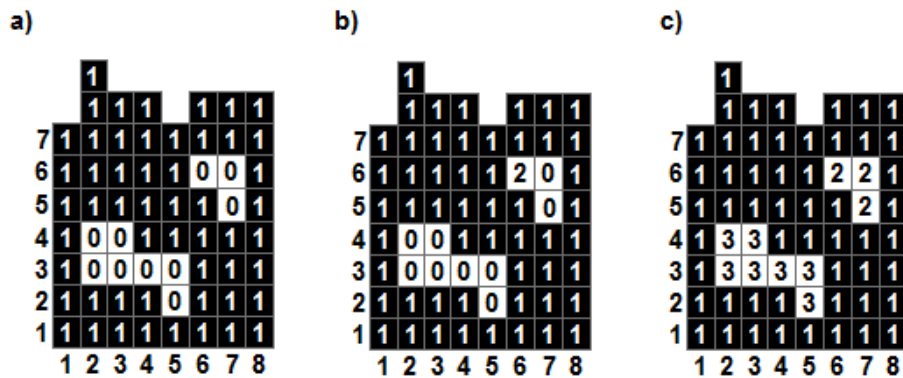


Figura 6.1: Em a), temos um agregado simples construído unicamente para a aplicação do algoritmo BFS. Cada quadrado preto representa um sítio ocupado enquanto cada quadrado branco representa um sítio vazio. Note que existem apenas dois poros (conjunto de sítios vazios interligados) em tal agregado. Em b), começamos a rotulação dos poros. Iniciamos a indentificação pelo sítio $(1,7)$, em 7 corresponde à coluna de menor altura do agregado. O primeiro sítio vazio encontrado $((6,6))$ é rotulado com o número 2, ou seja, $O(6,6) = 2$. A *matriz de ocupação* correspondente ao agregado depois da aplicação do algoritmo BFS é mostrado em c).

Primeiramente, percorremos a rede até encontrar o primeiro sítio (i, j) vazio tal que $O(i, j) = 0$. Pode parecer redundante falar em “sítio (i, j) vazio tal que $O(i, j) = 0$ ” pois dissemos que todos os sítios vazios correspondem à um elemento nulo na *matriz de ocupação*. Todavia, à medida que os sítios vazios forem sendo rotulados por outros números, os elementos da *matriz de ocupação* correspondentes a esses sítios poderão

Apêndice A

assumir quaisquer valores inteiros maiores do que 1. Assim, para evitar escrever “sítio (i, j) vazio tal que $O(i, j) = 0$ ”, toda vez que escrevermos sítio vazio, estamos nos referindo a um sítio (i, j) desocupado tal que $O(i, j) = 0$.

Na figura 6.1, o primeiro sítio vazio tem coordenadas $(6,6)$. Rotulamos tal sítio com o número 2 (figura 6.1 b)) e o colocamos numa fila ³. Agora, precisamos encontrar todos os sítios vazios pertencentes a esse poro. Para isso, vamos inicialmente encontrar os sítios vazios vizinhos dos sítios que estão na fila, rotulá-los com o número 2 e colocá-los na fila. O único sítio que está na fila é o $(6,6)$ e seu único sítio vazio vizinho é o $(7,6)$. Assim, colocamos o sítio $(7,6)$ na fila, rotulamos o mesmo com o número 2 ($O(7,6) = 2$) e tiramos o sítio $(6,6)$ da fila (pois os vizinhos vazios do mesmo já foram encontrados e rotulados). Novamente, precisamos encontrar os sítios vazios vizinhos dos sítios que estão na fila, rotulá-los com o número 2 e colocá-los na fila. O único sítio que está na fila é o $(7,6)$ e seu único sítio vazio vizinho é o $(7,5)$. Logo, colocamos o sítio $(7,5)$ na fila, rotulamos o mesmo com o número 2 ($O(7,5) = 2$) e tiramos o sítio $(7,6)$ da fila (pois os vizinhos vazios do mesmo já foram encontrados e rotulados). Esse procedimento é repetido até que não haja mais nenhum sítio na fila. Quando não houver mais nenhum sítio na fila, não existirá mais sítios pertencentes àquele poro (podemos rotular o poro que possui apenas sítios (i, j) tais que $O(i, j) = 2$ como poro 2). Assim, devemos mudar o rótulo (por exemplo, trocando o número 2 pelo 3), procurar pelo próximo sítio vazio do agregado e aplicar o BFS novamente. Ao aplicarmos o BFS em todo o agregado, teremos cada poro com um rótulo diferente (2, 3, 4, ..., N , em que $N - 1$ é o número total de poros do agregado) e assim, poderemos calcular o número de poros, o número de sítios correspondentes à qualquer poro específico, o tamanho de cada poro, o número de poros com determinados tamanhos etc.

³Essa fila é formada por dois vetores usados para guardar a abscissa e a ordenada correspondentes ao sítio $(6,6)$.

Referências Bibliográficas

- [1] A. -L. Barabási and H. E. Stanley, “*Fractal Concepts in Surface Growth*”, Cambridge University Press, Cambridge (1995).
- [2] B. Derrida and R. Dickman, “*On the Interface Between Two Growing Eden Clusters*”, J. Phys. A: Math. Gen. 24, L191-L195 (1991).
- [3] R. Miranda, M. Ramos and A. Cadilhe, “*Finite-size Scaling Study of the Ballistic Deposition Model in (1+1)-dimensions*”, Computational Materials Science 27, 224-229 (2003).
- [4] J. M. Kim, J. M. Kosterlitz and T. Ala-Nissila, “*Surface Growth and Crossover Behaviour in a Restricted Solid-in-solid Model*”, J. Phys. A: Math. Gen. 5569-5586 (1991).
- [5] T. J. Silva and J. G. Moreira, “*Growth Model with Restricted Surface Relaxation*”, Physical Review E, 66, 061604 (2001).
- [6] F. L. Forgerini and W. Figueiredo, “*Random Deposition of Particles of Different Sizes*”, Physical Review E, 79, 041602 (2009).
- [7] F. L. Forgerini and W. Figueiredo, “*Thin Film Growth by Random Deposition of Linear Polymers on a Square Lattice*”, Physical Review E, 81, 051603 (2010).
- [8] Y. Chou and M. Pleimling, “*Parameter Free Scaling Relation for Nonequilibrium Growth Processes*”, Physical Review E, 79, 051605 (2009).
- [9] S. Ray, B. Mal and J. Shamanna, “*Revisiting Surface Diffusion in Random Deposition*”, Eur. Phys. J. B 82, 341-347 (2011).

7. Referências Bibliográficas

- [10] E. V. Albano, R. C. Salvarezza, L. Vázquez and A. J. Arvia, “*Three-dimensional Off-lattice model for the Interface Growth of Polycrystalline Materials*”, Physical Review B 59, 11 (1999).
- [11] S. Lowell and J. E. Shields, “*Powder Surface Area and Porosity*”, Chapman and Hall Ltd, Third edition (1991).
- [12] Y. Liu and B. R. Patterson, “*Grain Growth Inhibition by Porosity*”, Acta metall. mater., 41, 9 (1993).
- [13] L. Mädler, A. A. Lall and S. K. Friedlander, “*One-step Aerosol Synthesis of Nanoparticle Agglomerate Films: Simulation of Film Porosity and Thickness*”, Nanotechnology, 17 4783-4795 (2006).
- [14] A. J. Katz and H. Thompson, “*Fractal Sandstone Pores: Implications for Conductivity and Pore Formation*”, Physical Review Letters, 54, 12 (1985).
- [15] C. McDonagh, P. Bowe, K. Mongey, B. D. MacCraith, “*Characterisation of Porosity and Sensor Response Times of Sol-gel-derived Thin Films for Oxygen Sensor Applications*”, Journal of Non-Crystalline Solids, 306, 138-148 (2002).
- [16] D. Riabinina, M. Chaker and F. Rosei, “*Correlation Between Plasma Dynamics and Porosity of Ge Films Synthesized by Pulsed Laser Deposition*”, Applied Physics Letters 89, 131501 (2006).
- [17] G. Hu, G. Orkoulas and P. D. Christofides, “*Regulation of Film Thickness, Surface Roughness and Porosity in Thin Film Growth Deposition rate*”, Chemical Engineering Science 64 3903-3913 (2009).
- [18] M. Milosavljevic, C. Jeynes and I. H. Wilson, “*Solid Phase Epitaxy of Evaporated amorphous Silicon Films*”, Appl. Phys. Lett., 45 (8) (1984).
- [19] S. Tarafdar and S. Roy, “*A Growth Model for Porous Sedimentary Rocks*”, Physica B, 254 28-36 (1998).

7. Referências Bibliográficas

- [20] N. I. Lebovka, S. S. Manna, S. Tarafdar and T. V. Vygornitskii, “*Percolation in deposits for competitive models in (1+1)-dimensions*”, Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications, Vol. 339, Nr. 3-4 , S. 385-391 (2004).
- [21] L.A. Bulavin, N.I. Lebovka, V.Yu. Starchenko and N.V. Vygornitskii, “*Interparticle Interaction and Structure of Deposits for Competitive Model in (2+1)-dimensions*”, Physica A, 328 (3-4), pg. 505-512 (2003).
- [22] Y. P. Pellegrini and R. Jullien, “*Roughening Transition and Percolation in Random Ballistic Deposition*”, Physical Review Letters, 64, 15 (1990).
- [23] Y. P. Pellegrini and R. Jullien, “*Kinetic roughening Phase Transition in Surface Growth: Numerical Study and Mean-field Approach*”, Physical Review A, 43, 2 (1991).
- [24] L. A. Braunstein and C. Lam, “*Exact Scalings in Competitive Growth Models*”, Physical Review E, 72, 026128 (2005).
- [25] W. Wang and H. A. Cerdeira, “*Kinetic Growth of Randomlike and Ballisticlike Deposition Models*”, Physical Review E, 47, 5 (1993).
- [26] W. Wang and H. A. Cerdeira, “*Surface Growth of Two Kinds of Particle Deposition Models*”, Physical Review E, 52, 6 (1995).
- [27] I. Irurzun, C. M. Horowitz and E. V. Albano “*Properties of the Interfaces Generated by the Competition Between Stable and Unstable Growth Models*”, Physical Review E, 72, 036116 (2005).
- [28] C. M. Horowitz and E. V. Albano, “*Dynamic Scaling for a Competitive Growth Process: Random Deposition Versus Ballistic Deposition*”, J. Phys. A: Math. Gen., 34, 357-364 (2001).
- [29] C. M. Horowitz, R. A. Monetti and E. V. Albano, “*Competitive Growth Model Involving Random Deposition and Random Deposition with Surface Relaxation*”, Physical Review E, 63, 066132 (2001).

7. Referências Bibliográficas

- [30] C. M. Horowitz and E. V. Albano, “*Relationships Between a Microscopic Parameter and Stochastic Equations for Interface’s Evolution of Two Growth Models*”, Eur. Phys. J. B 31, 563-569 (2003).
- [31] C. M. Horowitz and E. V. Albano, “*Dynamic Properties in a Family of Competitive Growing Models*”, Physical Review E 73, 031111 (2006).
- [32] C. M. Horowitz and E. V. Albano, “*Reply to Comment on Dynamic Properties in a Family of Competitive Growing Models*”, Physical Review E 81, 033102 (2010).
- [33] A. Kolakowska and M. A. Novotny, “*Comment on Dynamic Properties in a Family of Competitive Growing Models*”, Physical Review E 81, 033101 (2010).
- [34] F. D. A. Aarão Reis, “*Scaling in the Crossover from Random to Correlated Growth*”, Physical Review E 73, 021605 (2006).
- [35] F. A. Silveira and F. D. A. Aarão Reis, “*Surface and Bulk Properties of Deposits Grown with a Bidisperse Ballistic Deposition Model*”, Physical Review E 75, 061608 (2007).
- [36] F. Family and T. Vicsek, “*Scaling of the Active Zone in the Eden Process on Percolation Networks and the Ballistic Deposition Model*”, J. Phys. A 18, L75-L81 (1985).
- [37] S. F. Edwards and D. R. Wilkinson, “*The Surface Statistics of a Granular Aggregate*”, Proc. R. Soc. London, Ser. A 381, 17 (1982).
- [38] M. Kardar, G. Parisi and Y. -C. Zhang, “*Dinamics Scaling of Growing Interfaces*”, Physical Review Letters 56, 889-892 (1986).
- [39] F. Family, “*Scaling of Rough Surfaces: Effects of Surface Diffusion*”, J. Phys. A: Math. Gen. 19 L441-L446 (1986).
- [40] F. D. A. Aarão Reis, “*Universality and Corrections to Scaling in the Ballistic Deposition Model*”, Physical Review E 63, 056116 (2001).

7. Referências Bibliográficas

- [41] F. D. A. Aarão Reis, “*Anomalous Roughening in Competitive Growth Models with Time-decreasing rates of Correlated Dynamics*”, Physical Review E 84, 031604 (2011).
- [42] P. S. Adison, “*Fractals and Chaos - An Illustrated Course*”, P Cvitanovic (1997).
- [43] J. Yu and G. Amar, “*Scaling Behaviour of the Surface in Ballistic Deposition*”, Physical Review E 65, 060601 (R) (2002).