

FÁBIO FAGUNDES LEAL

MODELAGEM DA FORMAÇÃO DE ESTRUTURAS
TRIDIMENSIONAIS EM CRESCIMENTO EPITAXIAL

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

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2011

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

T

L435m
2011

Leal, Fábio Fagundes, 1980-

Modelagem da formação de estruturas tridimensionais em crescimento epitaxial / Fábio Fagundes Leal. – Viçosa, MG, 2011.

xxii, 98f. : il. (algumas col.) ; 29cm.

Orientador: Silvio da Costa Ferreira Junior.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 93-98.

1. Epitaxia - Técnica. 2. Aspereza de superfície.
3. Morfologia. I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

CDD 22. ed. 530.13

FÁBIO FAGUNDES LEAL

**MODELAGEM DA FORMAÇÃO DE ESTRUTURAS TRIDIMENSIONAIS EM
CRESCIMENTO EPITAXIAL**

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

APROVADA: 28 de julho de 2011.

Prof. Maximiliano Luis Munford

Prof. Marcelo Lobato Martins

Prof. Marcelo Martins de Oliveira

Prof. Everaldo Arashiro

Prof. Silvio da Costa Ferreira Junior
(Orientador)

Aos meus pais
Ilton Curty Leal e
Ione Fagundes Leal

*“De tudo ficaram três coisas:
A certeza de que estamos começando;
A certeza de que precisamos continuar e;
A certeza de que podemos ser interrompidos antes de terminar.*

*Portanto:
Fazer da queda um passo de dança;
Do medo uma escada;
Do sonho uma ponte;
Da procura um encontro.
Só assim terá valido a pena existir.”*

Fernando Sabino

Agradecimentos

Embora um doutoramento seja, por finalidade acadêmica, atribuído a um trabalho individual, sabemos que na prática é fruto de contribuições de muitas outras pessoas que trabalhamos e convivemos. É por essa razão que desejo expressar meus sinceros agradecimentos a todos.

À Deus, pela vida, saúde e a oportunidade de batalhar.

Ao meu orientador Silvio da Costa Ferreira Júnior, um agradecimento especial por toda a sua dedicação nesse trabalho. Pela insistência e paciência comigo. Pelo tempo gasto (que foi muito) com conversas (presenciais e pelo Skype) para sanar dúvidas que surgiram durante o trabalho. Agradeço por sempre ter sido prestativo, independentemente da hora do dia ou da noite. Obrigado mesmo!

À minha família, Júnior, Isaias, Flavia, Davi e especialmente aos meus pais, Ilton Curty Leal e Ione Fagundes Leal, pelo amor e muito incentivo durante todo esse tempo.

Aos meus avós, Maria Aparecida de Medeiros e Antônio de Oliveira Fagundes, pelo apoio em tudo.

Ao professor Sukarno Olavo Ferreira, pela orientação e ajuda em momentos de dificuldade.

À minha namorada, Sarah, pelo companherismo, incentivo e muitas horas de trabalho na construção da dissertação dessa tese.

À Israel Lima Poubel Boechat pelo apoio no LMSC.

Um agradecimento especial ao meu amigo Ricardo Lopes, pela amizade, apoio e con-

versas descontraídas em momentos estressantes. Só depois que você foi embora que fui descobrir que a física não tinha dois grandes problemas a serem resolvidos...

Aos amigos do DPF/UFV, Davidson, Felipe, Ronan, Angélica, Anderson, Alisson, José Antônio, Fabim, Fabão, Denilson, Beth, Pablo, Jean, Moll, Andreza.

Aos amigos do trabalho, Michelle, Lugão e Marcela.

À FAPEMIG, o CNPq e o Instituto Federal Fluminense (IFF), pelo apoio financeiro.

Ao professor Winder e o secretário Marcos do DPF/PG, pela paciência e pela solução dos “pepinos” que eu arrumei durante esses longos anos.

Ao GISC, IFF/LMSC e à Universitat Politecnica de Catalunya, Espanha, pelos laboratórios de computação.

Sumário

LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	xv
LISTA DE SIGLAS	xvi
RESUMO	xix
ABSTRACT	xxi
1 Introdução	1
2 Epitaxia por feixe molecular (<i>MBE</i>)	5
2.1 Estruturas em crescimento de superfícies	9
2.2 Instabilidades em MBE	10
2.2.1 Barreiras nas bordas de degraus	11
2.3 Formação da morfologia de Morros	13
2.3.1 Alguns resultados experimentais	14
2.4 Considerações a respeito de nucleação de ilhas	16
2.4.1 Alguns resultados experimentais importantes	18
3 Caracterização morfológica de interfaces	22
3.1 Conceitos de Rugosidade e Teoria de Escalonamento	23
3.2 Caracterização de crescimentos específicos em MBE	27
3.2.1 Função correlação altura-altura	28
4 Modelos para crescimento de filmes finos	31
4.1 Modelos Irreversíveis	32
4.1.1 Modelo de deposição aleatória (DA)	32
4.1.2 Modelo de deposição aleatória com relaxação	32
4.1.3 Modelo sólido sobre sólido com restrição (RSOS)	33

4.1.4	Deposição aleatória com difusão limitada	34
4.2	Modelos reversíveis	35
4.2.1	Alguns conceitos básicos utilizados na construções de modelos reversíveis	35
4.2.2	Modelagem atomística para sistemas de submonocamada	37
4.2.3	O Modelo de Clarke-Vvedensky-Šmilauer (CVS) para a formação de morros	40
4.2.4	Outras ideias de modelos atomísticos para a formação de morros	41
4.3	Algumas noções de equações diferenciais estocásticas	43
5	Resultados e discussão	47
5.1	A proposta do trabalho	47
5.2	Descrição do modelo	48
5.3	Morfologia de morros	49
5.3.1	Barreira em degraus dependente do número de ligações entre primeiros vizinhos (BDL)	49
5.3.2	Detalhes da implementação do modelo	51
5.3.3	Comparação entre os modelos BDL e BDD	52
5.3.4	Estudo detalhado da regra BDL	56
5.3.5	Barreira em degraus dependente da altura (BDA)	61
5.3.6	Resultados para a regra BDA	62
5.4	Nucleação de ilhas 3d	70
6	Conclusões e perspectivas futuras	76
6.1	Morfologia com arranjo de morros	76
6.1.1	Modelo BDL	76
6.1.2	Modelo BDA	77
6.2	Nucleação de ilhas 3d	78
7	Anexos	80
	Referências Bibliográficas	90

Lista de Figuras

2.1	Desenho esquemático de um sistema de MBE. O material é aquecido na fonte e produz um feixe de moléculas que atravessam uma região de ultra-alto vácuo (UHV do inglês <i>ultra-high vacuum</i>). Ao alcançarem o substrato essas moléculas conformam-se à nova estrutura.	5
2.2	Modos de crescimento: (a) Frank-van der Merve; (b) Volmer-Weber; (c) Stranski-Krastanov. C é o número de monocamadas (<i>monolayers - ML</i>) depositadas no substrato.	6
2.3	Dois exemplos de crescimento no modo FM. Imagem feita por STM para: (I) Pt/Pt(111) à 400 K (figura retirada da referência [31]); (II) Evolução temporal de (a) a (f) do crescimento de uma ilha bidimensional de Si/Si(111). Figura retirada da referência [30].	7
2.4	Exemplo de crescimento no modo SK: evolução temporal da deposição de Ge sobre Si(100). O sistema apresenta camada de molhamento tensionada com ilhas tridimensionais sobre sua superfície. Figura retirada da referência [30].	8
2.5	Exemplo de crescimento no modo VW: Deposição de 0.6 ML de CdTe sobre Si(111). Esse sistema apresenta o surgimento estruturas tridimensionais diretamente sobre a superfície de Si. Figura retirada da referência [1].	8
2.6	Barreira de degrau encontrado pelo átomo que se difunde na superfície. Os pontos A e B indicam os pontos de instabilidade e estabilidade para o átomo, respectivamente. Figura retirada da referência [7].	11
2.7	Ilustração do processo de difusão por troca. A taxa de ocorrência desse processo depende da energia de ativação de difusão, E_0 , e uma barreira associada a troca. Esse mecanismo ocorre em sistemas com baixos valores de E_0 e é fundamental para crescimento com fluxo de degraus. .	12
2.8	Crescimento de Pt/Pt(111) a 440 K. Imagens obtidas de de $259 \times 345 \text{ nm}^2$ por STM 90 ML de material depositado. Figura retirada da referência [56].	14

2.9	Imagens de STM ($100 \times 100 \text{ nm}^2$) para crescimento de Cu/Cu(100) a 300 K, e deposição de 8.3 ML (esquerda) e 115 ML (direita). Figura retirada da referência [60]	14
2.10	Crescimento de Pt/Pt(111) a 440 K. Imagens obtidas por STM de $259 \times 345 \text{ nm}^2$ para (a) 0.3 ML; (b) 3 ML; (c) 12 ML e; (d) 90 ML, de material depositado. Figura retirada da referência [65].	15
2.11	Imagens obtidas por STM e AFM da deposição de Ge/Ge(100) por MBE a 175° C . Imagens de STM para uma (a) espessura de 10 nm (não há formação de morros) e de (b) 200 nm (grandes estruturas tridimensionais identificadas pelas manchas mais claras). (c) Imagem de AFM para uma espessura de 1000 nm com padrão de morros bem definidos. Figuras retiradas da referência [48].	16
2.12	A esquerda CdTe/Si(111) a 150° C e $1 \mu\text{m}$ de material depositado. A direita CdTe sobre vidro a 150° C e $2.5 \mu\text{m}$ numa área de $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$. Figuras retiradas das referências [1, 66], respectivamente).	16
2.13	Relaxação do parâmetro de rede devido ao descasamento entre dois diferentes materiais.	17
2.14	Pontos quânticos de InAs formados espontaneamente sobre substrato de GaAs(001). Figura retirada da referência [3].	18
2.15	Imagens obtidas por AFM para InAs/GaAs. $T = 510^\circ \text{ C}$ (a esquerda); $T = 540^\circ \text{ C}$ (ao centro); e $T = 560^\circ \text{ C}$ (a direita). As manchas claras representam pontos mais altos na superfície. Figura retirada da referência [3].	18
2.16	Diâmetro e densidade médios em função da temperatura para QDs de InAs/GaAs. Figura retirada da referência [3].	19
2.17	Imagens de STM ($25 \times 25 \text{ nm}^2$) de 0.1 ML Ag/Ag(100) depositado a uma taxa de 0.006 ML/s. Figura retirada da referência [73].	20
2.18	Imagens obtidas por AFM para pontos quânticos CdTe depositados sobre Si(111). $T = 200^\circ \text{ C}$ (a esquerda); $T = 250^\circ \text{ C}$ (ao centro); e $T = 300^\circ \text{ C}$ (a direita). Figura retirada da referência [1].	20
2.19	Diâmetro e densidade médios em função da temperatura para QDs de CdTe/Si(111). Figura retirada da referência [1].	21
2.20	Distribuição de diâmetro de QDs de CdTe/Si(111). Figura retirada da referência [1].	21
3.1	A esquerda: gráfico de posição no tempo de uma caminhada aleatória unidimensional para 10^5 passos de tempo. A direita: re-escala do perfil para $b = 2$. O valor de H é $1/2$	23

3.2	Curvas típicas da evolução de w com o tempo de deposição gerada pelo modelo RSOS (apresentado no capítulo seguinte) para $1 + 1$ d e dois diferentes comprimentos de rede L . Este modelo apresenta correlação lateral, por isso ocorre a saturação de w em um valor w_{sat} em um tempo t_{sat} . Figura adaptada da referência [75].	25
3.3	Perfis esquemáticos de diferentes formas de crescimento para sistemas de multicamadas (parte superior) e, respectivos comportamentos de w^2 com a deposição (parte inferior). Figura adaptada da referência [8]. . .	29
3.4	Comportamento da função correlação para (esquerda) superfície auto-afim e, (direita) morfologia de morros. Figura adaptada da referência [8].	30
4.1	Perfis de alturas gerados para diferentes modelos usando substrato de tamanho $L = 100$, com 50 monocamadas depositadas. Em (a) mostramos um perfil para deposição aleatória (com 200 ML) e em (b) para deposição aleatória com relaxação. Na parte inferior mostramos os resultados para o modelo RSOS com restrição da deposição para (c) $\delta h = 1$ e (d) $\delta h = 10$. Figuras retiradas da referência [85].	33
4.2	Perfis de alturas obtidos pelos modelos de (a) WV e (b) DT. Figuras retiradas da referência [85].	34
4.3	Alguns processos que ocorrem durante o crescimento de um filme em uma rede quadrada. Figura adaptada da referência [8].	36
4.4	Alguns processos superficiais ocorridos por adátomos quentes durante o crescimento de um filme por MBE. Figura adaptada da referência [8]. .	37
4.5	Sequência de crescimento no modelo de ilha quadrada [8]. Um adátomo que chega à borda de uma ilha (local indicado pela seta) se move imediatamente a um sítio específico de forma a seguir a sequência de crescimento em espiral (as partículas a e b passam a ter as configurações indicadas por \oplus e \otimes , respectivamente).	38
4.6	Os menores agregados estáveis para diferentes valores de $M = 1 - 3$ no modelo restrito de ligação interrompida [91] em redes quadradas e triangulares. Valores efetivos do tamanho crítico, i , também são mostrados.	39
4.7	Simulações de (400×400 sítios) de formação de morros para filmes com 500 ML com: (a) ausência de contorno de quinas mostrando morros girados com bordas alinhadas na direção de degraus abertos ou <i>kinked</i> [8]; (b) contorno de quina eficiente mostrando morros não-girados, coalescidos, em formato de corrente [97].	43

4.8	Esquema de corrente de desestabilização (J_k e J_{k2}) devido ao contorno de quina inibido para: (a) baixa inclinação de degraus; (b) alta inclinação de degraus. (c) Simulações desta instabilidade em uma propagação de borda de degrau [98].	44
5.1	Ilustração de situações importantes envolvendo difusão entre camadas: difusão através de degraus de monocamada (esquerda) e multicamada (direita).	50
5.2	Morfologia das superfícies geradas pelos modelos BDL (esquerda) e BDD (direita) para diferentes temperaturas depois da deposição de 100 ML. As barreiras em degraus no modelo BDL são $E_{bn} = 0$ e $E_{b0} = 0.05$ eV enquanto a barreira no modelos BDD é $E_b = 0.05$ eV. Ver evolução temporal da morfologia da superfície nos anexos 1 e 2.	53
5.3	Caracterização morfológica da superfície para os modelos BDL e BDD usando as funções correlação altura-altura após a deposição de 100 ML para temperaturas diferentes. Os resultados para os modelos BDL e BDD são mostrados no gráfico principal e na inserção, respectivamente.	54
5.4	A largura da interface (gráfico principal) e distância média centro a centro entre morros, δ (inserção) em função da temperatura. Os parâmetros fixados são os mesmos usados na figura 5.2.	55
5.5	Fluxo de partículas perpendicular ao plano do substrato <i>versus</i> o tempo para os modelos BDL e BDD em diferentes temperaturas. As barreiras em degraus são as mesmas usadas na figura 5.2. Os símbolos representam simulações e as linhas sólidas são regressões sigmoidais que servem como guias visuais. Os dados correspondem a uma média sobre 50 amostras.	56
5.6	Dinâmica da superfície para o modelo simétrico BDL com $E_{b0} = E_{bn} = 0.06$ eV em temperaturas diferentes. Largura da interface e comprimento característico <i>versus</i> o tempo de deposição. Na inserção mostramos a largura da interface para tempos curtos.	57
5.7	Comportamento reentrante observado na figura 5.6 obtido pelo modelo BDL, para a deposição de 200 ML. A largura da interface inicialmente cresce e posteriormente decresce com a temperatura.	58
5.8	Fluxo de partículas perpendicular ao plano do substrato da superfície para o modelo simétrico BDL com $E_{b0} = E_{bn} = 0.06$ eV. As linhas sólidas são regressões de potência.	59
5.9	Morfologias das superfícies para o modelo simétrico BDL com $E_{b0} = E_{bn} = 0.06$ eV após a deposição de 10^3 ML.	59

5.10	Para $T = 573$ K e $E_{b0} = 0.06$ eV fixa para diferentes barreiras relativas, $\Delta E_b = E_{b0} - E_{bn}$, decrescendo de cima para baixo. As curvas representam médias sobre 10 amostras independentes.	60
5.11	Morfologias das superfícies relativas a figura 5.10, após a deposição de 100 ML.	61
5.12	O modelo de barreira em degraus com múltiplas camadas. (a) Uma partícula em um degrau ascendente se desprende de uma posição inicial (quadrado vazio) e inicia uma caminhada aleatória sem tendência ao longo da direção normal ao substrato (vermelho). (b) A partícula pode ser refletida no topo do degrau devido a presença da barreira de ES. (c) A partícula em um degrau descendente (quadrado vazio) supera a barreira de ES com probabilidade $p = \exp(-E_b/k_B T)$ e difunde exatamente como na figura (b). (d) Problema da caminhada aleatória incluindo as condições de sítios absorventes/refletora indicados por um \mathbf{X}	62
5.13	Morfologias da superfície para tempos de crescimento variando de 5 a 400 ML. O temperatura de crescimento é de $T = 573$ K e uma pequena barreira de degrau $E_b = 0.02$ eV foi usada.	63
5.14	Morfologia da superfície para várias temperaturas de crescimento após a deposição de 100 ML. As superfícies da esquerda e da direita correspondem a barreiras de degraus $E_b = 0.02$ eV e $E_b = 0.07$ eV, respectivamente.	64
5.15	Morfologia de dois grãos para $E_b = 0.07$ eV e temperatura de crescimento $T = 523$ K (esquerda) e $T = 573$ K (direita). Ambos os grãos estão na mesma escala.	65
5.16	O comprimento característico em função do tempo para $T = 473$ K com duas barreiras de degraus diferentes. A inserção mostra a função correlação para diferentes tempos de deposição e $E_b = 0.07$ eV. As curvas correspondem a médias sobre 20 amostras independentes. As barras de erro menores que os símbolos são omitidas. As linhas tracejadas são leis de potência com o expoente indicado como guias visuais.	65
5.17	O comprimento característico em função do tempo para $T = 523$ K com duas barreiras de degraus diferentes. A inserção mostra a função correlação para diferentes tempos de deposição e $E_b = 0.07$ eV. As curvas correspondem a médias sobre 20 amostras independentes. As barras de erro menores que os símbolos são omitidas. As linhas tracejadas são leis de potência com o expoente indicado como guias visuais.	66

5.18	Evolução da largura da interface para $T = 473$ K para o modelo BDA com três diferentes valores de barreira E_b . As linhas tracejadas são leis de potência obtidas da regressão dos dados.	67
5.19	Evolução da largura da interface para $T = 523$ K para o modelo BDA com três diferentes valores de barreira E_b . A inserção mostra um crescimento inicial camada por camada para $T = 523$ K. As linhas tracejadas são leis de potência obtidas da regressão dos dados.	68
5.20	Morfologia das superfícies após a deposição de 10^4 ML usando uma barreira de degrau $E_b = 0.07$ eV em temperaturas de $T = 473$ K (esquerda) e $T = 523$ K (direita).	69
5.21	Pontos quânticos obtidos pelo modelo BDA com uma barreira de ES fixa para $T = 200^\circ\text{C}$ (esquerda), $T = 250^\circ\text{C}$ (centro) e $T = 300^\circ\text{C}$ (direita), para uma janela de observação de 256×256 . Esse comportamento é semelhante ao do modo de crescimento SK.	72
5.22	Comportamento da densidade média e do diâmetro médio dos QDs mostrados na figura 5.21. A densidade diminui com a temperatura enquanto que o volume médio dos QDs aumenta com a mesma.	72
5.23	Morfologia das superfícies obtidas pelo modelo proposto com barreira de ES crescente com a temperatura, para $T = 210^\circ\text{C}$ (esquerda), $T = 250^\circ\text{C}$ (centro) e $T = 300^\circ\text{C}$ (direita). Esse comportamento é o mesmo obtido em [1] para o modo VW.	73
5.24	Distribuição da largura dos QDs com a temperatura para uma barreira $E_b(T)$	74
5.25	Comportamento do diâmetro médio e da quantidade de ilhas em função da temperatura para o modelo com $E_b(T)$, em uma rede de tamanho 512×512	75
5.26	Superfícies geradas com os mesmos parâmetros da figura 5.26 com $E_{aa} = 0.11$ eV e $E_{ab} = 0$ para diferentes temperaturas: $T = 200^\circ\text{C}$ (esquerda), $T = 250^\circ\text{C}$ (centro) e $T = 300^\circ\text{C}$ (direita); numa janela de observação de 128×128	75
7.1	Ilustração de uma rede discreta unidimensional contendo $L + 1$ sítios. .	80
7.2	Ilustração de um degrau multicamadas ascendente contendo $L + 1$ sítios. A partícula inicialmente em um sítio j (em cinza escuro) tenta a difusão para um sítio j' para assumir a posição indicada pela seta.	81
7.3	Ilustração de um degrau multicamadas descendente contendo $L + 1$ sítios. A partícula inicialmente em um sítio j (em cinza escuro) tenta a difusão para um sítio j' para assumir a posição indicada pela seta.	82

7.4	Evolução temporal da morfologia da superfície gerada pelo modelo BDL para $T = 250^\circ$ C. As barreiras de degraus são $E_{bn} = 0$ e $E_{b0} = 0.05$ eV. No topo de cada figura t representa o tempo de deposição.	83
7.5	Evolução temporal da morfologia da superfície gerada pelo modelo BDD para $T = 250^\circ$ C. A barreira de degrau é $E_b = 0.05$ eV. No topo de cada figura t representa o tempo de deposição.	84
7.6	Evolução temporal da morfologia da superfície gerada pelo modelo BDL para $T = 300^\circ$ C. A barreira relativa de degrau é $\Delta E_b = -0.02$ eV (t é o tempo de deposição).	85
7.7	Evolução temporal da morfologia da superfície gerada pelo modelo BDL para $T = 300^\circ$ C. A barreira relativa de degrau é $\Delta E_b = 0.04$ eV (t é o tempo de deposição).	86
7.8	Evolução temporal da morfologia da superfície gerada pelo modelo BDA para $T = 200^\circ$ C. A barreira de degrau é $E_b = 0$ (t é o tempo de deposição).	87
7.9	Evolução temporal da morfologia da superfície gerada pelo modelo BDA para $T = 200^\circ$ C. A barreira de degrau é $E_b = 0.07$ eV (t é o tempo de deposição).	88
7.10	Evolução temporal da morfologia da superfície gerada pelo modelo BDA para $T = 300^\circ$ C. A barreira de degrau é $E_b = 0.07$ eV (t é o tempo de deposição).	89

Lista de Tabelas

4.1	Resumo dos modelos contínuos apresentados com seus respectivos expo- entes α , β e z para $2 + 1$ d.	46
-----	--	----

Lista de Siglas e Símbolos

Sigla Definição

AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i> (Microscopia de Força Atômica)
a_f	parâmetro de rede do material da fonte
a_s	parâmetro de rede do material do substrato
a_{\perp}	parâmetro de rede na direção do crescimento do filme
a_{\parallel}	parâmetro de rede na direção do plano do substrato
b	fator de escala para rescalonamento de perfis auto-afins
BDA	barreira dependente da altura do degrau
BDD	barreira em degraus descendentes
BDL	barreira dependente do número de ligações entre primeiros vizinhos laterais
C	cobertura - quantidade de material depositado da fonte (unidade: ML)
CVS	Clarke-Vvedensky-Šmilauer
d	dimensão euclidiana
d_e	menor dimensão euclidiana em que pode-se escrever uma interface
d_f	dimensão fractal
D	taxa de difusão
DA	Deposição Aleatória
DBI	Difusão nas Bordas das Ilhas
DF	<i>downward funneling</i>
DM	Dinâmica Molecular
DT	Das Sarma-Tamborenea
E_{aa}	energia de ligação entre partículas de mesma espécie química
E_{ab}	energia de ligação entre partículas de espécies químicas diferentes
E_D	barreira de energia para difusão ($E_D = E_0 + E_N$)
E_b	barreira de energia para difusão em degrau
E_{bn}	barreira de energia para difusão em degrau para adátomos ligados lateralmente
E_{b0}	barreira de energia para difusão em degrau para adátomos livres de ligações laterais
E_N	energia de ligação entre primeiros vizinhos laterais
E_b^0	parâmetro relativo a uma barreira em degrau (unidade: eV)
ES	Ehrlich e Schwoebel
EW	Edward-Wilkinson
F	taxa de deposição
fcc	estrutura cristalina cúbica de face centrada
FIM	<i>Field Ion Microscope</i> (Microscopia Iônico de Campo)

Sigla	Definição
FM	Frank-van der Merwe (modo de crescimento de filme)
h	altura da coluna de um sítio
h_j	altura da coluna de um sítio j
$h_{j'}$	altura da coluna de um sítio j'
\bar{h}	altura média de um perfil
\hat{h}	transformada de Fourier da superfície
H	expoente de Hurst
$H(r)$	função correlação altura-altura
HWE	<i>Hot Wall Epitaxy</i> (Epitaxia de Paredes Quentes)
i	tamanho crítico de uma ilha
j	sítio de origem escolhido para a difusão
j'	sítio de destino escolhido para a difusão
$\mathbf{j}(\mathbf{x}, t)$	corrente superficial de átomos
J_z	fluxo de partículas na direção perpendicular ao plano do substrato
k_B	constante de Boltzmann
KK	Kim e Kosterlitz
KPZ	Kadar-Parisi-Zhang
l	distância média entre degraus monoatômicos
l_D	distância média entre os centros de nucleação
l_{deg}	distância média entre dois degraus
ℓ	janela ou escala de observação
L	tamanho unidimensional de uma rede discreta
L_{borda}	comprimento de difusão na borda de uma ilha
L_{dif}	comprimento de difusão em um terraço
L_m	largura média da base das ilhas
L_{med}	distância média entre ilhas
M	número máximo de ligações entre primeiros vizinhos laterais
MBE	<i>Molecular Beam Epitaxy</i> (Epitaxia por Feixe Molecular)
MCDI	Modelos Cinéticos Discretos Irreversíveis
MH	Mullins-Herring
ML	<i>monolayer</i> (monocamada)
MR	Modelos Reversíveis
MT	Mobilidade Transiente
n_{aa}	número de primeiros vizinhos laterais de mesma espécie química
n_{ab}	número de primeiro vizinho de espécie química diferente
n_i	número inicial de primeiros vizinhos laterais
p	probabilidade de reflexão de um adátomo por uma quina ($p = \exp[-E_b/k_B T]$)
P_h	probabilidade de difusão entre camadas
QDs	<i>Quantum Dots</i> (pontos quânticos)
R	alcance máximo de difusão devido a mobilidade transiente
RHEED	<i>Reflection High Energy Electron Diffraction</i>
RSOS	<i>Restricted Solid on Solid</i> (Sólido sobre Sólido Restrito)
s	distância lateral finita para difusão

Sigla	Definição
S	inclinação média de morros
$S(k, t)$	espectro de potências de uma superfície
SOS	Solid on Solid (sólido sobre sólido)
SK	Stranski-Krastanov (modo de crescimento de filme)
STM	<i>Scanning Tunneling Microscopy</i> (Microscopia de Varredura por Tunelamento)
t	tempo de crescimento de um filme
t_{sat}	tempo requerido para que a rugosidade (w) se sature (w_{sat})
T	temperatura
TGED	Teoria Genérica de Escalonamento Dinâmico
T_r	temperatura-referência usada no modelo BDA para estudo de nucleação 3d
VLDS	Villain-Lai-Das Sarma
VW	Volmer-Weber (modo de crescimento de filme)
w	largura de interface (ou rugosidade)
w_{sat}	valor de saturação da largura de interface w
WV	Wolf-Villain
z	expoente dinâmico
α	expoente da rugosidade global
α_{loc}	expoente da rugosidade local ($\alpha_{loc} \equiv H$)
α_s	expoente da rugosidade espectral
β	expoente de crescimento
δ	distância média centro a centro entre morros
δh ou Δh	diferença de alturas
δm	variação no número de segundos vizinhos fora do plano
ΔE_b	barreira em degraus relativa ($\Delta E_b = E_{b0} - E_{bn}$)
ϵ	diferença relativa entre parâmetros de rede cristalina
ζ	expoente de <i>coarsening</i>
η	ruído Gaussiano
Λ	amplitude de flutuações da um interface
$\mu(\mathbf{x}, t)$	potencial químico
ν ou ν_0	taxa de tentativa de difusão
ξ	comprimento de correlação lateral ou comprimento característico
ρ_{ilha}	densidade de ilhas em um substrato
σ	supersaturação
τ	tempo de permanência de uma adátomo em uma ilha
ϕ	expoente para ajuste para J_z no tempo
Ω	área atômica

RESUMO

LEAL, Fábio Fagundes, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2011. **Modelagem da formação de estruturas tridimensionais em crescimento epitaxial.** Orientador: Silvio da Costa Ferreira Junior. Co-Orientadores: Sukarno Olavo Ferreira e Ismael Lima Menezes Sobrinho.

Nesta tese estudamos o surgimento de estruturas tridimensionais auto-arranjadas em superfícies crescidas por epitaxia por feixe molecular (*MBE*). Foram utilizadas simulações de Monte Carlo cinético para a descrição de dois casos específicos dessas morfologias: formação de morros e de nucleação de ilhas 3d de escalas nanométricas conhecidas como pontos quânticos (QDs). Os modelos propostos nessa tese possuem como principal processo a difusão superficial termicamente ativada. O principal ingrediente do nosso modelo é a implementação das barreiras nas bordas de degraus usualmente chamadas de barreiras de Ehrlich-Schwoebel (ES). Sugerimos duas regras para barreiras na difusão entre camadas: barreira dependente do número de ligações laterais entre primeiros vizinhos (BDL) e barreira dependente da altura do degrau (BDA). Este trabalho está dividido em duas partes. Na primeira, simulamos o crescimento de morros pelas duas regras (BDL e BDA), e na segunda parte, simulamos a nucleação de ilhas 3d pela regra BDA. Mostramos que a morfologia de morros pode ser obtida mesmo para uma barreira pequena enquanto que um crescimento auto-afim, consistente com a equação de Villain-Lai-Das Sarma, é observada na ausência da uma barreira de degrau explícita no modelo BDA. As superfícies que exibem morros são descritas por uma lei de escala dinâmica de super-rugosidade caracterizada por superfícies localmente lisas (facetadas) e um expoente da rugosidade $\alpha > 1$. A fase de filme fino é caracterizada por superfícies com estruturas tridimensionais auto-arranjadas com razão de aspecto (altura/largura) que pode crescer ou diminuir com a temperatura dependendo da intensidade da barreira de degrau. Para a regra BDL mostramos que o modelo padrão com barreira somente em degraus descendentes perde estabilidade e produz morfo-

logias instáveis exibindo colunas anormalmente estreitas e altas dentro da faixa de temperatura estudada. A regra BDL, ao contrário, gera morfologias com morros bem comportadas para a mesma faixa de barreira de ES que produz a morfologia anômala no modelo padrão. Além disso, os morros também são obtidos nas situações em que a barreira de degrau tem o mesmo valor para todas as partículas independentemente se são livres ou lateralmente ligadas ou difundindo para cima ou para baixo. O estudo de nucleação de ilhas 3d foi motivado pelos resultados experimentais obtidos por Ferreira *et al.* [1] para a deposição de CdTe/Si. Propomos, então, uma variação na taxa de difusão do modelo BDA para o estudo de crescimentos heteroepitaxiais. Essa taxa passa a depender da energia de ligação entre espécies químicas diferentes. A principal mudança do modelo é a introdução de uma barreira de degrau que pode variar com a temperatura de crescimento. Utilizando uma barreira que varia linearmente com a temperatura, foi possível reproduzir as curvas da distribuição de diâmetros dos QDs, bem como os comportamentos da densidade e do diâmetro médio dos QDs com a temperatura. Também conseguimos capturar detalhes dos experimentos com a forma bimodal da distribuição de tamanhos dos QDs sem ajustar nenhum adicional.

ABSTRACT

LEAL, Fábio Fagundes, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2011. **Modeling of three-dimensional structures formation in epitaxial growth.** Advisor: Silvio da Costa Ferreira Junior. Co-Advisors: Sukarno Olavo Ferreira and Ismael Lima Menezes Sobrinho.

In the present thesis we investigate the emergence of three-dimensional self-assembled structures in surfaces grown by molecular beam epitaxy (*MBE*). Kinetic Monte Carlo simulations were used to the modelling of two specific cases of these morphologies: mound formation and nucleation of 3d nanometric islands called of quantum dots (QDs). The main process of the models proposed in this thesis is the thermally activated surface diffusion. The main novelty of our model is in the implementation of the step barriers in terraces edges, usually called Ehrlich-Schwoebel (ES) barriers. We investigate two rules for the interlayer diffusion: a bond dependent step barrier (BDSB) and height dependent step barrier (HSB). The work is divided in two parts. In the first one, we simulate the mound formation using BDSB and HSB rules and, in the second one, we simulate the nucleation of three-dimensional islands using HSB rule. For HSB, we have shown that a mounded morphology can be obtained even for a small step barrier while a self-affine growth, consistent with the Villain-Lai-Das Sarma equation, is observed in the absence of an explicit step barrier in the HBS model. The surfaces exhibiting mounds are described by dynamical scaling laws associated to the super-roughness scaling regime, characterized by locally smooth surfaces (faceted) and a roughness exponent $\alpha > 1$. The thin film phase is featured by surfaces with self-assembled three-dimensional structures with aspect ratio (height/width) that may increase or decrease with temperature, depending on the strength of step barrier. We have shown that the standard model with barrier only in descending steps losses stability and generate unstable morphologies with anomalously sharp and high

columns for the investigated range of temperature. The BDSB rule, however, generates well-behaved mounded morphologies for the same ES barriers that lead to anomalous morphologies in the standard model. Moreover, mounds are also observed in BDSB rule when a same value is used for the step barrier felt by all particles independent if they are bonded or free particles or moving down- or upwardly in a step. The analysis of the three-dimensional island nucleation was motivated by the experimental results of Ferreira *et al.* [1] for the growth of CdTe QDs on Si(111) substrates. We modify the diffusion rate of HSB model in order to study heteroepitaxial systems. The diffusion rate depends now on the bonding energy between distinct chemical species. The main change of the model is the introduction of a step barrier that can vary with the growth temperature. Using a a barrier varying linearly with temperature, we were able to reproduce the experimental QDs distributions, as well as the dependence of the density and mean diameter of QDs as functions of the temperature. We have also captured details experimentally observed as the bimodal shape of the QDs size distributions without any additional parameter tuning.

Capítulo 1

Introdução

Nas últimas décadas filmes finos semicondutores têm sido bastante empregados na produção de dispositivos opto-eletrônicos de baixo custo, alta eficiência e dimensões reduzidas [2]. Células fotovoltaicas, diodos, transistores e lasers, são alguns exemplos. Uma vasta gama de materiais é utilizada para a produção desses dispositivos, dentre os quais destacam-se GaAs, InAs, InP, GaN, Si, Ge, ZnSe, CdSe, ZnTe, PbTe, PbSe [3]. Em especial pode-se destacar a técnica de epitaxia por feixe molecular (MBE - *Molecular Beam Epitaxy*) que é reconhecida por produzir filmes de excelente qualidade [4]. O sucesso dessa técnica se deve ao ajuste fino de diversos parâmetros importantes para o crescimento de um filme como a taxa de deposição, temperatura do substrato, dopagem e composição do filme, entre outras [4, 5, 6]. Uma outra vantagem da técnica de MBE é a possibilidade de utilização de instrumentos analíticos *in situ* para monitoramento do filme em formação [4]. Como exemplo desses instrumentos, citamos a técnica de RHEED (*Reflection High Energy Electron Diffraction*) que permite estudo da rugosidade da superfície durante o crescimento, camada por camada atômica ¹.

Devido às condições de vácuo e temperatura ², o crescimento do filme ocorre longe do equilíbrio termodinâmico [7]. Ocorrem processos cinéticos na superfície do filme que sobrepõem os efeitos termodinâmicos e levam a diversos arranjos morfológicos da interface [5]. Essa dinâmica morfológica está ligada, ainda, a uma série de fatores, tais como, energia de ligação entre as espécies químicas envolvidas, temperatura e tempo de crescimento, taxa de deposição, entre outras. Sabe-se que há uma grande variedade

¹Camada atômica, também denominada **monocamada** (ML - do inglês *monolayer*), é definida como: [A] a quantidade de material equivalente ao número de sítios de uma rede ou; [B] parâmetro de rede da célula unitária de um material cristalino.

²Em geral, o gradiente de temperatura entre a fonte e o substrato em um MBE é grande. Por consequência, há enorme diferença de potencial químico entre o vapor da fonte e o substrato, $\Delta\mu$, que é mantida durante todo o crescimento. Sabe-se que $\Delta\mu = \sigma k_B T$, em que σ é a supersaturação, k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura de crescimento; $\sigma = \ln[p(T1)/p(T2)]$, em que p é a pressão parcial de vapor e T_i é a temperatura da fonte/substrato [7].

de estruturas obtidas por técnicas epitaxiais [5, 8]. Entretanto, em um número considerável de casos, os mecanismos físicos envolvidos que levam a essas configurações ainda não são muito bem compreendidos [2, 4, 7].

Para a análise da superfície de filmes, as técnicas usuais são a Microscopia de Força Atômica (AFM - *Atomic Force Microscopy*) [9] e a Microscopia de Varredura por Tunelamento (STM - *Scanning Tunneling Microscopy*) [10]. Com precisão da ordem 1 Å, estas técnicas permitem a observação de detalhes com resolução em escala atômica.

Além de métodos experimentais para o estudo de física de interfaces, modelos teóricos e simulações computacionais contribuem para compreensão da dinâmica desses processos que ocorrem durante o crescimento de um filme [8, 11, 12, 7]. Estes modelos imitam as características de um sistema real, em que são incluídos processos físicos considerados relevantes para obtenção dessas estruturas morfológicas. Ademais, métodos computacionais permitem a análise de sistemas com boa amostragem, tamanhos de rede grandes e tempos de deposição longos, além de se permitir atribuir valores a parâmetros de difícil acesso em experimentos.

Nesta tese apresentamos um modelo atomístico (no sentido de ser discreto) de ativação térmica estudados com método de Monte Carlo e a condição de restrição sólido sobre sólido (SOS - *Solid on Solid*) [11] para investigar aspectos morfológicos de filmes crescidos por epitaxia. São considerados substratos em redes triangulares obtidas da estrutura cúbica de face centrada (fcc) (direção (111)) comum em diversos materiais [13]. As energias de ativação da difusão e de ligação entre átomos, temperatura, taxa e tempo de crescimento, tamanho da rede também são investigados no modelo.

O objetivo principal desse trabalho consiste na investigação computacional da morfologia de filmes finos que apresentam estruturas tridimensionais, tanto em homo quanto em heteroepitaxia. A origem desse crescimento tridimensional é atribuída a barreiras cinéticas que causam um desequilíbrio entre fluxo de partículas ascendente e descendente em superfícies com degraus. Essas barreiras são comumente chamadas de barreiras de Ehrlich-Schwoebel (ES) [14, 15] e constituem o principal elemento em nosso modelo. Nossa análise concentra-se em sistemas que possuem instabilidades denominadas “Morros e Vales” (*Mounds*) [14] e os que exibem a formação de Pontos Quânticos (QDs - *Quantum dots*) [2, 8] que seguem o modo de crescimento Volmer-Weber [5]. Neste modo os QDs não são conectados por uma “camada de molhamento” (*wetting layer*) como o mais comumente observado - modo Stranski-Krastavow. Em geral, nos sistemas em que QDs surgem espontaneamente, o filme apresenta acúmulo de tensão elástica. Essa tensão é originada da conformação de parâmetros de rede entre o material depositado e o substrato. O interesse principal nessa parte da tese está em um resultado particular em que o filme não exhibe esse acúmulo de tensão mesmo em

sistemas em que apresentam consideráveis diferenças de parâmetro de rede.

Há grande interesse em se estudar essas estruturas tridimensionais semicondutoras [2, 3, 4, 7, 8]. Por possuírem dimensões da ordem de nanômetros, podem confinar os elétrons nas três dimensões espaciais, gerando a discretização de seus estados eletrônicos [16, 17]. Isso faz com que se comportem como “átomos grandes”. Em sistemas diferentes podem ser obtidos QDs de tamanhos diferentes, o que implica em variedades nas configurações de seus estados eletrônicos. Além do tamanho dos QDs a serem obtidos, a distribuição de tamanhos e a densidade deles num substrato, são igualmente importantes. Na aplicação tecnológica de fotodetectores, tais como células fotovoltaicas, o tamanho e a geometria desses grãos estão diretamente relacionadas a suas eficiências de conversão à energia elétrica [18, 19]. A regularidade no tamanho dessas nanoestruturas também implica nas propriedades físicas do filme. Por exemplo, em aplicações ópticas, uma distribuição larga de tamanhos, gera um alargamento na faixa de frequência de luz emitida. Atualmente sabe-se que, mesmo com certas limitações, a densidade de pontos, bem como essas distribuições de tamanhos, podem ser controladas. Na literatura, pode-se encontrar sistemas em que a densidade de QDs diminui com a temperatura [20], em outros, o comportamento inverso. Este último comportamento foi obtido pela primeira vez pelo Grupo de Ciência dos Materiais do Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa (UFV) [1], e confirmado por outros trabalhos publicados recentemente [21, 22, 23, 24].

Mostramos aqui que o modelo apresentado nesse trabalho é capaz de produzir a formação espontânea de arranjo de morros para o regime de deposição de muitas camadas. Para o regime de poucas camadas (ou submonocamadas) o modelo permite também reproduzir o comportamento da formação espontânea de QDs, tanto para os casos de crescimento no modo SK quanto no VW. Entretanto, as condições para um comportamento invertido da densidade de QDs não concordam com os parâmetros experimentalmente conhecidos.

Essa tese é organizada em 6 capítulos, sendo os três seguintes de revisão bibliográfica e metodologia, seguidos da descrição dos modelos propostos, apresentação dos resultados e por último as conclusões e perspectivas. No capítulo 2 apresentamos sistemas de crescimento por MBE, modos de crescimento e instabilidades em interfaces. No capítulo 3, revisamos as ferramentas para caracterização de superfícies, como rugosidade, teoria de escalonamento e expoentes críticos, e função correlação altura-altura. No capítulo 4, apresentamos alguns modelos teóricos para a descrição desses filmes, incluindo modelos discretos com mobilidade limitada (irreversível) e reversível, além de modelos descritos por equações diferenciais estocásticas. No capítulo 5 apresentamos duas novas regras para difusão entre camadas e os resultados para essas regras

propostas comparando-as com outros modelos consagrados na literatura. No capítulo 6, concluímos o trabalho e apresentamos perspectivas para trabalhos futuros. As referências bibliográficas são apresentadas no final dessa tese.

Capítulo 2

Epitaxia por feixe molecular (*MBE*)

A técnica de Epitaxia por Feixe Molecular tem sido bastante explorada nas últimas três décadas e a literatura que trata de seus detalhes técnicos e aplicações [5, 25, 26, 27, 28] é vasta. Nesta seção será feita uma exposição simplificada de um sistema de crescimento por MBE. Um desenho esquemático de MBE é apresentado na figura 2.1.

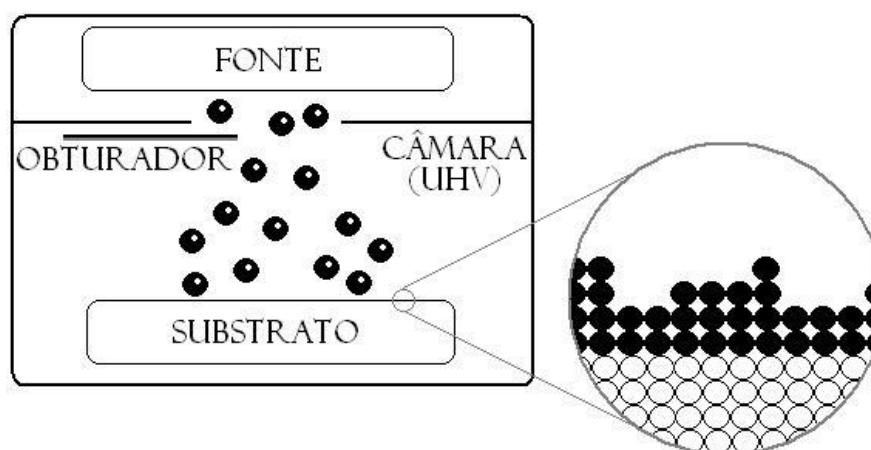


Figura 2.1: Desenho esquemático de um sistema de MBE. O material é aquecido na fonte e produz um feixe de moléculas que atravessam uma região de ultra-alto vácuo (UHV do inglês *ultra-high vacuum*). Ao alcançarem o substrato essas moléculas conformam-se à nova estrutura.

O feixe molecular é produzido pelo aquecimento de um material contido em células de efusão ou evaporação (fonte). As células de efusão estão dispostas de forma direcionada ao substrato e a pressão de vapor em cada uma delas deve ser suficiente para que seja gerado um jato de partículas. Por outro lado, a densidade do feixe deve ser baixa e o vácuo deve ser suficientemente alto para que não ocorram colisões entre as moléculas do feixe e entre o feixe e o gás residual. Por isso, o livre caminho médio

das partículas deve ser maior que a distância entre a fonte e o substrato. A qualquer instante, a deposição pode ser interrompida pelo fechamento de um obturador. Dessa forma, é possível obter um controle da camada epitaxial em crescimento em nível de camada atômica. Para o crescimento de compostos ou ligas, é freqüente a utilização de duas ou mais fontes contendo os materiais componentes. Outras fontes separadas podem ser utilizadas para a evaporação de materiais dopantes, se necessário.

A epitaxia pode ser classificada em **homoepitaxia**, quando a composição química do material depositado é a mesma do substrato e, **heteroepitaxia**, quando o substrato e a fonte possuem composições diferentes.

Em geral, para o caso de crescimentos heteroepitaxiais, os materiais da fonte e substrato possuem diferenças em aspectos estruturais e/ou físico-químicos. Mesmo que haja diferença nos parâmetros de rede, por exemplo, há conformação das monocamadas depositadas ao substrato e surge tensão elástica [27, 28]. Um parâmetro importante que deve ser considerado é a diferença relativa entre parâmetros de rede $\epsilon = (a_s - a_f)/a_s$, em que a_s e a_f , são os parâmetros de rede do substrato e da fonte, respectivamente. Dependendo do valor de ϵ a tensão é relaxada pela formação de estruturas tridimensionais na forma de gotas, na superfície do substrato, deixando-o parcialmente exposto. Esse tipo de crescimento, denominado **Volmer-Weber** (VW), é ilustrado na figura 2.2 (b). Caso contrário, o crescimento se dá camada por camada atômica. Esse modo é chamado **Frank-van der Merwe** (FM) - figura 2.2 (a). O caso intermediário entre esses é conhecido por **Stranski-Krastanov** (SK) - figura 2.2 (c). Neste, forma-se um pequeno número de camadas atômicas, denominado camada de molhamento (*wetting layer*), com eventuais formações de gotas sobre sua superfície, pela relaxação da tensão elástica [2, 27, 28]. No modo SK, portanto, não há a exposição da superfície do substrato.

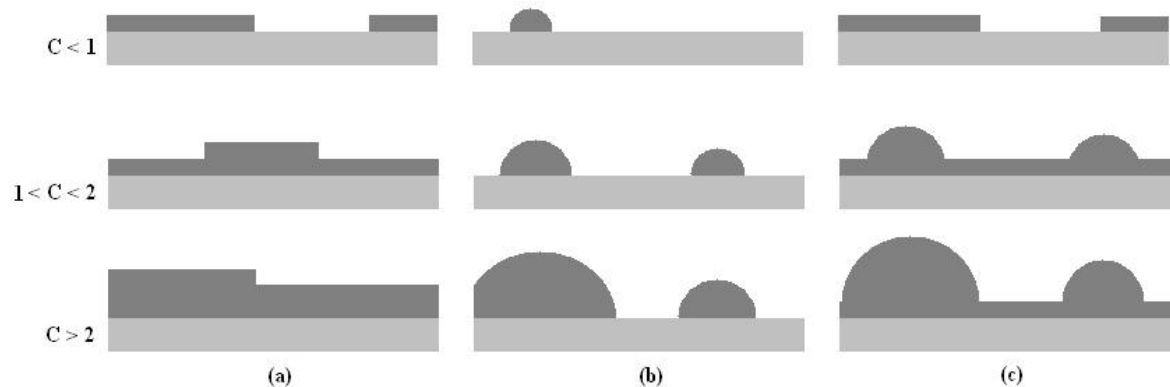


Figura 2.2: Modos de crescimento: (a) Frank-van der Merve; (b) Volmer-Weber; (c) Stranski-Krastanov. C é o número de monocamadas (*monolayers - ML*) depositadas no substrato.

Os átomos ou moléculas da fonte (partículas), que chegam ao substrato, podem ser

re-evaporados ou podem permanecer na superfície do mesmo se a sua temperatura for baixa o suficiente. Este estágio é chamado de adsorção física. Após a adsorção física as partículas podem difundir sobre a superfície até encontrarem uma posição na qual a energia do sistema é reduzida e as partículas serem incorporadas ao filme em crescimento. Esse processo é conhecido como adsorção química. À união de várias partículas sobre a superfície do substrato dá-se o nome de ilha. As ilhas são muito menos móveis que as partículas isoladas (adátomos). Algumas partículas já incorporadas a uma ilha podem ser desprendidas da mesma. Em um mesmo instante, várias partículas se ligam quimicamente dessa mesma forma, porém a energia para se formar uma nova ilha é maior do que para que uma partícula se una a uma ilha já formada [29, 30].

No modo FM a medida que as partículas chegam ao substrato, várias ilhas bidimensionais contendo muitas partículas, são formadas sobre a superfície, tornando-se cada vez maiores. Após algum tempo seus tamanhos são suficientemente grandes para que ocorra o encontro (coalescência) das mesmas, que se unem para a formação da primeira camada cristalina monoatômica do filme. Idealmente, somente após a formação da primeira camada cristalina, é que se inicia a formação da seguinte, repetindo esse processo camada por camada. Esse modo de crescimento é freqüentemente observado nos crescimentos de metal sobre metal, e semicondutor sobre semicondutor (em homoepitaxia ou heteroepitaxia entre materiais com propriedades muito parecidas) e, temperaturas entre 200 e 800°C para garantir razoável mobilidade na superfície [8]. Vale observar que esses parâmetros dependem muito dos tipos de materiais envolvidos. Como exemplos, imagens por STM de átomos de: platina sobre um substrato de platina na direção (111) e silício sobre silício (111), são apresentadas na figura 2.3.

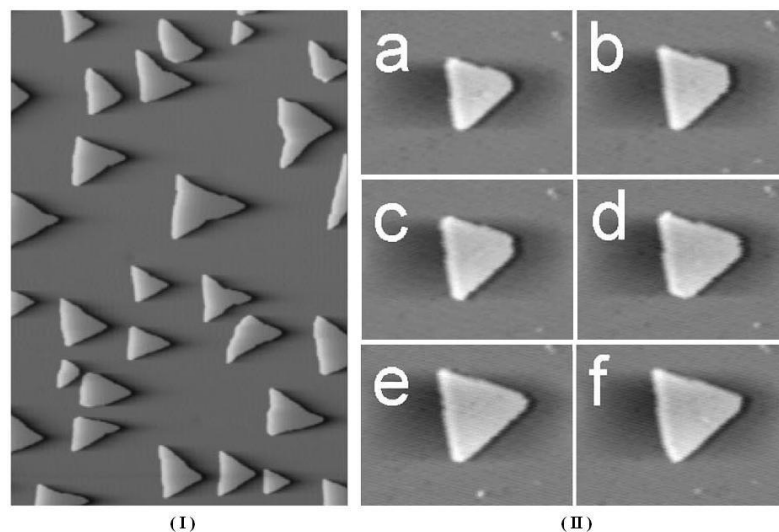


Figura 2.3: Dois exemplos de crescimento no modo FM. Imagem feita por STM para: (I) Pt/Pt(111) à 400 K (figura retirada da referência [31]); (II) Evolução temporal de (a) a (f) do crescimento de uma ilha bidimensional de Si/Si(111). Figura retirada da referência [30].

Um exemplo de crescimento com conformação de parâmetro de rede é o de Ge sobre Si (100), mostrado na figura 2.4. Após a formação de três camadas monoatômicas, o germânio relaxa na sua própria distância interatômica, caracterizando o modo de crescimento SK [30].

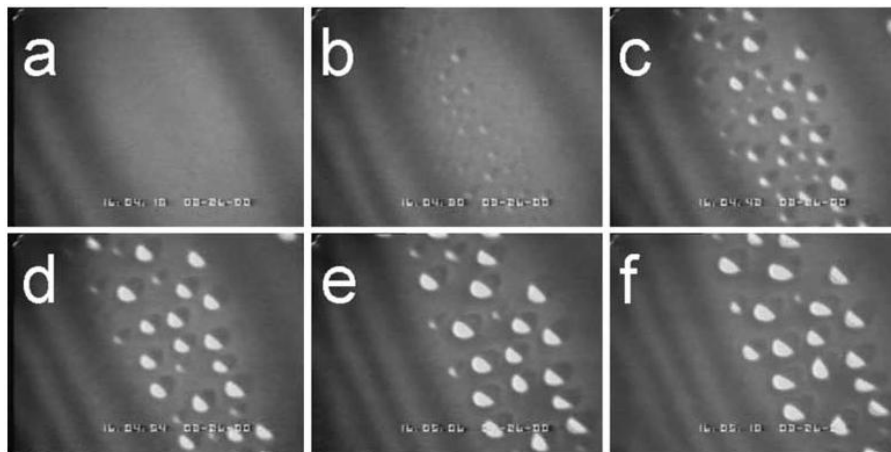


Figura 2.4: Exemplo de crescimento no modo SK: evolução temporal da deposição de Ge sobre Si(100). O sistema apresenta camada de molhamento tensionada com ilhas tridimensionais sobre sua superfície. Figura retirada da referência [30].

Para exemplificar o modo de crescimento VW, apresenta-se na figura 2.5 o resultado do crescimento de CdTe sobre Si (111). Para 0.6 ML de CdTe depositado, pode-se observar o surgimento de ilhas tridimensionais diretamente sobre o substrato, sem a camada de molhamento [1].

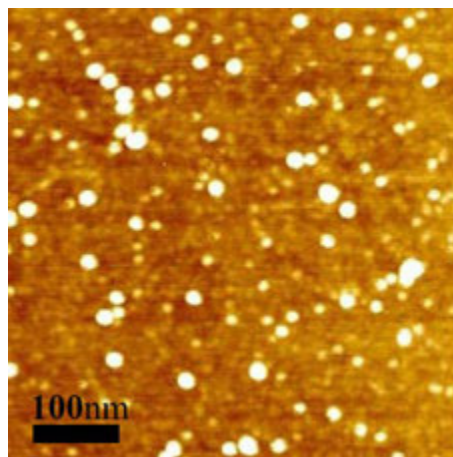


Figura 2.5: Exemplo de crescimento no modo VW: Deposição de 0.6 ML de CdTe sobre Si(111). Esse sistema apresenta o surgimento estruturas tridimensionais diretamente sobre a superfície de Si. Figura retirada da referência [1].

2.1 Estruturas em crescimento de superfícies

A superfície do cristal que cresce (filme) exibe forte dependência com a estrutura microscópica da superfície do substrato. A superfície como um todo consiste em (1) **terraços** - pedaços da superfície que possuem orientação que pode ou não coincidir com a do substrato; (2) **degraus** atômicos que separam os terraços; e (3) **adátomos**, partículas adsorvidas difundindo na superfície. Uma rede cristalina é constituída de átomos ordenados em uma célula unitária que se repete periodicamente ao longo do cristal. Em uma superfície cristalina essas células perdem a periodicidade, por consequência, para a minimização da energia de superfície, os átomos sofrem um rearranjo de suas posições. Esse reordenamento dos átomos em uma superfície depende da orientação cristalográfica e das espécies químicas envolvidas. Essa reconstrução superficial pode quebrar a isotropia de terraços, fazendo com que a taxa de difusão e a barreira de degraus dependam da direção da difusão superficial [27].

As partículas chegam da fonte ao substrato com uma taxa F e difundem na superfície por meio de saltos, devido a agitação térmica das partículas da rede, a uma taxa D , sempre para um sítio primeiro-vizinho dessa rede. Esse processo se repete até que encontre um degrau, buraco ou mesmo um outro adátomo, formando um dímero. A rigor, aglomerados de átomos podem difundir, apesar de serem muito menos móveis que adátomos. Suas mobilidades caem exponencialmente com seus tamanhos. Apesar disso, pôde-se observar mobilidade de pequenos aglomerados pela difusão das partículas das bordas, o que causa deslocamento do seu centro de massa. Por se tratar de um processo termicamente ativado a taxa de saltos para a difusão tem uma dependência com a temperatura tipo lei de Arrhenius $D = \nu \exp(-E_D/k_B T)$, em que a quantidade $k_B T$ é a energia térmica, $\nu \sim 10^{13} s^{-1}$ a frequência de tentativas de difusão e E_D é a intensidade da barreira de energia entre dois sítios primeiros-vizinhos da rede [32, 33, 34].

A orientação média da superfície é essencial. Se a superfície é orientada ao longo do eixo de simetria de um cristal, inicialmente toda a superfície pode ser considerada um grande e simples terraço sem degraus. Tais superfícies são denominadas **singulares** ou superfícies **altamente simétricas**. Como não existem degraus, no início os adátomos apenas se ligam a outros adátomos, formando ilhas. Conforme novas ilhas vão surgindo, o número de degraus na superfície aumenta, criando mais sítios com maior possibilidade do adátomo se fixar. Eventualmente a maioria dos adátomos se prendem a uma nova ilha e a densidade de ilhas para de crescer [35]. A teoria de campo médio [28, 35, 36] prediz que a densidade assintótica de ilhas ρ_{ilha} depende da razão entre as taxa de deposição e difusão da seguinte maneira .

$$\rho_{ilha} = l_D^{-2} \sim \left(\frac{\Omega F}{D} \right)^\gamma, \quad (2.1)$$

em que Ω é a área atômica e l_D é a distância média entre os centros de nucleação em um terraço - também chamado de comprimento de difusão, e γ depende do tipo de ilha, se é fractal ou ilha compacta, e também do tamanho de um núcleo estável $i + 1$ [35, 37]. Presume-se aqui que dímeros são estáveis ($i = 1$) e apenas ilhas compactas são consideradas, de forma que o expoente $\gamma = 1/6$ [28, 38]. Quando a nucleação cessa, as ilhas crescem por meio da captura de átomos independentes, vindo a coalescer posteriormente e formar uma monocamada.

A imagem de uma superfície contendo apenas um grande degrau que cresce lateralmente é idealizada. Na realidade os degraus estão sempre presentes na superfície. Alguns degraus existem num substrato devido ao efeito de clivagem cristalográfica, ou mesmo surgem por flutuação térmica [28]. Quando a distância média entre dois degraus, l_{deg} , é muito maior que o comprimento de nucleação $l_{deg} \gg l_D$, a superfície pode ser considerada como uma superfície singular. Se a superfície não é paralela a um eixo do cristal, e sim um ângulo θ relativo a um dos eixos, existe então um arranjo de degraus monoatômicos separados por uma distância média de $l = a(\tan \theta)^{-1}$. Essa superfícies são denominadas superfícies *vicinais* ou *stepped*. Se a distância é muito menor que o comprimento de difusão $l \ll l_D$, os adátomos são capturados por degraus e nenhuma nucleação de ilhas ocorre, então o crescimento ocorre pelo avanço lateral dos degraus. Esse modo de crescimento é denominado fluxo de degraus [28].

2.2 Instabilidades em MBE

A forma como se apresenta o crescimento de um cristal por MBE, conforme descrita neste capítulo, é idealizada. Na realidade, uma superfície em crescimento apresenta-se, em geral, rugosa, devido à flutuações no feixe das partículas oriundas da fonte e, principalmente, devido a instabilidades cinéticas. As flutuações no feixe de partículas são inevitáveis, porém seus efeitos são suavizados pelo processo de difusão de adátomos [25, 39], e a superfície pode se tornar bastante lisa. Por outro lado, as instabilidades cinéticas podem produzir grandes estruturas em superfícies altamente regulares [28]. Para algumas aplicações técnicas, deseja-se produzir estruturas lisas para materiais compostos. Nesse contexto, instabilidades são indesejáveis. Contudo, o tamanho dessas estruturas originadas por instabilidades na superfície são da ordem de 10 a 1000 nm, ideal para a produção de nanodispositivos. Isso requer a compreensão detalhada dessas instabilidades intrínsecas ao sistema.

2.2.1 Barreiras nas bordas de degraus

A origem das instabilidades cinéticas situa-se na dinâmica microscópica de átomos da superfície, que depende do ambiente em que eles se movem. Uma causa fundamental de instabilidade é a denominada barreira de Ehrlich-Schwoebel (ES) que dificulta a difusão entre camadas atômicas [28]. Estudando adátomos difundindo em uma superfície de tungstênio por meio de Microscópio Iônico de Campo (*FIM - Field Ion Microscope*), Ehrlich e Hudda [14] notaram que aqueles que difundiam sobre um terraço, ao se aproximarem de suas bordas, eram refletidos para o interior do mesmo. Dessa observação concluíram que a difusão de adátomos em degraus descendentes era dificultada, e por isso, havia, neste caso, uma tendência em permanecerem nos topos dos terraços. Isto pode ser entendido observando o fato de que para descer um degrau, a partícula que difunde deve passar por uma configuração com poucas coordenações. A figura 2.6 ilustra esse processo.

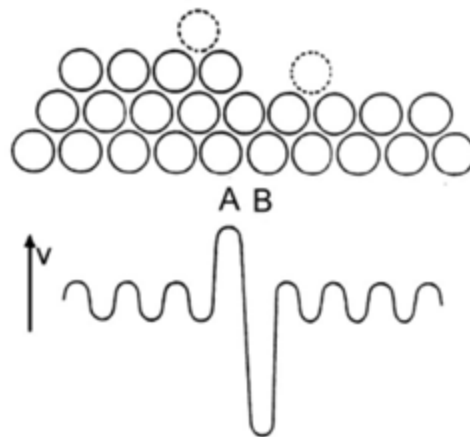


Figura 2.6: Barreira de degrau encontrado pelo átomo que se difunde na superfície. Os pontos A e B indicam os pontos de instabilidade e estabilidade para o átomo, respectivamente. Figura retirada da referência [7].

Porém, apesar de esse argumento ser facilmente aceito, microscopicamente esse efeito pode ser bem mais complexo do que imaginado inicialmente. Para casos em que a energia de ativação de difusão superficial é pequena pode-se observar um efeito conhecido por **processo de troca**. Um adátomo sobre uma monocamada, ao se aproximar de um degrau decendente, pode ser incorporado à camada sobre a qual difunde, assumindo a posição de um átomo que a compunha. Para que isso ocorra, esse adátomo ao se alocar nessa camada, desloca lateralmente outras partículas. A figura 2.7 ilustra essa situação. Obviamente, isso tem um custo energético e é traduzido por uma barreira potencial [32]. Em alguns casos esse mecanismo é tão freqüente que pode se sobrepor ao primeiro [32, 33]. Ehrlich e Hudda reconheceram a importância de ambos fenômenos no crescimento de cristais [14].

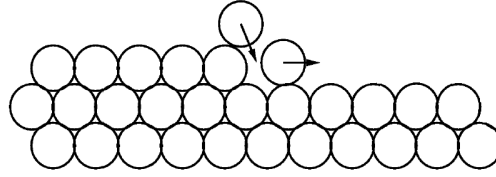


Figura 2.7: Ilustração do processo de difusão por troca. A taxa de ocorrência desse processo depende da energia de ativação de difusão, E_0 , e uma barreira associada a troca. Esse mecanismo ocorre em sistemas com baixos valores de E_0 e é fundamental para crescimento com fluxo de degraus.

Motivados por esse experimento, Schwoebel e Shipsey propuseram logo em seguida um modelo teórico para movimento em degraus durante o crescimento, incluindo assimetria à incorporação de adátomos em degraus [15]. Notaram que as flutuações nas larguras dos degraus também são suprimidas ou amplificadas, dependendo se o processo de incorporação das partículas é mais rápido no terraço de baixo ou de cima.

As barreiras de ES são bastante difíceis de se observar em experimentos, e a medida de sua intensidade, mais ainda. Contudo, existem fortes evidências experimentais [40, 41, 42] e numéricas [43, 44, 45] que dão suporte a existência dessas barreiras na maioria dos metais [28, 46]. Para o caso de semicondutores a existência ou relevância dessas barreiras pode ser questionável. Do que se pôde observar, parecem ser mais fracas do que em metais [28, 47, 48].

Um equivalente unidimensional da barreira de ES que dificulta o transporte de massa entre camadas é a chamada “**barreira no contorno de quina**”. Surge na situação em que uma partícula difundindo numa borda tenta contornar um canto de uma ilha. A relevância dessas barreiras para a forma das ilhas em crescimentos em sub-monocamadas foi primeiramente discutido por Zhang e Lagally [49, 50], e por Ramana *et al.* [51]. A existência dessas barreiras de canto foi bastante confrontada [34, 43], apesar de estudos numéricos apoiarem sua existência. Porém, as observações experimentais ainda são em pequeno número [52, 53, 54].

A intensidade das barreiras em degraus podem ser estimadas no campo da física experimental de forma semelhante aos métodos de determinação da taxa de difusão superficial dos adátomos [7]. Trata-se de um método de medida indireta da intensidade da barreira de ES. Por meio de FIM pode-se estimar a medida de difusão entre camadas, observando-se o desprendimento de adátomos de uma dada ilha. A taxa de escape desses adátomos segue uma lei de Arrhenius com a energia de ativação levando-se em conta a barreira em degraus, E_b , e um prefator $1/\tau$, em que τ é o tempo de permanência de um adátomo em uma ilha [7]. A medida de $1/\tau$ para várias temperaturas permite a construção de um “*plot* de Arrhenius” em que os parâmetros do ajuste da curva são E_b e $1/\tau$ [7]. Os valores de E_b estimados por esse método são da ordem de 0.1 eV. Existem

ainda outros métodos para a estimativa da intensidade das barreiras em degraus, dentre eles destaca-se o método “experimentos de nucleação na segunda camada” [7].

2.3 Formação da morfologia de Morros

A estabilização do efeito das barreiras nas bordas dos degraus determinam as distâncias entre os degraus durante o crescimento do filme, isso já havia sido notado por Schwoebel e Shipsey em 1966 [15]. Porém, a desestabilização do efeito em superfícies regulares permaneceu sem ser observada até cerca de duas décadas atrás. Em 1990 Kunkel *et al.* [55] atribuíram a transição de crescimento de camada por camada bidimensional (2d) para tridimensional (3d), em superfícies de Pt(111), à barreira de energia extra inibindo a descida de átomos ligados a uma ilha. Em 1991 Villain [39] chamou a atenção, baseado em considerações teóricas, para a questão de que a barreira de ES leva a desestabilização do crescimento camada por camada, favorecendo a formação de morros. O mecanismo que causa instabilidades é intuitivamente fácil de se entender; como os adátomos têm suas difusões dificultadas sobre a borda de um degrau para uma camada mais baixa, a probabilidade de permanecerem na mesma camada ou em uma superior, é maior. Assim, preferencialmente criarão vínculos com outros átomos nessas camadas. Isso gera um fluxo médio de adátomos no terraço com sentido ascendente - migração para os terraços superiores. Essas correntes ascendentes desestabilizam uma superfície lisa, e a partir de então, pequenas flutuações de alturas são amplificadas por essa corrente na superfície. Esta instabilidade, denominada **instabilidade de Villain** leva à formação de grandes morros na superfície [28].

A instabilidade de Villain produz claramente um arranjo regular de morros na superfície, um exemplo pode ser visto na figura 2.8. A distância lateral entre ilhas depende da intensidade da barreira. Para barreiras de intensidade infinita - que proíbe totalmente transporte de massa entre camadas - a separação dos morros já se inicia no regime de submonocamadas com separação de ilhas igual a l_D (comprimento de difusão) [26, 35]. Para barreiras fracas a morfologia de morros evolui através de **coarsening** aumentando a escala do comprimento lateral dessas estruturas com o tempo [28, 57].

Desde sua descoberta em 1991 a instabilidade de Villain foi alvo de intensas pesquisas sendo observada em número considerável tanto de experimentos [58, 59, 60] quanto de estudos de simulações computacionais [61, 62, 63]. As observações experimentais da morfologia de morros são a indicação da existência e relevância das barreiras de ES.

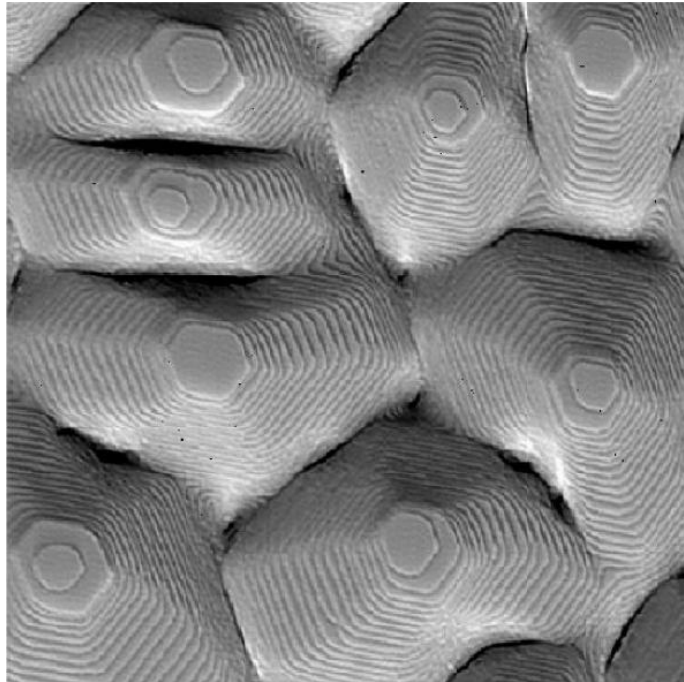


Figura 2.8: Crescimento de Pt/Pt(111) a 440 K. Imagens obtidas de de $259 \times 345 \text{ nm}^2$ por STM 90 ML de material depositado. Figura retirada da referência [56].

2.3.1 Alguns resultados experimentais

Nesta seção são apresentados alguns resultados experimentais em que são observadas morfologias com arranjo de morros. O objetivo aqui é apontar algumas relações qualitativas entre resultados obtidos em diferentes experimentos. Sabe-se de um grande número de sistemas que exibem essa morfologia, que vão desde os homoepitaxiais aos heteroepitaxiais; dos metais [21] aos semicondutores (orgânicos [64] e inorgânicos [22, 24]); redes com geometria quadrada [60] a triangular [65] - que dependem da forma da célula unitária e da orientação cristalográfica do substrato.

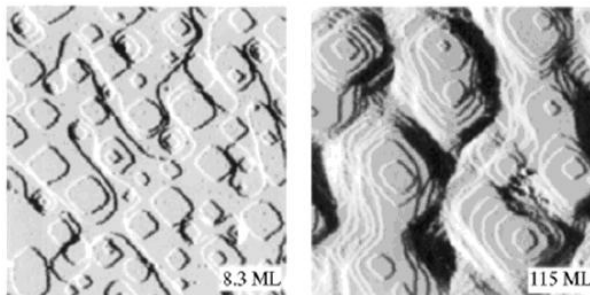


Figura 2.9: Imagens de STM ($100 \times 100 \text{ nm}^2$) para crescimento de Cu/Cu(100) a 300 K, e deposição de 8.3 ML (esquerda) e 115 ML (direita). Figura retirada da referência [60]

Como exemplo de homoepitaxia de metais em rede quadrada, elege-se o sistema Cu/Cu(100) para a representação dessa categoria. A figura 2.9 mostra os resultados obtidos por Zuo e colaboradores [60] para dois estágios do crescimento, com poucas

e muitas camadas. Para esse experimento é observado que, mesmo para os estágios iniciais do crescimento, há surgimento de morros. Um detalhe importante é a geometria da base desses morros. Em geral, substratos com orientação da família $\{100\}$ dão origem a morros com bases aproximadamente quadradas.

Como exemplo de homoepitaxia em redes triangulares apresenta-se a evolução do sistema Pt/Pt(111), por Kalff e colaboradores [65] (figura 2.10). Inicialmente ocorre a nucleação de ilhas bidimensionais que crescem no tempo (figura 2.10 (a)). Para algumas poucas camadas depositadas já ocorrem nucleações sobre essas primeiras ilhas formadas (figura 2.10 (b)). Com a deposição ocorre uma suave mudança na geometria da base das estruturas formadas, de triangular (figura 2.10 (c)) para hexagonal (figura 2.10 (d)). Esses tipos de geometrias normalmente ocorrem em substratos com orientação (111) devido a disposição dos átomos na célula unitária. Vale ressaltar que os formatos das ilhas que se formam exibem forte relação com a temperatura de crescimento. Em uma situação oposta, desde que a temperatura seja baixa o suficiente, pode haver crescimento de um filme rugoso, ou mesmo com nucleação de ilhas com formas não-compactas (fractais).

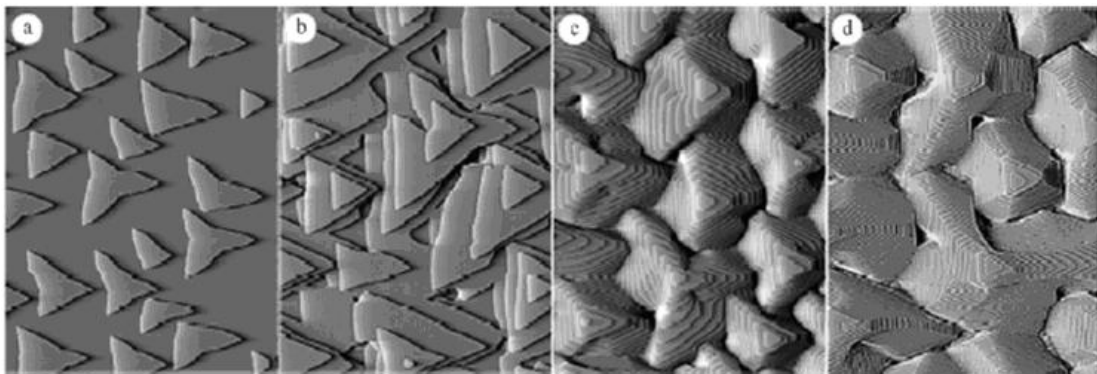


Figura 2.10: Crescimento de Pt/Pt(111) a 440 K. Imagens obtidas por STM de $259 \times 345 \text{ nm}^2$ para (a) 0.3 ML; (b) 3 ML; (c) 12 ML e; (d) 90 ML, de material depositado. Figura retirada da referência [65].

Para exemplificar sistemas homoepitaxiais com formação de morros em semicondutores, apresentamos o resultado da deposição Ge/Ge(100) por Van Nostrand e colaboradores [48], mostrada nas figuras 2.11. A formação de morros ocorre apenas após a deposição de muitas camadas.

Um exemplo de estruturas tridimensionais obtidas com material semicondutor em heteroepitaxia é mostrado na figura 2.12 (esquerda). Neste trabalho Ferreira e colaboradores [1], depositam CdTe sobre Si(111) por Epitaxia de Paredes Quentes (*Hot Wall Epitaxy - HWE*) a uma temperatura de 150° C . As estruturas de CdTe possuem base triangular e orientação (111). Para deposição de poucas monocamadas este sistema segue o modo VW com ilhas piramidais de bases triangulares [1]. Um caso semelhante é

o de deposição de CdTe sobre material amorfo, vidro, por Ferreira *et al* [66] (figura 2.12 (direita)). Os morros formados têm características estruturais bem próximas àqueles de crescimento sobre Si(111). Este resultado indica independência da orientação do filme formado com relação ao padrão do substrato.

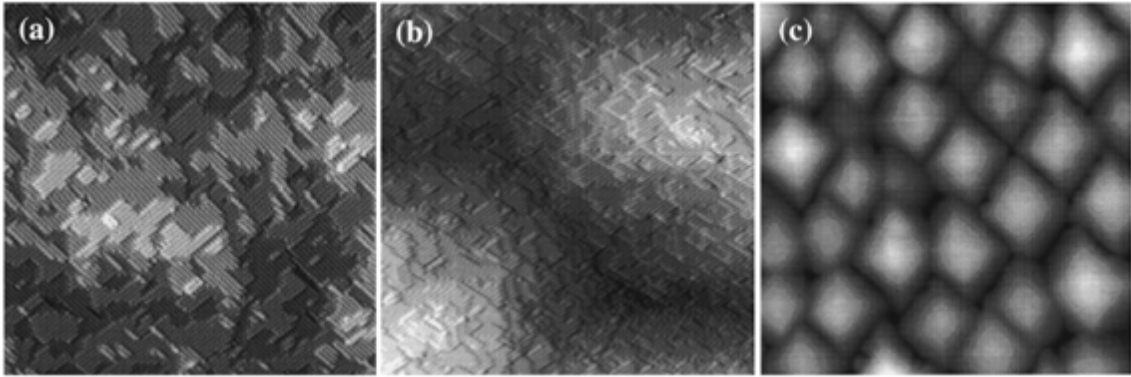


Figura 2.11: Imagens obtidas por STM e AFM da deposição de Ge/Ge(100) por MBE a 175° C. Imagens de STM para uma (a) espessura de 10 nm (não há formação de morros) e de (b) 200 nm (grandes estruturas tridimensionais identificadas pelas manchas mais claras). (c) Imagem de AFM para uma espessura de 1000 nm com padrão de morros bem definidos. Figuras retiradas da referência [48].

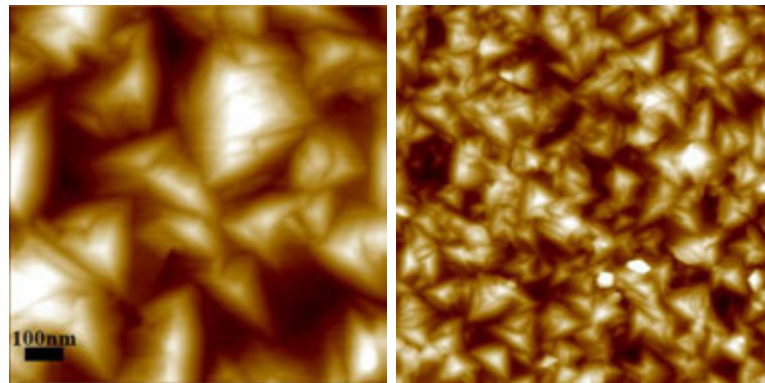


Figura 2.12: A esquerda CdTe/Si(111) a 150°C e 1 μm de material depositado. A direita CdTe sobre vidro a 150°C e 2.5 μm numa área de 2 μm × 2 μm. Figuras retiradas das referências [1, 66], respectivamente).

2.4 Considerações a respeito de nucleação de ilhas

O estágio inicial do crescimento de filmes possui importante influência no desenvolvimento da morfologia e propriedade do filme subsequente. Envolve a competição entre a nucleação e o crescimento de pequenas ilhas mediada pela difusão de átomos depositados nos terraços [11, 7, 37, 67, 68, 69, 70, 71]. Como dito no início desse capítulo, as primeiras estruturas podem ser iniciadas na forma bidimensional e, ao longo do tempo, sofrerem uma transição para formas tridimensionais (modo SK); ou

podem surgir diretamente como ilhas tridimensionais (modo WV). Contudo ambos os casos constituem estudos de sistemas em submonocamadas ou pouquíssimas camadas, em contraste com sistemas com incidência de arranjo de morros, que surgem em sistemas de multicamadas. Observa-se ainda que, diferentemente do caso de formação de morros (comuns em sistemas homoepitaxiais), QDs têm relação exclusiva com sistemas heteroepitaxiais [37]. Segundo a literatura, a origem dessas nanoestruturas é atribuída a efeitos de tensão elástica devido a grande diferença entre os parâmetros de rede do substrato e do adovato. Com o surgimento dessas pequenas protuberâncias ocorre a relaxação total do parâmetro de rede do filme. A figura 2.13 ilustra um típico evento, em que considera-se a deposição de um material com maior parâmetro de rede que o do substrato.

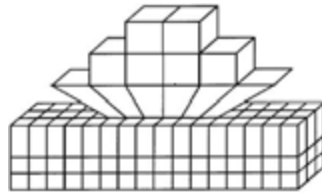


Figura 2.13: Relaxação do parâmetro de rede devido ao descasamento entre dois diferentes materiais.

O descasamento entre os parâmetros de rede faz com que se origine uma competição entre duas contribuições energéticas. A primeira corresponde ao ganho em energia elástica, *strain*, devido à formação de protuberâncias que permitem a relaxação do parâmetro de rede. A segunda contribuição é o custo da energia provocado pelas flutuações na altura de uma camada uniformemente tensionada. Quando a primeira destas quantidades é mais importante que a segunda, se formam domínios 3d bem definidos chamados de ilhas [11, 37].

Em suma, segundo a literatura, pode-se dizer de maneira simples que o fenômeno físico envolvido na formação de ilhas tridimensionais é basicamente o acúmulo de tensão elástica no filme, enquanto que para a formação de morros, são as barreiras de ES. Apesar dessas conclusões conjecturadas, em 2003, Ferreira e colaboradores [1], em estudo da nucleação de CdTe sobre Si(111) por HWE, encontraram um crescimento tipo VW, em que os QDs apresentam mesmo parâmetro de rede de *bulk*. Em outras palavras, encontraram crescimento de pontos quânticos não-tensionados. Diante desse cenário, julga-se que alguns resultados específicos são dignos de uma análise mais detalhada para investigação da origem desse fenômeno. Para isso, na seção seguinte apresentam-se alguns resultados experimentais de crescimento nos modos SK e VW, para fins de exemplificação e comparação de detalhes entre esses modos.

2.4.1 Alguns resultados experimentais importantes

Na literatura pode ser encontrada uma grande variedade de combinações entre materiais de forma a produzir pontos quânticos. Aqui, porém, reunimos alguns resultados de estudos divulgados na literatura. Principalmente, procuramos fazer uma comparação entre esses resultados a fim de destacar pontos relevantes que serviram de motivação para o desenvolvimento de parte dessa tese. Basicamente, apresenta-se um exemplo de crescimento espontâneo de QDs seguindo o modo SK, e um segundo seguindo o modo VW.

Um resultado bastante conhecido no modo SK é o de deposição de InAs sobre GaAs(001) [3], em que QDs da ordem de 10 nm são obtidos (ver figura 2.14). Imagens dessas superfícies obtidas por AFM são mostradas na figura 2.15. São feitas varreduras de $0.5 \times 0.5 \mu\text{m}$ em três amostras com temperaturas diferentes.

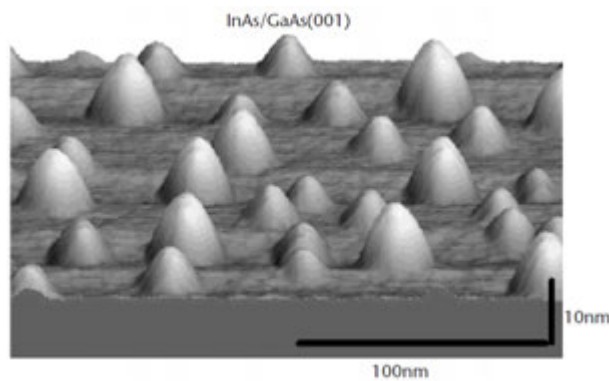


Figura 2.14: Pontos quânticos de InAs formados espontaneamente sobre substrato de GaAs(001). Figura retirada da referência [3].

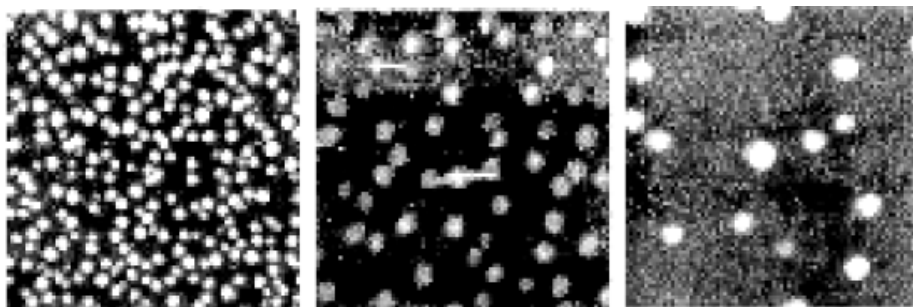


Figura 2.15: Imagens obtidas por AFM para InAs/GaAs. $T = 510^\circ\text{C}$ (a esquerda); $T = 540^\circ\text{C}$ (ao centro); e $T = 560^\circ\text{C}$ (a direita). As manchas claras representam pontos mais altos na superfície. Figura retirada da referência [3].

Pode-se observar uma redução da densidade de ilhas com a temperatura. Esse comportamento típico de distribuição parece ser uma assinatura de crescimento de QDs no modo SK. De fato, intuitivamente, espera-se esse resultado. Com o aumento da temperatura há um aumento na taxa de difusão e por consequência criam-se a todo

instante o desprendimento de adátomos de pequenas ilhas que extinguem-se com o tempo. Em outras palavras pode-se dizer que o tamanho em que uma ilha torna-se estável aumenta com a temperatura. Por essa razão, apenas as que atingem um tamanho maior que esse crítico podem “sobreviver”. Os átomos que se desprendem de uma pequena ilha, ao encontrarem uma ilha estável, prendem-se de forma irreversível. Como resultado obtém-se uma menor quantidade de grandes ilhas sobre o substrato. As curvas de distribuições do diâmetro médio das ilhas e da densidade média com a temperatura são mostradas na figura 2.16.

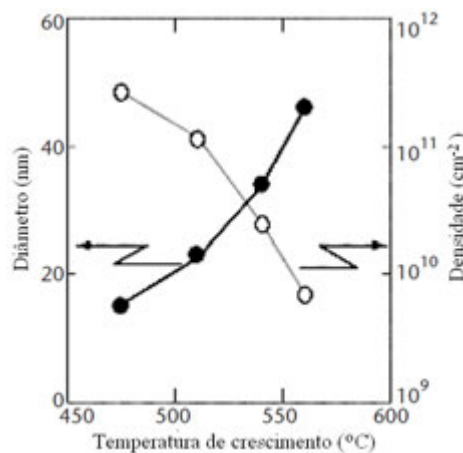


Figura 2.16: Diâmetro e densidade médios em função da temperatura para QDs de InAs/GaAs. Figura retirada da referência [3].

Como o processo de reevaporação é irrelevante nesse sistema, com a diminuição da densidade, espera-se um aumento médio no volume das ilhas com a temperatura, o que pode ser verificado combinando-se os resultados de aumento no diâmetro e na altura médios. Um resultado semelhante é o da deposição de CdTe sobre ZnTe por MBE [72]. Nesse trabalho são encontrados QDs seguindo o modo SK, em que o diâmetro médio das ilhas crescem com a temperatura, em acordo com o resultado anterior.

Mesmo em casos muito mais simples, como o típico crescimento homoepitaxial Ag/Ag(100), nucleações bidimensionais são obtidas e o comportamento da densidade de ilhas com a temperatura é mostrado na figura 2.17. Vale ressaltar que nesse caso não há tensão elástica acumulada nas ilhas formadas. A evolução desse filme para sistemas de multicamadas resulta na formação de morros [8]. Em acordo com a discussão e os casos anteriores, a densidade de ilhas resultante sobre o substrato diminui.

Em um experimento muito peculiar, Ferreira e colaboradores [1] observaram a formação de QDs seguindo o modo VW, durante a deposição de moléculas de CdTe sobre substrato de Si(111) por MBE. Para 0.6 ML de material depositado já pode ser observado o surgimento de estruturas 3d (figura 2.18). É verificado por análise de raios x que as ilhas de CdTe formadas não apresentam tensão elástica acumulada

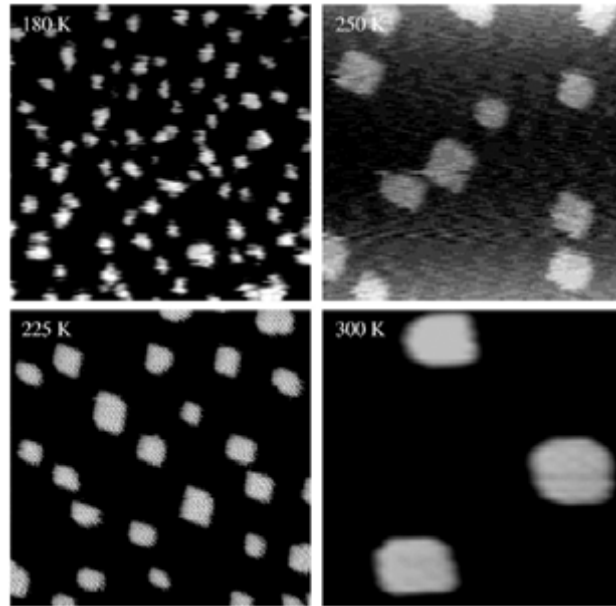


Figura 2.17: Imagens de STM ($25 \times 25 \text{ nm}^2$) de 0.1 ML Ag/Ag(100) depositado a uma taxa de 0.006 ML/s. Figura retirada da referência [73].

devido a diferença entre parâmetros de rede (que é de 19%) [74]. Além disso, diferentemente do caso de deposição de InAs sobre GaAs, a distribuição do tamanho das ilhas com a temperatura é decrescente enquanto que a densidade é crescente, como pode ser verificado na figura 2.19.

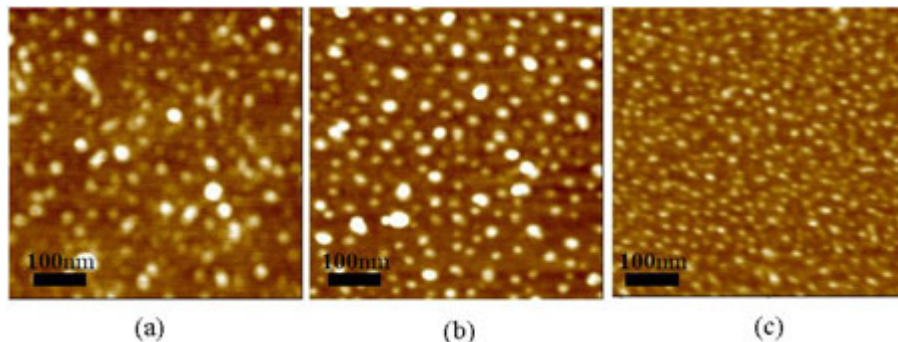


Figura 2.18: Imagens obtidas por AFM para pontos quânticos CdTe depositados sobre Si(111). $T = 200^\circ\text{C}$ (a esquerda); $T = 250^\circ\text{C}$ (ao centro); e $T = 300^\circ\text{C}$ (a direita). Figura retirada da referência [1].

Pode-se observar um comportamento inverso ao do caso dos QDs de InAs/GaAs. Modelos teóricos, levando em consideração tensão acumulada no sistema devido à diferença de parâmetro de rede, explicam bem o comportamento que leva ao modo de crescimento SK. No caso de CdTe/Si(111) a densidade de QDs cresce com a temperatura, enquanto o diâmetro médio diminui com a mesma. A figura 2.20 indica a distribuição de diâmetros das ilhas. A distribuição para temperaturas mais baixas é bimodal, indicando que existem dois tamanhos médios para pontos quânticos nesse sistema. Para temperaturas mais altas as distribuições possuem apenas um tamanho

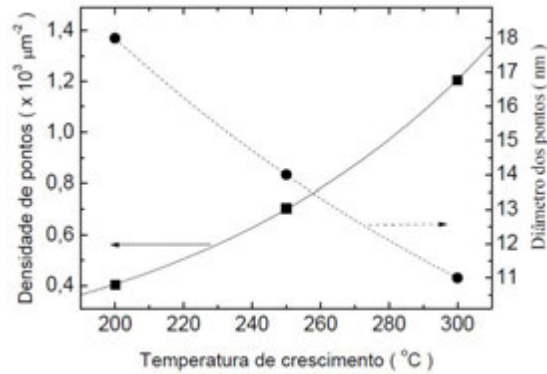


Figura 2.19: Diâmetro e densidade médios em função da temperatura para QDs de CdTe/Si(111). Figura retirada da referência [1].

médio e o pico é deslocado para esquerda, indicando que o tamanho médio das ilhas diminui com a temperatura, enquanto que o estreitamento da curva indica uma menor dispersão. As causas que levam a esse comportamento ainda não são conhecidas.

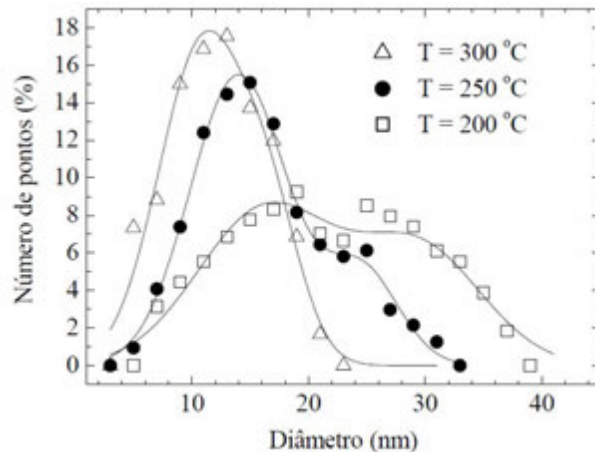


Figura 2.20: Distribuição de diâmetro de QDs de CdTe/Si(111). Figura retirada da referência [1].

Resultado de distribuição de ilhas semelhante foi encontrado por Lee e colaboradores [72]. Neste trabalho apresentam o resultado da deposição de CdTe sobre GaAs(100). Este crescimento segue o modo VW em que a densidade de ilhas cresce com a temperatura. Por outro lado o diâmetro médio dos QDs diminui, em acordo com o crescimento CdTe sobre Si(111). A diferença entre os parâmetros de rede do CdTe e o GaAs é de 14,6%, valor significativamente menor do que entre CdTe e Si.

Estes experimentos motivaram um modelo para formação de QDs que será apresentado como parte desta tese nos capítulos 4 e 5.

Capítulo 3

Caracterização morfológica de interfaces

Durante o crescimento de filmes por MBE, átomos chegam à superfície descorrelacionados no espaço e no tempo. A morfologia da superfície resultante é determinada pelas barreiras de ativação para diferentes movimentos dos átomos que difundem tanto nos terraços (e entre eles) como nas suas bordas [51]. Com a deposição, ocorre a evolução morfológica da superfície que passa a se correlacionar no tempo e no espaço. Dessa forma, resultam em interfaces com morfologias diversas que vão desde as desordenadas, auto-afins, às formas com padrões estruturais bem ordenados como morros, ondas e pontos quânticos. Por meio de variadas técnicas experimentais essas superfícies podem ser analisadas e, assim, se obter imagens correspondentes à morfologia e estrutura cristalográfica dos filmes obtidos. Algumas delas permitem a obtenção de imagens no espaço real com precisão da ordem de 1 Å. As mais comuns são a Microscopia de Força Atômica (*Atomic Force Microscopy - AFM*) e a Microscopia de Varredura por Tunelamento (*Scanning Tunneling Microscopy - STM*). Através de uma ponta sonda que é varrida ao longo de toda a amostra, as informações topográficas são adquiridas e uma imagem correspondente a superfície é construída pelo *software* que controla o microscópio. A partir desses dados, essas interfaces podem ser caracterizadas por ferramentas teóricas. O objetivo desse capítulo é apresentar essas ferramentas para a caracterização das superfícies obtidas nesse trabalho. Na seção seguinte apresentam-se conceitos de superfícies auto-afins, teoria de escalonamento dinâmico e função correlação altura-altura, as ferramentas que utilizaremos nesta tese.

3.1 Conceitos de Rugosidade e Teoria de Escalonamento

Devido às flutuações na deposição, processos de adsorção à interface e/ou processos particulares de difusão superficial, em determinadas condições experimentais morfologias de superfícies obtidas em um crescimento de cristal por MBE são auto-afins. De forma grosseira pode-se identificar uma superfície auto-afim como aquela com aspecto desordenada e sem um comprimento característico. Um perfil auto-afim típico é apresentado na figura 3.1 (esquerda). Trata-se de um gráfico da posição no tempo, $x(t)$, de uma partícula que desenvolve um movimento Browniano unidimensional também conhecido como caminhada aleatória, para 10^5 passos de tempo. Partindo da origem, um salto de tamanho unitário no eixo das posições é executado a cada passo no tempo. Em qualquer instante, a probabilidade de um passo à direita ou à esquerda é $1/2$. O passo seguinte é independente dos anteriores, por isso o sistema é dito decorrelacionado.

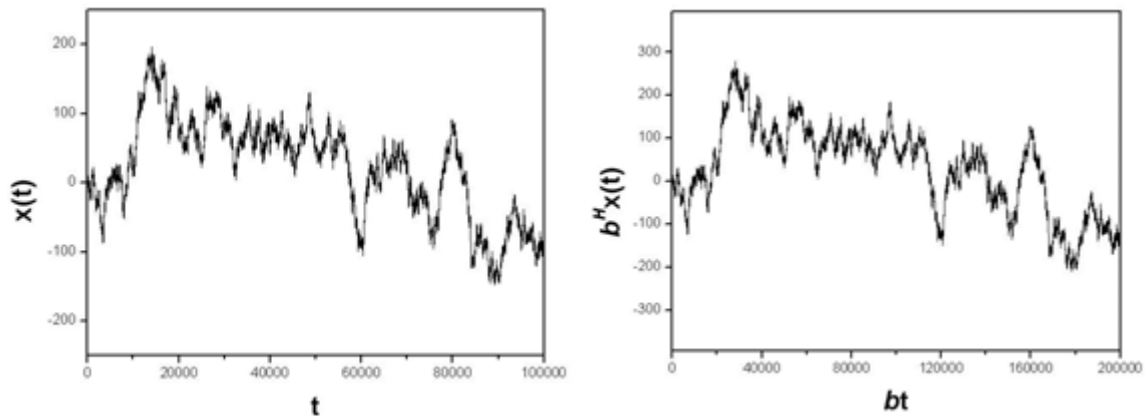


Figura 3.1: A esquerda: gráfico de posição no tempo de uma caminhada aleatória unidimensional para 10^5 passos de tempo. A direita: re-escala do perfil para $b = 2$. O valor de H é $1/2$.

Por conveniência, nos casos em que são observados esses perfis ou interfaces, utilizam-se conceitos de teoria de escalonamento para caracterizar sua morfologia, inclusive durante sua evolução.

Uma propriedade importante de superfícies auto-afins é que são estatisticamente invariantes sob transformações de escala em que os fatores de escala, na direção de crescimento e na direção normal a este são, em geral, diferentes. Quando consideramos o perfil de alturas da figura 3.1 a transformação de escala é do tipo

$$h(x) \rightarrow b^{-H} h(bx), \quad (3.1)$$

em que b é o fator de escala e H é o expoente de **Hurst**. Como um caso particular, se

$H = 1$, a superfície é denominada ‘auto-similar’. Isso significa que o fator de escala nas duas direções é o mesmo. Para o caso da caminhada aleatória, o expoente $H = 1/2$ [11]. Para $b = 2$ obtemos a re-escala da figura 3.1, mostrada na figura 3.1 (direita).

O fato de, para esse sistema, $H = 1/2$ não é ao acaso. Esse valor é esperado, pois o movimento é descorrelacionado. Se H for diferente de $1/2$ diz-se que o sistema possui memória de longo prazo. Se $H > 1/2$, diz-se ser persistente, ou seja, o passo seguinte tende a ser na mesma direção do anterior. Se $H < 1/2$, então se classifica o sistema como anti-persistente.

Em modelos de crescimento de superfícies obtemos perfis de alturas que evoluem no tempo. Portanto, tratam-se de flutuações de alturas que relacionam-se tanto no tempo quanto no espaço. Quando tais perfis são auto-afins, são re-escalados da seguinte forma

$$h(x, t) \rightarrow b^{-H} h(bx, b^z t), \quad (3.2)$$

em que x é a posição de um sítio, t é o tempo e z é denominado **expoente dinâmico**.

Para caracterização de superfícies, um conceito bastante usual é de **rugosidade** ou **largura de interface** global da interface w , que é definida pelo desvio padrão das alturas:

$$w(L, t) = \langle [h(x, t) - \bar{h}(t)]^2 \rangle^{1/2} \quad (3.3)$$

em que a barra superior denota uma média sobre todas as posições x de uma interface de comprimento L . Portanto, a altura média do perfil em um instante de tempo é $\bar{h}(t) = \frac{1}{L} \int_0^L h(x, t) dx$, e os *brackets* denotam uma média sobre diferentes amostras em experimentos ou simulações.

De maneira geral a rugosidade, para tempos de deposição relativamente curtos ($\Delta t \ll t \ll t_{sat}$ definido a seguir), cresce com o tempo obedecendo à seguinte lei de potência

$$w(t) \sim t^\beta, \quad (3.4)$$

em que β é denominado **expoente de crescimento**. Para tempos longos, em geral, observa-se um regime de saturação da rugosidade. Este valor estacionário da rugosidade (w_{sat}) é função do tamanho da rede L e obedece a seguinte lei

$$w_{sat}(L) \sim L^\alpha, \quad (3.5)$$

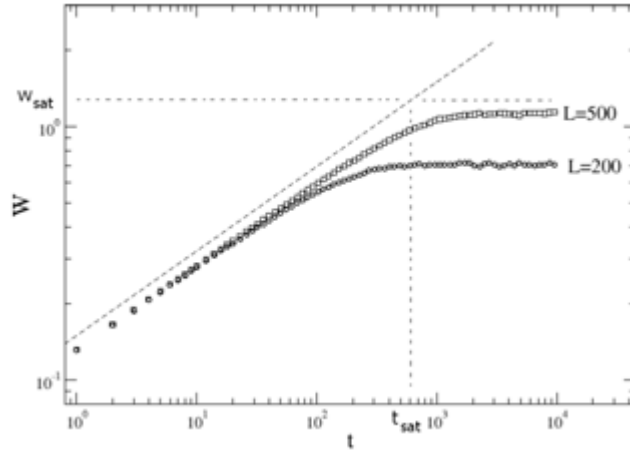


Figura 3.2: Curvas típicas da evolução de w com o tempo de deposição gerada pelo modelo RSOS (apresentado no capítulo seguinte) para $1 + 1$ d e dois diferentes comprimentos de rede L . Este modelo apresenta correlação lateral, por isso ocorre a saturação de w em um valor w_{sat} em um tempo t_{sat} . Figura adaptada da referência [75].

em que α é denominado **expoente de rugosidade global**. Uma curva típica de evolução de w é apresentada na figura 3.2

Esse comportamento de saturação ocorre quando a taxa de crescimento de um sítio depende do estado de seus vizinhos. No início da deposição existem poucas partículas sobre o substrato de forma que uma não interage com a outra, pois o sistema é muito diluído. À medida que a deposição avança, surgem correlações entre sítios. Podemos definir um comprimento característico denominado **comprimento de correlação lateral** (ξ), que define a distância de influência das alturas de sítios vizinhos em relação a um sítio-referência. O comprimento de correlação ξ aumenta com o tempo de deposição e quando atinge o tamanho do sistema, w atinge seu valor estacionário (w_{sat}). Quanto maior o tamanho do sistema, maiores são o tempo de saturação (t_{sat}) e o valor de w_{sat} .

Por hipótese, ξ segue uma lei de potência com o tempo

$$\xi \sim t^{1/z}. \quad (3.6)$$

Seguindo o mesmo raciocínio, assumimos que em $\xi(t_{sat}) \sim L$ e encontramos

$$t_{sat} \sim L^z. \quad (3.7)$$

Portanto, podemos escrever uma equação de escala para superfícies auto-afins

$$\frac{w(L, t)}{w_{sat}(L)} = f\left(\frac{t}{t_{sat}}\right), \quad (3.8)$$

donde obtemos a relação de escala de Family e Vicsek [11]:

$$w(L, t) = L^\alpha f\left(\frac{t}{L^z}\right). \quad (3.9)$$

A partir desta relação obtemos uma conexão entre os expoentes α , β e z . Na figura (3.2), se aproximarmos do ponto de *crossover* $(t_{sat}, w(t_{sat}))$ da esquerda, encontramos, de acordo com a equação (3.4), que $w(t_{sat}) \sim t_{sat}^\beta$. Contudo, se aproximando do mesmo ponto pela direita, temos, da equação (3.5), $w(t_{sat}) \sim L^\alpha$. Das duas relações chegamos a $t_{sat}^\beta \sim L^\alpha$ que, de acordo com a equação (3.7) chegamos a

$$z = \frac{\alpha}{\beta}. \quad (3.10)$$

Essa relação entre os três expoentes é válida para qualquer processo de crescimento que obedece a relação de escala (3.9).

Obter esse conjunto de expoentes significa classificar o sistema no que se denomina **classe de universalidade** e, a partir destes, identificar fatores dominantes e mecanismos essenciais existentes no sistema observado.

Na hipótese de escala de Family-Vicsek a auto-afinidade das interfaces impõe que as propriedades estatísticas do sistema não devem mudar quando analisadas em diferentes escalas, ou seja, analisar o sistema em grandes escalas de observação ($\ell \sim L$) ou pequenas escalas ($\ell \ll L$) deveria ser equivalente do ponto de vista estatístico. Porém, em vários modelos teóricos [76] e experimentos [77] os resultados observados não concordam com esta hipótese. Para esclarecer essas idéias, são necessárias medidas globais e locais da interface. Por exemplo, a espessura global definida na equação 3.3 mede as flutuações globais da interface através da dispersão da superfície em torno do valor médio. De forma semelhante, podemos medir as flutuações locais

$$w(\ell, t) = \langle \langle (h(x, t) - \langle h(t) \rangle_\ell)^2 \rangle_\ell \rangle^{1/2}, \quad (3.11)$$

em que $\langle \dots \rangle_\ell$ denota uma média em x sobre um intervalo de tamanho ℓ .

Uma teoria genérica de escalonamento dinâmico (TGED) inclui flutuações locais na interface. A TGED sugere que $w(\ell, t)^2 = \ell^{2\alpha} \Phi(\ell/t^{1/z})$. A função de escala Φ se comporta da seguinte maneira

$$\Phi(x) \sim \begin{cases} x^{-2(\alpha-\alpha_{loc})} & \text{se } x \ll 1 \\ x^{-2\alpha} & \text{se } x \gg 1 \end{cases}. \quad (3.12)$$

em que α_{loc} é o expoente da rugosidade local ¹ e determina o escalonamento localmente. O espectro de potência, definido como $S(k, t) = \langle \hat{h}(\vec{k}, t) \hat{h}(-\vec{k}, t) \rangle$ com \hat{h} sendo a transformada de Fourier da superfície, é escalonado como $S(k, t) = k^{-(2\alpha+d)} \Psi(k/t^{1/z})$, em que a função de escala Ψ é

$$\Psi(x) \sim \begin{cases} x^{2\alpha-d} & \text{se } x \ll 1 \\ x^{2(\alpha-\alpha_s)} & \text{se } x \gg 1 \end{cases}. \quad (3.13)$$

Nessa função de escala, d é a dimensão topológica da superfície e α_s é o expoente da rugosidade espectral. Essa proposta de escalonamento genérico foi observada em uma grande quantidade de modelos e experimentos como pode ser visto na referência [78]. Essa proposta de escalonamento implica em uma restrição entre os expoentes que depende especialmente do expoente da rugosidade espectral [79]. Sem entrar em detalhes, foi mostrado que se $\alpha_s < 1$ a superfície é auto-afim se os expoentes da rugosidade espectral e local forem iguais, $\alpha_s = \alpha_{loc}$. Se $\alpha_s > 1$ a superfície é localmente lisa com $\alpha_{loc} = 1$. Cada caso continua sendo classificado em duas subclasses. Para $\alpha_s < 1$, se $\alpha_s = \alpha$ temos um escalonamento regular de Family-Vicsek, caso contrário o sistema tem escalonamento intrinsecamente anômalo. Para $\alpha_s > 1$, temos escala de super-rugosidade se $\alpha_s = \alpha$ e escala de crescimento facetado caso contrário.

3.2 Caracterização de crescimentos específicos em MBE

Em uma primeira classificação, que por sinal é imprecisa e limitada, a evolução morfológica de uma superfície pode se apresentar basicamente de três maneiras: (i) crescimento camada por camada, (ii) crescimento de **Poisson** e (iii) crescimento quase camada por camada. Na figura 3.3 são apresentadas curvas características de $w(t)$ para esses três casos. Para superfícies com arranjo regular de morros, além da análise da evolução da rugosidade média no tempo, discutimos também relações entre os ex-

¹O expoente α_{loc} é o expoente de *Hurst*, H , definido nessa seção, e pode ser relacionado com aspectos geométricos de uma interface da seguinte forma: $d_f = d_e - \alpha_{loc}$, em que d_f é a dimensão fractal da superfície, e d_e é a menor dimensão euclidiana em que pode-se descrever a interface [11]. Para o caso de filmes crescidos por MBE, $d_e = 3$ e $2 \leq d_f \leq 3$, portanto $0 \leq \alpha_{loc} \leq 1$. Quanto maior é o valor de α_{loc} , mais lisa é uma superfície.

poentes críticos vistos. Na seção 3.2.1 definimos a função correlação altura-altura, comprimento característico e suas aplicações para morfologia de morros e nucleação de ilhas. Seguindo o raciocínio de Evans *et al.* [8], temos a seguinte classificação do regime dinâmico de evolução da rugosidade:

(i) **Crescimento camada por camada:** Se a quantidade de material depositada é $C = k + \delta C$, em que k é um número inteiro, e $0 < \delta C \leq 1$, então $w^2 = \delta C(1 - \delta C)$. Para $k = 0$, esta análise se aplica para o crescimento de submonocamadas mencionado na seção anterior. Uma curva típica é representada na figura 3.3 (esquerda). Esse modo de crescimento (FM) sempre exibe uma oscilação de w no tempo, conforme a figura 3.3 (parte esquerda inferior).

(ii) **Crescimento de Poisson:** Esse tipo de crescimento é totalmente descorrelacionado de forma que a superfície é totalmente aleatória (veja o modelo de Deposição Aleatória descrito em detalhes no capítulo seguinte) em que partículas em movimento vertical descendente, provenientes da fonte, são adsorvidas sempre no topo das colunas de átomos de cada sítio e, que não podem difundir entre camadas, tem-se $w^2 \sim C$ ou $w \sim C^{1/2}$. Uma curva típica é representada na figura 3.3 (parte direita inferior).

Este crescimento é tradicionalmente associado àqueles com deposição à baixas temperaturas e difusão térmica muito limitada. No modelo descrito, isto significa que átomos depositados são congelados irreversivelmente na topo da coluna do sítio o recebe. Assim, cada coluna de átomos cresce de maneira independente. Esse modelo de deposição é, obviamente, trivial e não representa, nem de perto, uma situação geral para o crescimento de MBE.

(iii) **Crescimento quase-camada por camada:** evolução lenta da rugosidade, w se apresenta com oscilações iniciais em torno de uma curva-média crescente no tempo. A figura 3.3 (centro) apresenta uma curva típica desse crescimento. Para sistemas em que surgem morros, em geral, os primeiros estágios do crescimento apresentam esse comportamento como confirmaremos em nosso modelo apresentado nos capítulos 4 e 5.

3.2.1 Função correlação altura-altura

Uma quantidade básica para a caracterização da morfologia de superfícies e sua dinâmica é a função correlação altura-altura definida como [80]

$$H(r) = \langle h(x+r)h(x) \rangle_x. \quad (3.14)$$

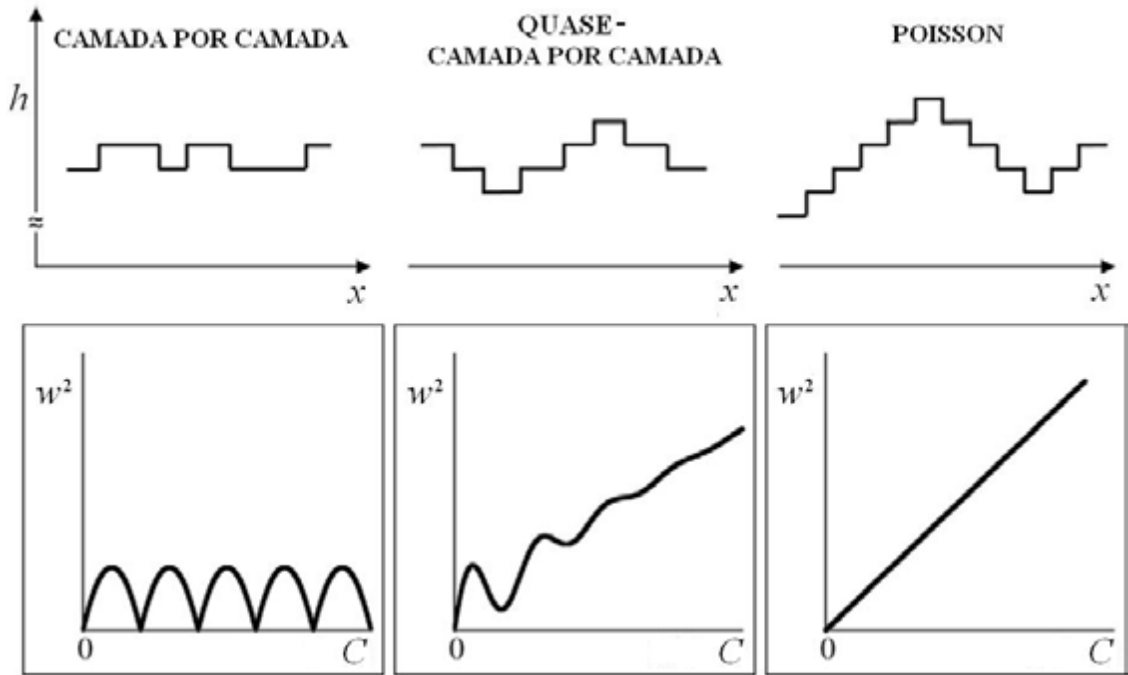


Figura 3.3: Perfis esquemáticos de diferentes formas de crescimento para sistemas de multicamadas (parte superior) e, respectivos comportamentos de w^2 com a deposição (parte inferior). Figura adaptada da referência [8].

em que h é medido em relação a altura média da superfície e $\langle \dots \rangle_x$ representa a média sobre a superfície. A rugosidade $w = \sqrt{H(0)}$ e o primeiro zero de $H(r)$, denotado por ξ , é conhecido como comprimento característico da superfície definido na seção 3.1.

A seguir apresenta-se o comportamento da função $H(r)$ em diferentes tipos de morfologias discutidas, que serão divididas em duas classes: (i) muitas camadas depositadas e (ii) poucas camadas. O objetivo é apresentar os comportamentos típicos de $H(r)$ de forma qualitativa para fácil identificação visual.

(i) **Crescimento em muitas camadas** - São apresentadas tanto as superfícies auto-afins como as superfícies com morfologia de arranjo de morros. Para esses casos a função $H(r)$ prevê comportamentos bastante distintos: superfícies auto-afins exibem comportamento de $H(r)$ monotonicamente decrescente com r , como ilustrado na figura 3.4 (esquerda). Já para o caso de morfologia de morros obtemos o mesmo decaimento de $H(r)$, porém com comportamento oscilatório em torno de $H(r) = 0$ para $H(r) > \xi$, em que ξ é conhecido como escala de comprimento na superfície [51]. Aqui, ξ é proporcional à separação das estruturas exibidas (os morros para sistemas multicamadas ou, QDs para submonocamadas ou pouquíssimas camadas). A figura 3.4 (direita) ilustra os comportamentos para esses casos.

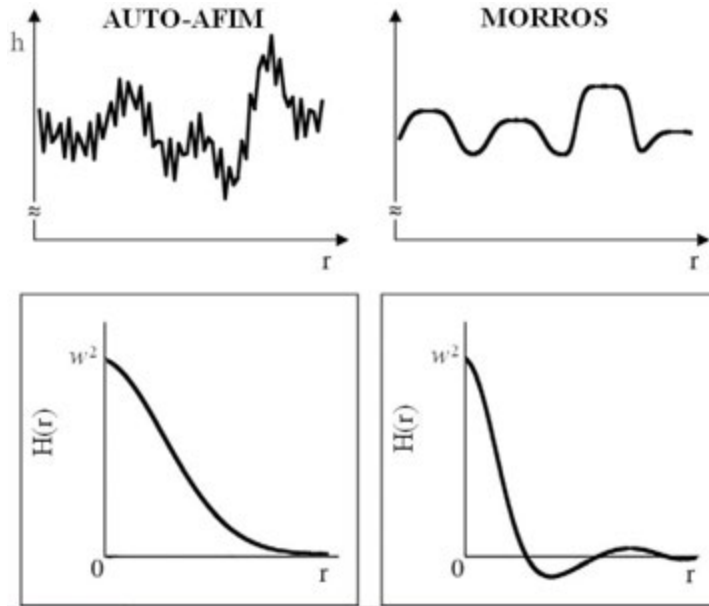


Figura 3.4: Comportamento da função correlação para (esquerda) superfície auto-afim e, (direita) morfologia de morros. Figura adaptada da referência [8].

(ii) **Crescimento em poucas camadas** - São discutidos tanto o crescimento de pontos quânticos, quanto o crescimento camada por camada (FM) em seus instantes iniciais. Como dito, para o crescimento FM, durante a formação das monocamadas, ilhas bidimensionais surgem, crescem e se aglutinam com a deposição. Após depositada a primeira camada completa, a superfície torna-se novamente ‘lisa’, e o todo o processo de nucleação é recomeçado.

O comportamento de $H(r)$ para o caso de de ilhas (2d ou 3d) é semelhante ao de morros, diferindo apenas numa menor amplitude de oscilação de $H(r)$ em torno de zero. Esta característica é mais evidente para ilhas 2d, aumentando sua amplitude em sistemas que exibem arranjo regular de ilhas 3d. Da função $H(r)$ pode-se obter a largura média das ilhas, L_m (ξ) (da mesma maneira que para morros), distância média entre as ilhas L_{med} (ou ℓ_D) e comprimento de difusão de adátomos. Desde que não haja coalescência, o comprimento linear entre os dois primeiros zeros de $H(r)$ em monocamadas é L_{med} .

Como uma observação final, no que tange ao assunto de escalas para o caso de formação de morros vale a relação $\langle h^2 \rangle \sim w^2 \sim t^{2\beta}$. Tipicamente a dimensão lateral característica de morros cresce no tempo $L_m \sim t^\zeta$ em que $\zeta = 1/z$ para $L_m \sim \xi$. Este comportamento corresponde ao *coarsening* de morros [7]. A inclinação média típica da lateral dos morros é dada por $S \sim w/L_m \sim t^{\beta-\zeta}$. Em geral existe um regime inicial de acentuação dos morros (em que o expoente efetivo satisfaz $\beta > \zeta$), seguido de em regime assintótico de seleção de inclinação (em que $\beta = \zeta$) [61, 81, 82].

Capítulo 4

Modelos para crescimento de filmes finos

Estudos teóricos e simulações incluem uma grande variedade de modelos para descrever crescimentos de filmes finos por MBE. Do ponto de vista de simulações, os principais métodos podem ser divididos em duas classes: (1) **Dinâmica Molecular (DM)**, em que a evolução das trajetórias de todas as partículas são encontradas por meio das equações de movimento descritas pelas leis de Newton. Em geral, modelos em DM exigem grande tempo computacional, o que impõe várias limitações para o estudo de MBE. (2) **Monte Carlo Cinético**, ferramenta bastante útil em Física Estatística para a descrição de fenômenos de natureza aleatória. São caracterizadas por possuírem estocacidade e compreendem modelagens **discreta**; representada por modelos atomísticos conhecidos como gás-rede. Outra forma muito explorada é a modelagem por meio equações diferenciais estocásticas. Há ainda modelos híbridos, nos quais são conjugadas técnicas de modelos discretos e contínuos [8]. Ainda, estudos em MBE por termodinâmica são desenvolvidos e ocupam uma posição importante na elucidação nos processos para a formação de cristais, apesar muitas vezes se tratarem de crescimentos que ocorrem longe do equilíbrio termodinâmico.

Este capítulo restringe-se a apresentação e descrição de modelos de Monte Carlo cinético discretos e equações diferenciais estocásticas contínuas. Na descrição discreta são abordados alguns modelos divididos em dois grupos: **irreversíveis** e **reversíveis**. Os modelos irreversíveis, também conhecidos por modelos de mobilidade limitada, são bastante simples, embora pouco realísticos do ponto vista experimental. São úteis para indentificação dos principais processos cinéticos relacionados a crescimento de superfícies. Os modelos reversíveis, também denominados **modelos com difusão por ativação térmica**, se apresentam como modelos mais próximos da realidade e possuem foco principal nos processos da difusão superficial. Na descrição contínua,

apresenta-se uma breve discussão sobre equações diferenciais estocásticas. O objetivo nesta última parte é relacionar, de forma qualitativa, termos dessas equações com alguns dos processos cinéticos encontrados nos modelos discretos.

4.1 Modelos Irreversíveis

Os modelos denominados Modelos Cinéticos Discretos Irreversíveis (MCDI) ou de mobilidade limitada, são caracterizados por não permitirem uma mobilidade contínua das partículas depositadas no substrato. Nesses modelos mesmo que seja permitido o processo da difusão superficial, ocorre apenas um número limitado de vezes, imediatamente após a deposição.

Nessa seção apresentam-se de forma sucinta os modelos: deposição aleatória (DA) [11], DA com relaxação de superfície [11], sólido sobre sólido restrito (RSOS) [11], Wolf-Villain (WV) [83] e Das Sarma-Tamborenea (DT) [84]. O objetivo é identificar os mecanismos físicos essenciais responsáveis pela determinação da dinâmica morfológica dessas interfaces.

4.1.1 Modelo de deposição aleatória (DA)

O modelo de deposição aleatória, apesar de simples, fornece base para a compreensão de outros mais complexos. No modelo de DA um sítio da rede é escolhido aleatoriamente e neste é adicionada uma unidade em sua altura. A partícula depositada sempre repousará sobre outra partícula. Isso define a restrição denominada sólido sobre sólido (SOS do inglês *solid on solid*). Como consequência, a restrição SOS não permite espaços vazios numa coluna de partículas. Como não existe dependência de altura entre vizinhos, esse sistema não possui correlação, logo, nunca alcança o regime da saturação da rugosidade e, conseqüentemente, não se pode definir o expoente α . Neste modelo, o expoente $\beta = \frac{1}{2}$ é conhecido exatamente [11]. A figura 4.1 (a) representa uma superfície gerada por esse modelo.

4.1.2 Modelo de deposição aleatória com relaxação

No modelo uma partícula depositada num sítio i escolhido ao acaso pode ser deslocada, até uma distância finita (s), a outro sítio que possua a menor altura. O modelo foi proposto por Family [86] como a primeira maneira de se introduzir relaxação superficial em modelos com restrição SOS. Na Figura 4.1 (b) é mostrado um perfil unidimensional gerado por essa regra. Pode-se observar que essa superfície é mais suave do que àquela do modelo DA sem relaxação.

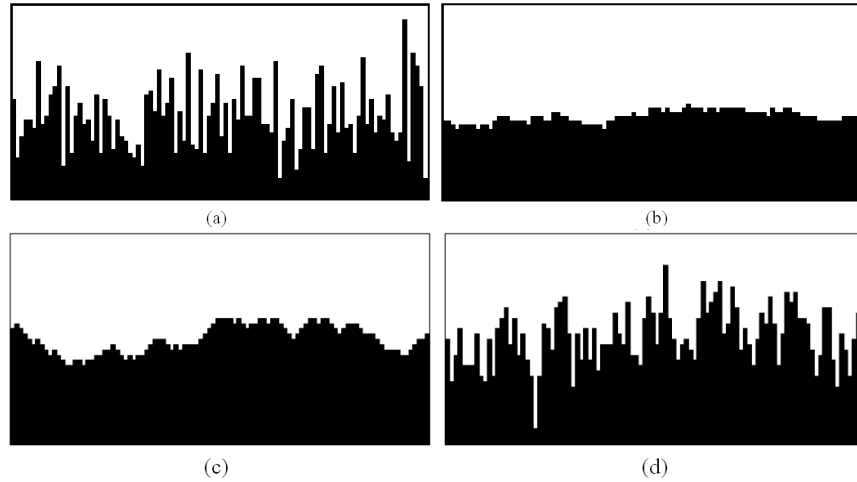


Figura 4.1: Perfis de alturas gerados para diferentes modelos usando substrato de tamanho $L = 100$, com 50 monocamadas depositadas. Em (a) mostramos um perfil para deposição aleatória (com 200 ML) e em (b) para deposição aleatória com relaxação. Na parte inferior mostramos os resultados para o modelo RSOS com restrição da deposição para (c) $\delta h = 1$ e (d) $\delta h = 10$. Figuras retiradas da referência [85].

Devido a relaxação a taxa de crescimento de um sítio depende das alturas de seus vizinhos. Por esse motivo esse modelo apresenta correlação lateral e, portanto, espera-se a saturação da rugosidade. Desta forma os expoentes α e z podem ser obtidos, além de β , obedecendo à lei de escala de Family-Vicsek. Os valores dos expoentes encontrados exatamente: $\beta = 1/4$, $\alpha = 1/2$ e $z = 2$ em $1 + 1$ d, e $\beta = \alpha = 0$ (dependência logarítmica) e $z = 2$ em $2 + 1$ d, os quais caracterizam a classe de universalidade denominada Edward-Wilkinson (EW) discutida na seção 4.3. Esta classe de universalidade caracteriza sistemas cujo fenômeno físico dominante é o de diminuição de tensão superficial. Este assunto será discutido mais adiante.

4.1.3 Modelo sólido sobre sólido com restrição (RSOS)

Este modelo, também é conhecido como deposição aleatória com recusa de partículas, foi proposto por Kim e Kosterlitz (KK) [87]. As regras são semelhantes a do modelo de deposição aleatória, porém só é permitida a deposição da partícula, caso a diferença de altura entre o sítio sorteado e seus vizinhos não ultrapassar um valor δh . Para valores grandes de δh esse modelo possui um *crossover* entre os regimes de escala de deposição aleatória e outro com $\beta \approx 1/3$, $\alpha \approx 1/2$ e $z \approx 3/2$ em $1 + 1$ dimensões, caracterizando a classe de universalidade denominada Kadar-Parisi-Zhang (KPZ) [11]. O regime de escala de deposição aleatória cresce com o aumento de δh [88]. A figura 4.1 ilustra dois perfis de alturas para dois valores de δh . Observe que o perfil para $\delta h = 10$ é muito semelhante ao DA devido ao tempo curto de deposição. Em $2 + 1$ dimensões os expoentes encontrados são $\beta \approx 0.24$, $\alpha \approx 0.40$ e $z \approx 1.67$. Para tempos longos, as

correlações vão aparecer e a morfologia não será aleatória.

4.1.4 Deposição aleatória com difusão limitada

Com o objetivo de compreender melhor o efeito de difusão superficial das partículas sobre o substrato, apresentamos dois modelos minimalistas de MBE com pequenas diferenças entre si. Tanto no modelo de Wolf e Villain (WV) como no modelo de Das Sarma e Tamborenea (DT), as partículas podem difundir para um de seus primeiros vizinhos desde que seja energeticamente favorável. Em ambos só ocorre difusão no momento da deposição, por esse motivo ainda podem ser classificados como sistemas irreversíveis. No modelo WV [83], a partícula é depositada num sítio aleatoriamente escolhido e difunde imediatamente após para o primeiro vizinho que maximiza a energia de ligação, ou seja, para o local onde há o maior número de ligações. No modelo DT [84], a partícula difunde para qualquer um de seus primeiros sítios vizinhos (escolhido aleatoriamente) desde que este tenha um maior número de ligações do que o sítio onde a partícula foi depositada inicialmente. Nos dois casos os perfis obtidos possuem vales e degraus. Em uma dimensão, para tempos relativamente curtos, os dois modelos possuem $\beta = 3/8$, pertencendo à classe de universalidade denominada Mullins – Herring (discutida na seção 4.3). Assintoticamente os dois evoluem para classes de universalidades diferentes. O modelo WV passa a ter $\beta = 1/4$ (classe EW) e o modelo DT, $\beta = 1/3$ (classe VLDS – discutida na seção 4.3). Na figura 4.1 apresentamos perfis obtidos pelos modelos de WV e DT.

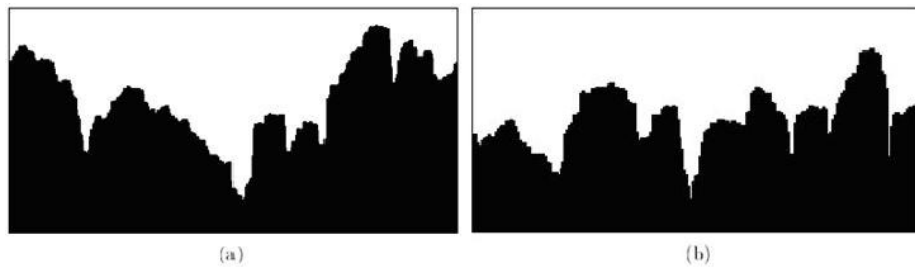


Figura 4.2: Perfis de alturas obtidos pelos modelos de (a) WV e (b) DT. Figuras retiradas da referência [85].

Os modelos discutidos até aqui, por mais que contemplem difusão, a apresentam de forma muito artificial. Num sistema real as partículas podem difundir a todo instante sobre a superfície devido à temperatura que o conjunto é mantido. Modelos mais sofisticados, incluindo difusão por ativação térmica, podem ser construídos para uma maior aproximação com a realidade. Alguns desses modelos são apresentados na próxima seção (4.2).

4.2 Modelos reversíveis

Conforme discutido na seção 4.1, os modelos irreversíveis podem ser considerados bastante artificiais e não atendem a descrição completa da maioria dos resultados obtidos em experimentos. Por exemplo, em um sistema real a difusão superficial é um processo que depende da temperatura de crescimento. Quanto mais alta, mais facilmente um adátomo supera a barreira de ativação para difusão. Dessa forma, para o entendimento mais detalhado dos fenômenos ocorridos em sistemas de MBE, naturalmente surgem modelos mais realísticos conhecidos como **modelos reversíveis** (MR), nos quais são incluídos os processos da difusão ativada por temperatura. Em MRs uma partícula pode se desprender de uma posição inicial e migrar na superfície por ação de energia térmica. Além disso, pode-se adicionar nesses modelos elementos ainda mais realísticos como valores empíricos da energia de ligação entre moléculas e átomos envolvidos no sistema. Dessa forma pode-se fazer distinção entre sistemas homo e heteroepitaxiais, entre outras vantagens. Por exemplo, as barreiras de ES em quinas e bordas de degraus podem ser incorporadas de forma natural.

Nas próximas seções apresentamos alguns modelos, fazendo distinção entre aqueles formulados para crescimento de ilhas, e posteriormente para o caso de formação de morros.

4.2.1 Alguns conceitos básicos utilizados na construções de modelos reversíveis

Apresentamos aqui ingredientes básicos e bastante usuais em modelos atomísticos convencionais conhecidos como “gás de rede”. Iniciamos com os casos de sistemas homoepitaxiais com difusão isotrópica, em que a reconstrução das superfícies dos substratos é desconsiderada. A figura 4.3 ilustra alguns processos que ocorrem durante o crescimento de um filme numa rede quadrada.

Os átomos originados da fonte são depositados a uma taxa F sobre uma rede regular de sítios adsorventes. Essa rede pode imitar as características de um sistema real em que se leva em consideração a orientação cristalográfica do substrato. Como exemplo, para a geometria cúbica de face centrada (fcc), a orientação (100) cria uma rede com forma quadrada; e para (111), triangular. Após a deposição, devido a agitação térmica da rede, os átomos depositados passeiam sobre o plano do substrato por meio de pequenos saltos, a uma taxa que segue uma lei de Arrhenius (conforme a seção 2.1: $D = \nu \exp(-E_D/k_B T)$ sempre para um dos sítios primeiros vizinhos vazios). A nucleação de ilhas bidimensionais (2d) ocorre pelo encontro de átomos que difundem num terraço, e o crescimento dessas ilhas 2d ocorre pela agregação de novos adátomos

que difundem no mesmo terraço.

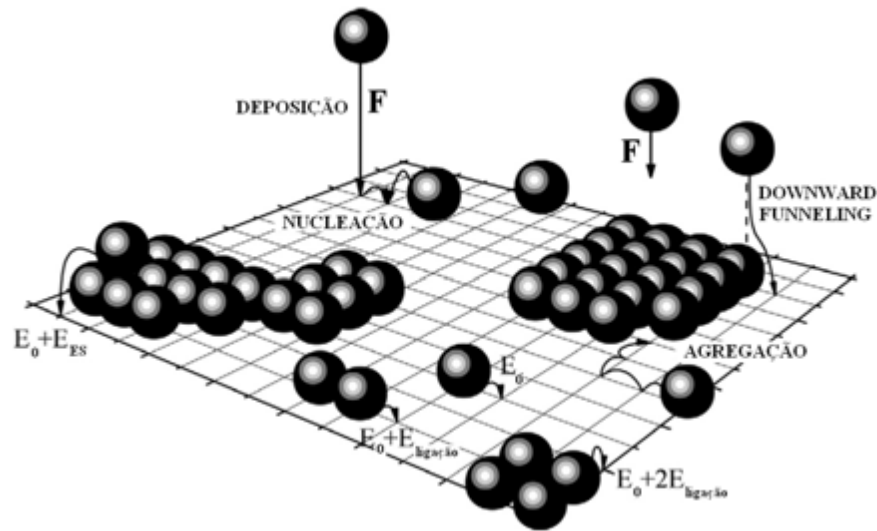


Figura 4.3: Alguns processos que ocorrem durante o crescimento de um filme em uma rede quadrada. Figura adaptada da referência [8]

Se a fonte produtora do feixe possui temperatura muito alta, os átomos emergem dela com energia cinética elevada e, ao encontrarem o substrato, podem sofrer alguns processos transientes de difusão. A figura 4.4 ilustra alguns desses processos. Esses adátomos são conhecidos como adátomos quentes. Ao ser depositado diretamente na superfície do filme um adátomo quente pode ter seu comprimento de difusão momentaneamente maior. Esse efeito é denominado **mobilidade transiente** (ver figura 4.4 à esquerda). Assim, se for depositado em um sítio com pequeno número de coordenações, migra imediatamente para um outro próximo que maximize esse número. Para uma rede cristalina que não possui átomos empilhados exatamente uns sobre os outros (figura 4.4 ao centro), se o local de deposição for o topo de uma ilha, um átomo quente pode migrar para posições mais próximas ao substrato. Isso gera um deslocamento descendente dos átomos depositados e o efeito é chamado **downward funneling** (figura 4.4 ao centro). Caso a ligação entre os átomos da superfície seja relativamente fraca, pode ocorrer o efeito de **knockout** (figura 4.4 à direita), em que um átomo diretamente da fonte desloca lateralmente uma outra partícula constituinte do agregado na superfície para que ocupe sua posição na rede. Esse processo é ilustrado na figura 4.4 a direita.

Para uma especificação detalhada dos modelos reversíveis ainda são necessárias três características adicionais:

(i) Dinâmica de agregados de átomos metaestáveis, para os quais o parâmetro mais importante aqui é a energia de ligação nos agregados com valor crítico igual a i átomos.

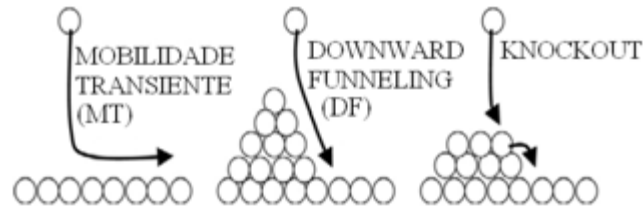


Figura 4.4: Alguns processos superficiais ocorridos por adátomos quentes durante o crescimento de um filme por MBE. Figura adaptada da referência [8].

(ii) Difusão periférica de átomos que foram incorporados a agregados estáveis, que usualmente controla o formato das ilhas que crescem. Aqui, assume-se que uma difusão periférica fácil leva à formas compactas de ilhas individuais e isoladas.

(iii) Dinâmica de átomos depositados sobre as ilhas. Para crescimento de ilhas 2d, átomos descem para a borda das ilhas sem resistência adicional devido a existência de barreiras em degraus tais como as barreiras de ES. Como discutido, essas barreiras são elementos que levam à formação de estruturas 3d: ilhas em sistemas em submonocamada ou poucas camadas, e morros para sistemas em multicamadas.

4.2.2 Modelagem atomística para sistemas de submonocamada

Modelos atomísticos de gás de rede simplificados normalmente incorporam uma regra simples de estrutura de ilha, e impoem um tamanho crítico. O comportamento de crescimento das ilhas pode ser precisamente determinado por simulação de Monte Carlo cinético.

Descrevemos primeiramente algumas regras de estrutura de ilhas que foram usadas em um modelo de crescimento simplificado, focando o caso mais simples de formação de ilhas irreversíveis a partir de dímeros ($i = 1$).

(i) **Sequência estipulada para crescimento de ilha: relaxação instantânea para formato compacto** [8] - Este modelo foi criado para imitar o crescimento homoepitaxial de metais (100) em que ilhas individuais normalmente possuem formas aproximadamente quadradas. Essa característica é uma consequência da relaxação rápida na forma, devido a difusão eficiente nas bordas dessas ilhas. Nesses modelos, é definida uma sequência de crescimento universal de sítios em torno do centro da ilha, ou do sítio em torno do qual houve a nucleação de cada uma delas. A sequência é escolhida para propagar o crescimento da forma desejada como ilustrado na figura 4.5. Nessas simulações, cada ilha é identificada por um rótulo definido quando esta surge, e sempre que um átomo chega a um dos sítios adjacentes a essa ilha formada, checa

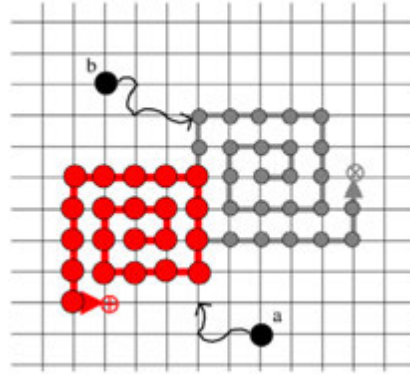


Figura 4.5: Sequência de crescimento no modelo de ilha quadrada [8]. Um adátomo que chega à borda de uma ilha (local indicado pela seta) se move imediatamente a um sítio específico de forma a seguir a sequência de crescimento em espiral (as partículas a e b passam a ter as configurações indicadas por \oplus e \otimes , respectivamente).

o rótulo da ilha e imediatamente se move para um sítio próximo vazio de modo que a sequência de crescimento da ilha seja respeitada. O mesmo se aplica para átomos que estão sobre uma ilha. Durante a coalescência de ilhas em crescimento, segundo a regra descrita acima, essas ilhas continuariam a crescer como quadrados superpostos (figura 4.5). Esse modelo reproduz de forma artificial as observações experimentais. Outros modelos que estudaremos a seguir são mais realísticos.

(ii) **Transporte instantâneo próximo a quinas** [8, 89, 90]. O modelo descrito anteriormente é capaz de produzir, embora artificialmente, um tratamento adequado para homoepitaxia em metais (100) no regime de submonocamada, porém para os casos em que ocorre coalescência fica a desejar. Para rede quadrada, uma regra simples pode ser implementada, sem gerar a adição de mais um parâmetro, de forma que um átomo que chega a uma ilha é movido imediatamente a uma quina com dupla ligação. Assim, naturalmente, à medida que são formadas as quinas, os átomos que difundem sobre o substrato ou sobre uma ilha vão preenchendo esses espaços em suas bordas. Então, ao invés de se ter ilhas com bordas irregulares (dentadas) tem-se ilhas com formas quadradas, compactas e com bordas bem definidas. Embora essa regra seja justificada pela grande afinidade das quinas devido ao elevado número de ligações, também a consideramos artificial. Em nossa modelagem, descrita no capítulo 5, evitamos qualquer tipo de hipótese que não tenha uma clara correspondência experimental.

Para qualquer um desses modelos, caso não haja relaxação da forma das ilhas, e as partículas que chegam a uma borda sejam agregadas de forma irreversível ao local de primeiro contato com a ilha, as nucleações geram ilhas com formato bastante ramificado. Diferentemente dos dois últimos modelos descritos, neste caso as ilhas não são compactas e não possuem forma regular.

Em modelos genéricos não existe um tamanho crítico estipulado e, tanto a estrutura da ilha como a reversibilidade são determinadas pela especificação de simples regras locais para a difusão do adátomo. Esse tipo de modelagem é muito mais natural e será a abordagem que usaremos nessa tese. Listamos a seguir dois modelos interessantes nesta classe.

(i) **Modelo com quebra de ligação restrita:** esta aproximação estipula restrições simples com relação a quebra de ligação [91]. Por exemplo, pode-se especificar que átomos com M ou mais vizinhos não podem se desprender de uma ilha. Então se $M = 1$ sempre corresponde à formação irreversível de ilhas de tamanho crítico, $i = 1$ (lembre que o tamanho da ilha é $i + 1$). Contudo, se $M > 1$ não corresponde precisamente a um tamanho específico $i > 1$. Para $M = 2$, em uma rede triangular, o menor *cluster* estável é um pequeno triângulo, então este caso assemelha-se ao tamanho crítico $i = 2$. A figura 4.6 ilustra essa e outras situações. Contudo, configurações planas de agregados pequenos e grandes (com várias outras configurações) são instáveis estritamente para tamanho crítico diferente de dois. Para $M = 3$ em uma rede triangular, o menor cluster estável é um aglomerado de sete átomos ($i = 6$) em forma hexagonal. Para $M = 2$ em uma rede quadrada, o menor valor de agregado estável é um quadrado de quatro átomos. Porém, configurações planas desses quadrados pequenos e agregados grandes (assim como várias outras configurações) são instáveis, para tamanho crítico exatamente diferente de três. Para $M = 3$ em uma rede quadrada, não existem agregados estáveis. Baseado em uma análise da equação de taxa por campo médio, a principal peça para o controle da escala de densidade de ilhas é o tamanho do menor agregado estável, independente das configurações dos agregados e mesmo que o menor tamanho estável seja grande [92].

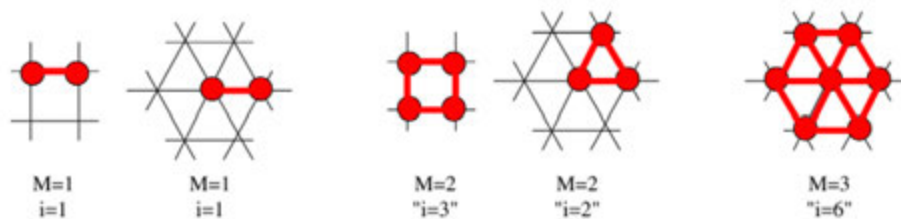


Figura 4.6: Os menores agregados estáveis para diferentes valores de $M = 1 - 3$ no modelo restrito de ligação interrompida [91] em redes quadradas e triangulares. Valores efetivos do tamanho crítico, i , também são mostrados.

(ii) **Modelo com contagem de ligações de Clarke-Vvedensky:** Neste modelo clássico [93], adátomos podem difundir para sítios vizinhos vazios com energia de ativação, E_D . Essa energia de ativação é dependente de uma barreira potencial intrínseca para a difusão num terraço, E_0 , de acordo com

$$E_D = E_0 + n_i E_N, \quad (4.1)$$

que depende do número inicial, n_i , de átomos primeiros-vizinhos (*nearest neighbor*) no plano antes da difusão. Aqui, $E_N > 0$ e representa a intensidade da cada uma das interações com os primeiros vizinhos. Neste modelo, não existe *a priori* uma regra para estrutura de ilha, ou do tamanho crítico. Assim, o modelo pode gerar um campo de teste natural para as idéias tradicionais com relação a tamanho crítico efetivo [94].

O modelo de Clarke e Vvedensky, assim como os apresentados adiante, pode ser aplicado tanto para regime de submonocamadas quanto para multicamadas. Com a implementação de regras adicionais, são capazes de descrever sistemas que apresentam arranjo de morros.

A abordagem proposta no modelo de Clarke-Vvedensky será a mesma adotada no modelo que propomos nessa tese. O nosso entendimento é que essa modelagem inclui de maneira natural vários mecanismos físicos relevantes ao contrário dos demais modelos apresentados nesse capítulo.

4.2.3 O Modelo de Clarke-Vvedensky-Šmilauer (CVS) para a formação de morros

Os resultados apresentados aqui, para o comportamento de uma versão multicamadas do modelo com contagem de ligações de CVS [61], naturalmente estendem-se à versão submonocamadas na seção 4.2.2. O modelo é baseado em uma geometria de um cristal com formato de rede cúbica simples, com a restrição SOS. Este modelo contém uma barreira de ativação para difusão intracamada refletindo as ligações dos primeiros-vizinhos laterais no estado inicial como descrito na seção 4.2.2. Além disso, uma barreira de ES é adicionada quando há mudança, δm , da variação no número de átomos segundos-vizinhos fora do plano (apenas nas camadas imediatamente abaixo e acima do átomo que está difundindo). Se $\delta m < 0$, quando há aproximação de um degrau, então uma barreira adicional $|\delta m|E_b$ é incluída. Isto implica em uma barreira E_b na borda de um degrau comum, e $2E_b$ em bordas de degraus com a presença de quinas em 45° . A escolha para esse tipo de barreira é consistente com a Hamiltoniana de ligações com primeiros vizinhos laterais que possuem energia de ligação E_N e ligações com segundos vizinhos em outras camadas de intensidade E_b . Em resumo, a barreira de ES do modelo CVS é amarrada com as interações. Dessa forma a origem da barreira sugerida no modelo CVS contrasta-se com a filosofia da maioria dos modelos construídos para a descrição de evolução de fimes com morfologia de morros, em que as barreiras de ES são parâmetros cinéticos independentes.

Um outro componente importante deste modelo é a incorporação de mobilidade transiente para átomos depositados (apresentados na seção 4.2.1). Especificamente, um átomo sendo depositado procura uma vizinhança lateral ao sítio escolhido para a deposição, dentro de uma faixa R , e em seguida se move para algum desses sítios com a mais alta coordenação lateral. Assim, átomos depositados próximos a degraus descendentes tenderiam a ser incorporados a sítios na borda desses degraus na camada mais baixa. Como uma consequência, esta mobilidade transiente leva a um crescimento de superfícies lisas a baixas temperaturas, e controla a acentuação dos morros e a seleção de inclinação à altas temperaturas. Um modelo similar também foi considerado nos estudos de formação de morros por Siegert e Plischke [95], que incluíram uma mobilidade transiente apenas deixando que um átomo depositado salte para qualquer sítio adjacente mais baixo com probabilidade \wp . Um mecanismo de mobilidade transiente está presente no modelo proposto nessa tese, como será visto no capítulo 5.

A análise do modelo CVS fornece um número de idéias-chave para a formação e evolução de morros.

As simulações para barreira de degraus elevadas revelam que os morros são formados sobre o padrão de ilhas que surgem no início da deposição (a grosso modo, com correspondência uma a uma). O *coarsening* de morros ocorre com expoente efetivo $\zeta \approx 0.20 - 0.40$ para $R > 1$ em que a inclinação de morros rapidamente se estabiliza. Restringindo $R = 0$ produz-se um longo regime de morros íngremes com *coarsening* mais lento e inicialmente com expoente efetivo $\zeta \approx 0.1$.

4.2.4 Outras ideias de modelos atomísticos para a formação de morros

Nesta seção são apresentadas duas idéias alternativas à barreira de ES que levam o sistema a apresentar a morfologia de morros:

(i) Difusão nas bordas das ilhas (DBI)

Biehl e colaboradores [96] desenvolveram um modelo idealizado eficiente para nucleação de ilhas, adicionando uma regra para crescimento controlado com comprimento de difusão em terraço, L_{dif} , DBI com comprimento de difusão L_{borda} e uma barreira de ES infinita. A principal conclusão foi que uma DBI acentuada (correspondendo a L_{borda} elevados) produz um *coarsening* com um expoente alto $\zeta \approx 1/3$, enquanto que, valores baixos de L_{borda} produzem valores de ζ significativamente baixos. A descrição básica é que a DBI permite transporte de material eficiente para espaços vazios ou ponto de encontro entre dois morros (também chamado de gargalo) facilitando a coalescência.

Estudos detalhados por Amar [97] sobre um modelo atomístico para a formação de ilhas irreversíveis em uma rede quadrada com ativação da difusão nas bordas, mostraram que o *coarsening* depende criticamente de se o contorno de cantos é permitida. O processo de contorno de cantos (tanto quanto o da difusão ao longo de bordas retilíneas) é necessário para as formas de ilhas compactas (como discutido anteriormente), e também para transporte para a região dos gargalos. Os valores do expoente de *coarsening* foram de $\zeta \approx 1/3$ com o contorno de canto ativado, e $\zeta \approx 1/4$ caso contrário.

Com a DBI ativada, incluindo a ativação do contorno de cantos, tanto ilhas 2d individuais quanto morros para o caso de multicamadas tendem a ter suas bordas alinhadas ao longo das direções principais da rede. Contudo, quando o contorno de cantos é inibido, estruturas de morros em multicamadas tendem a ser giradas de 45° [89, 97] como mostrado na figura 4.7 (a). A parte superior dessa figura indica as principais direções da rede. Em 4.7 (a) os morros são girados em 45° com as direções indicadas e, em (b) a coalescência de ilhas não-giradas com a ativação de contorno de canto.

Algumas simulações revelam a formação de morros mesmo na ausência de barreira de ES, desde que a DBI incorporando uma barreira adicional para contorno de *kink* seja ativada. Na situação da existência de perfis sinuosos, inibir o contorno de *kink* implica em facilitar a difusão de átomos para as bordas de degraus ascendentes (mais do que para os descendentes). Isto corresponde a uma corrente de massa no sentido da base do morros para seu topo [51, 98, 99] (ver figura 4.8).

(ii) **Atração para bordas de degraus ascendentes** [100].

Uma outra possível origem do processo de formação de morros (na ausência de uma barreira ES) é a “atração de pelas bordas de degraus ascendentes”. Estudos por FIM revelaram que a atração de átomos no sentido de degraus ascendentes podem estender por uma distância significativa. Esse fenômeno induz uma corrente de massa superficial com sentido ascendente.

Finalmente, deve-se observar os efeitos descritos nessa seção são fracos e não são dominantes na presença de uma finita barreira de ES.

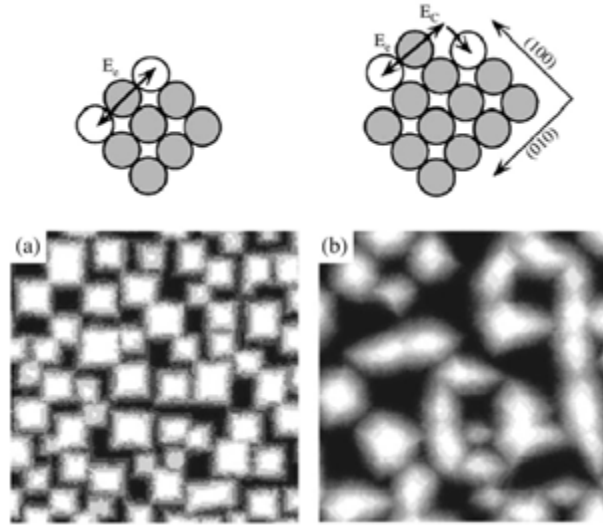


Figura 4.7: Simulações de (400×400) sítios de formação de morros para filmes com 500 ML com: (a) ausência de contorno de quina mostrando morros girados com bordas alinhadas na direção de degraus abertos ou *kinked* [8]; (b) contorno de quina eficiente mostrando morros não-girados, coalescidos, em formato de corrente [97].

4.3 Algumas noções de equações diferenciais estocásticas

De forma simples pode-se dizer que uma equação diferencial estocástica é uma equação diferencial em que pelo menos um termo é um processo estocástico. Modelos teóricos construídos a partir de equações estocásticas são uma importante ferramenta para estudos em crescimento de interfaces. Nesta seção apresentamos algumas noções desse tópico de maneira bastante sucinta. Em modelos que se utilizam de equações estocásticas, o crescimento de superfícies tem descrição contínua no limite hidrodinâmico ($\Delta x \rightarrow 0$ e $\Delta t \rightarrow 0$). São considerados apenas grandes escalas de comprimento, e detalhes na escala atômica são ignorados.

Uma equação estocástica para esse fim é constituída de combinações de potências de $\nabla^n h$ e o termo estocástico [11, 12]. Cada termo da equação representa um mecanismo físico presente no sistema, e define uma classe de universalidade. Quando há mais de um termo, dizemos que o sistema possui a classe de universalidade daquele dominante.

Um processo de deposição aleatória é descrito pela seguinte equação:

$$\frac{\partial h(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = F + \eta(\mathbf{x}, t), \quad (4.2)$$

em que F representa a taxa de deposição e $\eta(\mathbf{x}, t)$ representa um ruído Gaussiano decorrente de flutuações aleatórias existentes no sistema (termo estocástico), definido por sua média $\langle \eta(\mathbf{x}, t) \rangle = 0$ e o segundo momento $\langle \eta(\mathbf{x}, t) \eta(\mathbf{x}', t') \rangle = 2\Lambda \delta^d(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \delta(t - t')$. Aqui, Λ é a amplitude de flutuações da interface, e é proporcional a taxa de deposição,

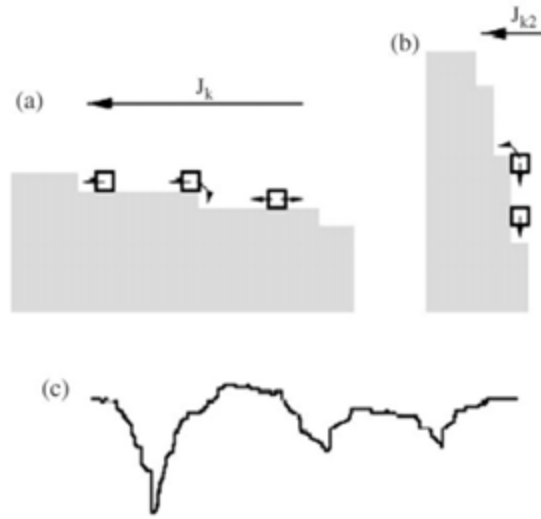


Figura 4.8: Esquema de corrente de desestabilização (J_k e J_{k2}) devido ao contorno de quina inibido para: (a) baixa inclinação de degraus; (b) alta inclinação de degraus. (c) Simulações desta instabilidade em uma propagação de borda de degrau [98].

F , e o volume da célula unitária do material depositado, através da relação $\Lambda = Fa_{\perp}a_{\parallel}^d$, em que a_{\perp} e a_{\parallel}^d são as constantes da rede cristalina na direção de crescimento e do substrato d -dimensional, respectivamente [101]. Pode-se mostrar via solução exata que os expoentes obtidos são os mesmos dos encontrados a partir do modelo discreto.

Alguns modelos, porém, não possuem solução exata, sendo solucionados apenas por métodos numéricos [11]. Um modelo bastante estudado é o modelo de Edwards-Wilkinson (EW) [12]. Neste modelo o mecanismo físico dominante é a relaxação da tensão superficial, cuja equação é dada por [12]

$$\frac{\partial h(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = F + \nu \nabla^2 h(\mathbf{x}, t) + \eta(\mathbf{x}, t), \quad (4.3)$$

em que ν é um parâmetro relacionado a relaxação e, $\nabla^2 h$ a contribuição devido a tensão superficial. A solução pode ser obtida exatamente e os expoentes para o caso de $1 + 1$ dimensões são os mesmos encontrados no modelo discreto de DA com relaxação, donde concluímos que neste modelo o processo dominante é o de tensão superficial. Para $2 + 1$ dimensões $\alpha = 0$, $\beta = 0$ e $z = 2$, que também concorda com o modelo de deposição aleatória com relaxação.

Adicionando um termo não-linear específico a equação de EW, obtemos a equação estudada por KPZ [12]

$$\frac{\partial h(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = F + \nu \nabla^2 h(\mathbf{x}, t) + \frac{\lambda}{2} (\nabla h(\mathbf{x}, t))^2 + \eta(\mathbf{x}, t). \quad (4.4)$$

Essa equação fornece uma completa descrição da evolução das flutuações da inter-

face para uma variedade de modelos de crescimento e processos de crescimentos reais [12].

Devido ao termo não-linear, $\frac{\lambda}{2}(\nabla h(\mathbf{x}, t))^2$, esse modelo não possui solução analítica como a equação EW. Para o caso unidimensional, Kardar *et al.* mostraram que a evolução da rugosidade da superfície descrita pela equação (4.4) é caracterizada pelos expoentes $\beta = 1/3$, $\alpha = 1/2$ e $z = 3/2$ [102]. Resultados numéricos em duas dimensões indicam que $\beta \sim 0.24$, $\alpha \sim 0.40$ e $z \sim 1.67$ para a classe KPZ [12].

Esse termo não-linear pode ter diferentes origens em modelos ou processos físicos. Pode resultar em um crescimento normal a superfícies inclinadas em relação a direção de deposição. Pode também ser responsável pela diminuição da densidade do filme com a deposição, aumentando a velocidade de crescimento da superfície com o ângulo de deposição. Este modelo também descreve o comportamento do modelo RSOS, em que o termo não-linear é o responsável pela evaporação na superfície. Devido a este termo, a “massa” não é conservada indicando um crescimento da altura média da superfície no tempo, menor do que a taxa de deposição.

Até aqui vimos os fenômenos relacionados com os termos de equações estocásticas, desde o de tensão superficial até o de crescimento normal a superfície, porém o fenômeno dominante em MBE é a difusão de partículas na superfície. Por essa razão Mullins e Herring [12] propuseram uma equação em que a difusão é termo dominante

$$\frac{\partial h(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = -\kappa \nabla^4 h(\mathbf{x}, t). \quad (4.5)$$

A derivação dessa equação é feita da seguinte maneira. Desde que não haja esses espaços vazios e evaporação no sistema a massa se conserva, então a equação da continuidade deve ser válida

$$\frac{\partial h(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = -\kappa \vec{\nabla} \cdot \mathbf{j}(\mathbf{x}, t), \quad (4.6)$$

em que $\mathbf{j}(\mathbf{x}, t)$ é o fluxo ou corrente de adátomos na superfície. Assume-se que a corrente superficial surge devido à diferença de potencial químico local $\mu(\mathbf{x}, t)$, tendo sentido do maior para o menor, portanto

$$\mathbf{j}(\mathbf{x}, t) \sim -\vec{\nabla} \mu(\mathbf{x}, t). \quad (4.7)$$

Isso indica um fluxo efetivo de partículas saindo das regiões de maior concentração. Por sua vez o potencial químico é proporcional a curvatura local (no limite de baixas curvaturas) da superfície

$$\mu(\mathbf{x}, t) \propto -\nabla^2 h(\mathbf{x}, t). \quad (4.8)$$

Incluindo os termos de deposição e ruído, temos a expressão proposta independentemente por Wolf e Villain [83], e Das Sarma e Tamborenea [84]:

$$\frac{\partial h(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = F - \kappa \nabla^4 h(\mathbf{x}, t) + \eta(\mathbf{x}, t). \quad (4.9)$$

Em $1 + 1$ dimensões, esse sistema tem super-rugosidade com $\alpha = 3/2$, $\beta = 3/8$ e $z = 4$. Em $2 + 1$ dimensões $\alpha = 1$, $\beta = 1/4$ e $z = 4$. Para redes pequenas e tempos curtos, a equação 4.9 descreve o comportamento dos modelos discretos de WV e DT, incluindo seus expoentes e portanto, suas classes de universalidade. Para tempos longos e redes grandes o termo de tensão superficial volta a dominar a dinâmica do modelo WV. Para o modelo DT, um termo não-linear descrito a seguir é o dominante.

O termo $\nabla^2(\nabla h(\mathbf{x}, t))^2$ corresponde à situação em que partículas se deslocam de um local da superfície com maior inclinação para menor. Introduzindo esse termo na equação de MH, Villain, Lai e Das Sarma (VLDS) [39, 103] propuseram um modelo que resulta na equação,

$$\frac{\partial h(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = F - \kappa \nabla^4 h(\mathbf{x}, t) + \lambda \nabla^2(\nabla h(\mathbf{x}, t))^2 + \eta(\mathbf{x}, t), \quad (4.10)$$

Villain [12] mostrou que o termo $-\kappa \nabla^4 h(\mathbf{x}, t)$ dominará em pequenas escalas de tempo, o que significa que α e β permanecerão com os mesmos valores que na equação MH, mas com a deposição, o termo não-linear dominará e α e β se aproximarão, respectivamente, assintoticamente de $2/3$ e $1/5$ em $2 + 1$ dimensões.

Os modelos de crescimento cinético discutidos anteriormente predizem expoentes diferentes que podem ser diretamente comparados aos resultados experimentais ou de simulação na tentativa de determinar o mecanismo de crescimento de superfície dominante. A seguir, é mostrada a Tabela 4.1 com os valores dos expoentes desses modelos em $2 + 1$ dimensões.

Tabela 4.1: Resumo dos modelos contínuos apresentados com seus respectivos expoentes α , β e z para $2 + 1$ d.

Classe de universalidade	Termo dominante	α	β	z
EW	$\nabla^2 h$	0	0	2
KPZ	$(\nabla h)^2$	0.40	0.24	1.67
MH	$\nabla^4 h$	1	1/4	4
VDLS	$\nabla^2(\nabla h)^2$	2/3	1/5	10/3

Capítulo 5

Resultados e discussão

5.1 A proposta do trabalho

Modelagens tradicionais para descrição de morfologia de formação de morros incluem deposição e difusão superficial de adátomos (incluindo difusão entre camadas), além de uma barreira de ES em quinas de degraus descendentes. Contudo, os efeitos de uma barreira para degraus ascendentes não foi cuidadosamente investigada. Além disso, para a implementação da restrição SOS nesses modelos, é comum que a difusão de um adátomo entre camadas ocorra por um salto de sua posição inicial à posição de destino, independentemente da altura do degrau. Para difusão em degraus de altura igual a uma monocamada (ML) isto parece ser bem razoável, porém, para degraus mais altos, essa regra de difusão pode não reproduzir o que ocorre de fato. Simulações de dinâmica molecular (DM) mostram que uma difusão ascendente eficiente também pode ocorrer em crescimento epitaxial [104]. Além disso, simulações de DM mostram também que a barreira de ES pode mudar substancialmente de degraus de uma monocamada a degraus de multicamadas [105].

Em crescimento de interfaces, as interações entre as partículas são por meio de forças do tipo Van der Waals e seus efeitos devem sobrepor àqueles originados das interações gravitacionais. Assim, os adátomos que difundem sobre uma superfície, ao encontrarem um degrau com altura maior que 1 ML, devem difundir ao longo de sua extensão, por meio de saltos, como tradicionalmente implementadas as difusões no plano do substrato. Este cenário gera um questionamento a respeito das barreiras de potenciais fixadas nas bordas de quinas. Uma partícula que caminha ao longo de um degrau ascendente, também deve encontrar uma barreira de ES ao tentar chegar ao topo da coluna escalada, o que significa admitir a existência de uma barreira num degrau ascendente (figura 5.1).

O objetivo deste trabalho é propor duas regras específicas para barreiras em bordas

de degraus e estudar seus efeitos na evolução das interfaces produzidas: (1) barreira de ES dependente do número de ligações entre primeiros vizinhos (BDL); (2) barreira de ES dependente da altura do degrau (BDA), levando-se em conta a difusão ao longo do mesmo. Em ambos os casos, as regras para barreiras são introduzidas de forma que um adátomo que difunde num degrau ascendente, também está submetido a uma barreira adicional.

Este capítulo é organizado da seguinte forma: primeiramente fazemos a descrição do modelo de maneira genérica e, em seguida, a distinção entre as duas regras para a difusão entre camadas (BDL e BDA). Os resultados são divididos em dois grupos: **Morfologia de morros** e **Nucleação de ilhas 3d**. No primeiro, apresentamos e discutimos os resultados obtidos pelas regras BDL e BDA, para o caso de crescimento em multicamadas que reproduzem superfícies com arranjo de morros. No segundo grupo, apresentamos os resultados obtidos pela regra BDA, para a deposição de poucas camadas e obtenção de formação espontânea de ilhas tridimensionais não-tensionadas. Em todas as simulações relacionadas à formação de morros, os modelos são ajustados para sistemas homoepitaxiais, enquanto que para o estudo de ilhas, heteroepitaxiais. O objetivo neste último é de compreender os resultados experimentais obtidos por Ferreira *et al.* [1], apresentados na seção 2.4.1.

Os resultados apresentados nessa tese, obtidos para o modelo BDA para o caso de formação de morros, foram publicados na revista *Journal of Physics: Condensed Matter* em [106]. Os resultados obtidos para o modelo BDL foram publicados na revista *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment* em [107]. O estudo da nucleação de pontos quânticos ainda está em preparação e sua publicação é uma das perspectivas futuras desta tese.

5.2 Descrição do modelo

Para implementação dessas regras de difusão entre camadas (BDL e BDA), apresentamos um modelo atomístico com difusão termicamente ativada. O substrato é constituído de uma rede triangular, representando substratos da família $\{111\}$ da estrutura cúbica simples. Nessas redes os sítios representam as posições dos átomos no substrato. A deposição e a difusão superficial são os processos fundamentais do modelo, enquanto a re-evaporação e a interdifusão são ignoradas. A deposição ocorre com incidência normal ao substrato a uma taxa constante e obedece a restrição SOS para evitar vacâncias no filme. A altura do perfil h_j é portanto o número de partículas adsorvidas no sítio j . A deposição envolve dois passos: primeiramente um sítio é escolhido aleatoriamente e, em seguida, uma nova partícula é depositada no sítio mais

energeticamente favorável (maior número de ligações) entre o sítio escolhido e seus primeiros vizinhos. Se existirem múltiplas opções, um sítio é escolhido aleatoriamente. Esta regra para deposição representa o efeito de mobilidade transiente discutido na seção 4.2.1 e é equivalente ao modelo clássico de Wolf-Villain [83].

A difusão na mesma camada de um sítio j para outro j' , $\Delta h(j, j') = h_{j'} + 1 - h_j = 0$, tem uma energia de ativação $E_D(j, j') = E_0 + n_j E_N$, em que E_0 representa a interação com o substrato e E_N a contribuição de cada uma das n_j ligações laterais. A taxa de difusão é portanto dada pela lei de Arrhenius:

$$D(n; T) = \nu_0 \exp \left[-\frac{E_D(j, j')}{k_B T} \right]. \quad (5.1)$$

Com exceção da barreira em degrau, esta regra de difusão é similar àquela usada no modelo proposto por Šmilauer e Vvedenski [61].

5.3 Morfologia de morros

5.3.1 Barreira em degraus dependente do número de ligações entre primeiros vizinhos (BDL)

Em modelos com restrição SOS, uma partícula em um degrau ascendente, tem no mínimo uma ligação lateral e, por esse motivo, sua taxa de difusão é considerada desprezível em vários estudos computacionais. Contudo, com o aumento da temperatura, a difusão de partículas com ligação lateral torna-se relevante e uma barreira adicional deve aparecer nessas difusões ascendentes. Sabe-se que a difusão pode ser perturbada por certa distância dos degraus de modo que a barreira não se concentra exatamente em uma borda e essa barreira se torna não-uniforme [108]. Assim, um possível cenário para levar em conta essa dependência é aquele em que a barreira potencial que surge em bordas de degraus é dependente do número de coordenações entre primeiros vizinhos laterais. A maneira como a regra é implementada é ligeiramente diferente dos padrões de modelos cinéticos de Monte Carlo que simplesmente incluem uma difusividade reduzida para a extremidade de degraus descendentes. Em nosso modelo, a barreira depende tanto do sítio inicial quanto do sítio de destino.

Para explicar as regras do modelo e suas consequências, apresentamos algumas situações de partículas difundindo entre camadas, conforme ilustradas na figura 5.1

Primeiramente vamos considerar as partículas A e C situadas em monodegraus. Em ambos os casos, é intuitivo que a permanência na mesma camada é favorecida já que, do contrário, a partícula tem que se desligar e religar a uma camada adjacente. Então, uma barreira adicional deve aparecer em ambas as configurações. Contudo, a

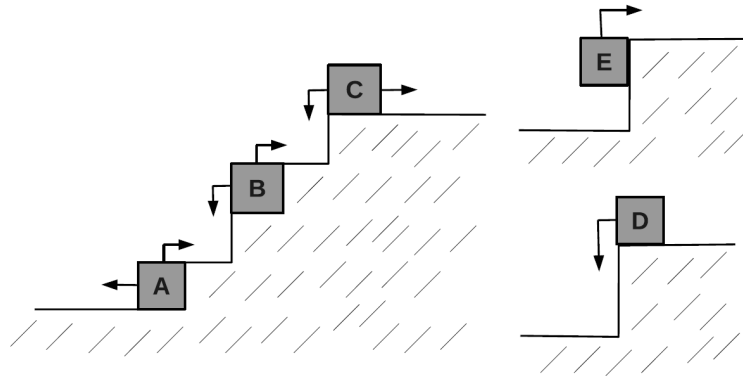


Figura 5.1: Ilustração de situações importantes envolvendo difusão entre camadas: difusão através de degraus de monocamada (esquerda) e multicamada (direita).

partícula B na quina deve difundir para cima ou para baixo com igual chance devido a simetria local dessa configuração. Em uma descrição simples, as partículas A e B podem estar sujeitas a mesma barreira de degrau que, a princípio, pode ser diferente da barreira para a partícula C .

Investigamos, então, um modelo em que a difusão entre camadas, para cima ou para baixo, depende de se as partículas estão ligadas ou não. Por simplicidade, assumimos dois tipos de barreiras em degraus: E_{b0} para partículas livres de coordenações ($n = 0$) e E_{bn} para partículas ligadas ($n \geq 1$). Podemos notar que as regras não dizem respeito explicitamente se as partículas estão se movendo para cima ou para baixo. Contudo, as partículas livres nunca estarão em um degrau ascendente, em que o número de coordenações laterais $n \geq 1$. Nos referiremos a esse modelo como BDL (barreira em degrau dependente de ligações). Além disso, na ausência da barreira para difusão ascendente através de degraus mais altos que 1, o modelo é uma simplificação para as partículas D e F pois ignora qualquer efeito de tamanho. Entretanto, é um avanço em relação a modelagem tradicional, pois inclui a possibilidade de uma barreira para movimentos ascendentes. Esse efeito é estudado independentemente na seção 5.3.5, na qual mostramos que essa barreira é importante mas que os detalhes de como ela é implementada não são relevantes para a morfologia.

Para a apresentação e discussão dos resultados obtidos por essa regra de difusão entre camadas, fazemos a comparação com um modelo padrão como referência. Assim, podemos identificar as contribuições do modelo proposto. O modelo-padrão segue todas as receitas descritas em nosso modelo, com exceção das regras para a barreira de degrau. Esse modelo exibe uma barreira fixa e exclusiva para difusões descendentes. O denominamos modelo BDD - barreira em degraus descendentes.

5.3.2 Detalhes da implementação do modelo

As simulações de Monte Carlo são implementadas da seguinte maneira. Uma partícula é depositada e em seguida N tentativas de difusão são sequencialmente implementadas de acordo com a razão D/F dada pela equação (5.1). A difusão é eficientemente implementada com uma listagem, sempre atualizada, dos sítios das partículas com o mesmo número de ligações no plano. É definido ρ_n , em que $n = 0, 1, \dots, 6$, como sendo a fração de partículas com n ligações laterais. Entre dois eventos de deposição, o número médio de tentativas de difusão de partículas com n ligações deve ser $N_n = \rho_n D(n; T)/F$ em que

$$D(n; T) = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_0 + nE_n}{k_B T}\right), \quad (5.2)$$

é a taxa de difusão excluindo a barreira de degrau. Na implementação do algoritmo, escolhemos sequencialmente $N = \sum_{n=0}^6 N_n$ partículas, com número de coordenações obedecendo a razão $N_0 : N_1 : \dots : N_6$ ¹. Para cada partícula selecionada (no sítio j), um vizinho (um sítio j') é escolhido com igual chance e a partícula salta para este sítio com probabilidade

$$P_h(j, j'; T) = \exp\left[-\frac{E_b(j, j')}{k_B T}\right], \quad (5.3)$$

na qual é levado em conta o efeito da barreira de degrau. Com probabilidade complementar permanece no mesmo sítio e uma nova partícula é selecionada. O processo se repete até que as N tentativas de difusão sejam concluídas e uma nova partícula seja depositada.

As simulações são feitas com os parâmetros fixos $E_0 = 1$ eV, $E_N = 0.11$ eV, $F = 1$ ML/s, e $\nu_0 = 10^{13}$ s⁻¹. As temperaturas variam num intervalo $T = 473 - 623$ K correspondendo a uma faixa de temperaturas $\Delta T = 150$ K compatível com vários experimentos com metais e semicondutores [8]. Simulamos substratos com $L = 256, 512$ e 1024 , e não foram observadas diferenças significativas. Portanto, os resultados apresentados a seguir correspondem a $L = 512$.

A escolha do conjunto de valores desses parâmetros e variáveis em nossas simulações tem uma justificativa simples: garantir que o substrato possua estabilidade quando submetido às tais condições de crescimento. Isso significa que, se não houver deposição e o substrato for submetido à temperaturas até 623 K, permanece com suas características

¹Como essas quantidades são, em geral, não inteiras, o número de passos implementados é acrescido de 1 com probabilidade igual à parte inteira de N_n

morfológicas inalteradas. Com os parâmetros ajustados dessa maneira, para $T > 623$ K o substrato é instável. Os átomos constituintes do substrato podem facilmente deixar suas posições e difundir superficialmente. Essa instabilidade faz com que o substrato deixe de ser liso e passe a apresentar estruturas tridimensionais em sua superfície. Em todas as simulações realizadas nessa tese o substrato possui estabilidade para a faixa de temperaturas analisadas. Obviamente esses parâmetros podem assumir outros valores de forma que o substrato continue sendo estável para outras faixas de temperaturas.

5.3.3 Comparação entre os modelos BDL e BDD

O modelo BDD assume barreiras em degraus apenas quando as partículas se movem para baixo (em direção ao substrato). A comparação com o nosso modelo pode ser feita colocando-se uma barreira nula para partículas ligadas. Portanto, na prática, o modelo BDL tem a mesma regra de difusão do modelo BDD para as partículas A e C (figura 5.1), distinguindo-se apenas pela introdução de uma tendência de movimento para a partícula B (mesma figura). O efeito dessa regra na morfologia obtida pode ser verificado na figura 5.2. São apresentadas comparações entre superfícies obtidas para ambos os modelos (BDD e BDL), para distintas temperaturas de crescimento, após a deposição de 100 ML.

Uma barreira de degrau pequena de 0.05 eV é usada para partículas livres no modelo BDL e para difusões descendentes no modelo BDD. Caso contrário é imposta uma barreira de degrau nula. Ambos os modelos exibem morfologia de morros, que são qualitativamente similares para a temperatura de 473 K. Contudo, as superfícies do modelo BDD tornam-se anormalmente instáveis enquanto que BDL exibe uma morfologia de morros bem comportada. Com o tempo de deposição, a superfície para $T = 523$ K também torna-se instável para o modelo BDD mas não para o modelo BDL, como pode ser visto nos anexos 1 e 2. Se a barreira cresce, representando valores mais realísticos para muitos sistemas, a anomalia é fortemente acentuada no modelo BDD enquanto que BDL permanece bem comportado.

A instabilidade causada pelo modelo BDD tem uma explicação simples: para uma partícula em um degrau descendente (partícula C , figura 5.1), a chance de ela se prender a um degrau ascendente ou nuclear um novo terraço na mesma camada é maior do que a de se prender no degrau subjacente. Contudo, à temperaturas mais altas, uma partícula em um degrau ascendente (partícula A , figura 5.1) tem uma mobilidade não-desprezível e as chances para o desprendimento do degrau e de subida do mesmo são iguais. Então, a assimetria da regra para partículas-quina (partícula B , figura 5.1) produz um grande desequilíbrio na corrente ascendente. A regra sugerida (BDL) corrige esta anomalia e aumenta a faixa de temperatura de estabilidade do modelo.

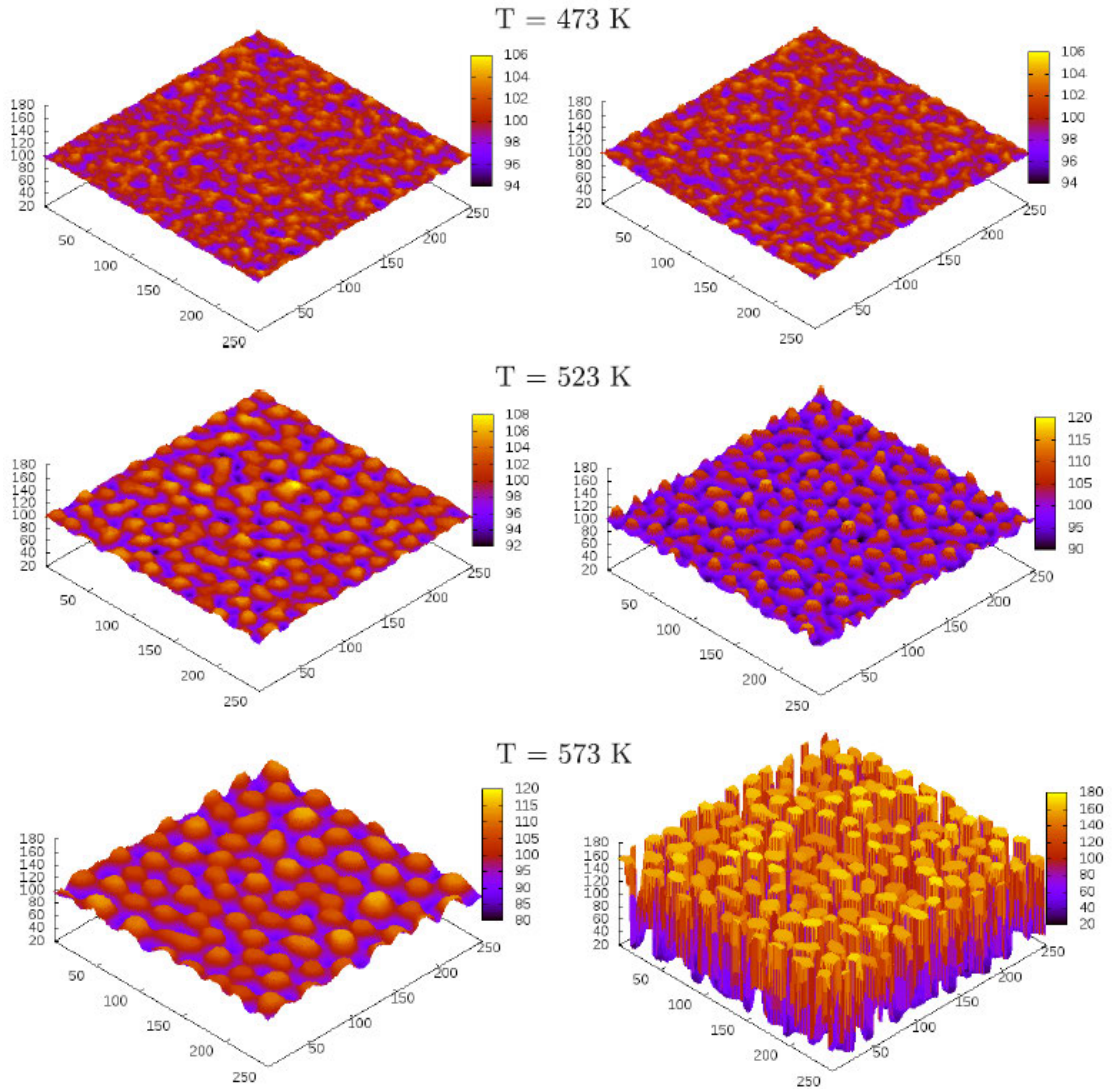


Figura 5.2: Morfologia das superfícies geradas pelos modelos BDL (esquerda) e BDD (direita) para diferentes temperaturas depois da deposição de 100 ML. As barreiras em degraus no modelo BDL são $E_{bn} = 0$ e $E_{b0} = 0.05$ eV enquanto a barreira no modelos BDD é $E_b = 0.05$ eV. Ver evolução temporal da morfologia da superfície nos anexos 1 e 2.

Para esses casos a quantidade básica usada para caracterizar a morfologia da superfície é a função de correlação altura-altura $H(r)$, definida na seção 3.2.1. A figura 5.3 mostra o comportamento de $H(r)/H(0)$ para os modelos BDL e BDD.

Como discutido na seção 3.2.1, as oscilações da função correlação são uma assinatura das superfícies que apresentam morros. As curvas foram normalizadas por $H(r)/H(0)$ para uma melhor visualização. A largura de interface w é dada por $\sqrt{H(0)}$ e o primeiro máximo de $H(r)$ fornece a distância média entre morros, L_{med} . A figura 5.4 mostra a largura da interface e a separação entre morros *versus* a temperatura para ambos os modelos.

A largura da interface cresce exponencialmente com a temperatura em ambos os

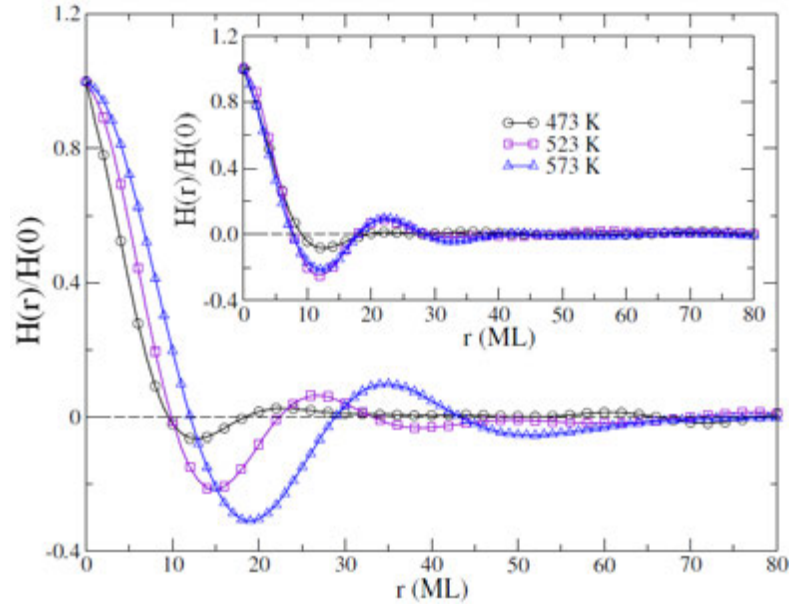


Figura 5.3: Caracterização morfológica da superfície para os modelos BDL e BDD usando as funções correlação altura-altura após a deposição de 100 ML para temperaturas diferentes. Os resultados para os modelos BDL e BDD são mostrados no gráfico principal e na inserção, respectivamente.

casos. Isso significa que a temperatura se relaciona com a instabilidade, porém no modelo BDD produz superfícies com colunas enormes o que resulta em grandes valores de w nesta faixa de temperatura. A distância característica centro a centro entre morros, δ é constante para BDD (gráfico no interior da figura 5.4) e cresce monotonicamente com a temperatura para o modelo BDL.

O crescimento de estruturas tridimensionais envolve uma relaxação complexa entre os fluxos de partículas ascendentes e descendentes através de degraus além da adsorção e nucleação. Para quantificar o fluxo líquido através de degraus, definimos uma corrente na direção perpendicular ao substrato da seguinte forma

$$J_z = \frac{1}{2L^2} \sum_j D(n_j; T) \frac{1}{q} \sum_{j'} \Theta[\Delta(j, j')] P_h(j, j'; T), \quad (5.4)$$

em que a soma em j é sobre todos os sítios enquanto a soma em j' é sobre todos os q primeiros vizinhos de j . O fator $1/2$ deve-se ao fato de cada ligação entre j e j' ser contada duas vezes. O fator $D(n_j; T)$ é dado pela equação (5.2), $P_h(j, j'; T)$ pela equação (5.3), e $\Theta(x)$ fornece o sinal de x e $\Theta(0) = 0$. Esta quantidade é a taxa de difusão média entre camadas por sítio com a difusão no plano é desconsiderada devido ao termo $\Theta(x)$. A corrente para os modelos BDL e BDD são comparadas na figura 5.5.

Para baixas temperaturas (especificamente $T = 473$ K na figura 5.5), as correntes mostram um fluxo descendente (negativo) em ambos os modelos que é atenuado no BDD por não existir barreira para difusões ascendentes. Esse fluxo tende monotonicamente

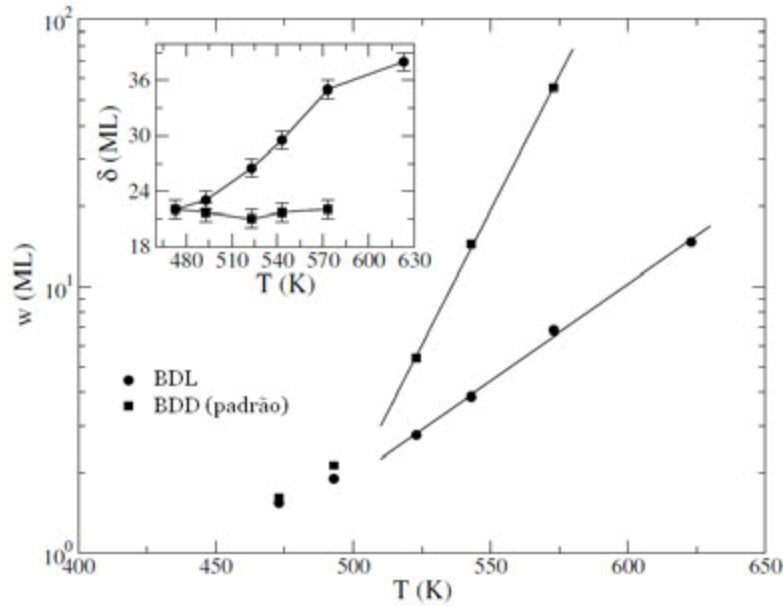


Figura 5.4: A largura da interface (gráfico principal) e distância média centro a centro entre morros, δ (inserção) em função da temperatura. Os parâmetros fixados são os mesmos usados na figura 5.2.

e lentamente a zero. Descontando um pequeno transiente inicial, os dados são muito bem ajustados por uma função de Hill

$$J_z = -j_0 + j_0 \frac{t^\phi}{A + t^\phi}, \quad (5.5)$$

com os expoentes $\phi \approx 0.34$ e $\phi \approx 0.48$ para BDL e BDD, respectivamente. Para temperaturas intermediárias, a corrente para BDL também cresce monotonicamente para um fluxo zero enquanto que uma corrente positiva muito grande é observada no BDD. Tal corrente positiva produz um *coarsening* anômalo na superfície independentemente da deposição. Para as temperaturas mais altas, ambos os modelos exibem correntes positivas refletindo no crescimento da instabilidade.

A seleção de inclinação é uma característica central na formação de morros [103, 105, 109], em que a razão entre as alturas e larguras características se aproxima de valor constante para tempos longos. Em termos da aproximação de equações contínuas, a seleção de inclinação envolve um balanço entre as correntes ascendentes e descendentes [82, 110] que é fortemente violado no modelo BDD em temperaturas intermediárias e altas como mostrado na figura 5.4. A corrente no modelo BDL para temperaturas baixas e intermediárias, por outro lado, cresce monotonicamente a um estado de equilíbrio estável implicando em seleção de inclinação. O decaimento da corrente positiva observada no modelo BDL em altas temperaturas também determina a seleção de inclinação para $t \rightarrow \infty$, porém o tempo exigido para observar é muito grande devido

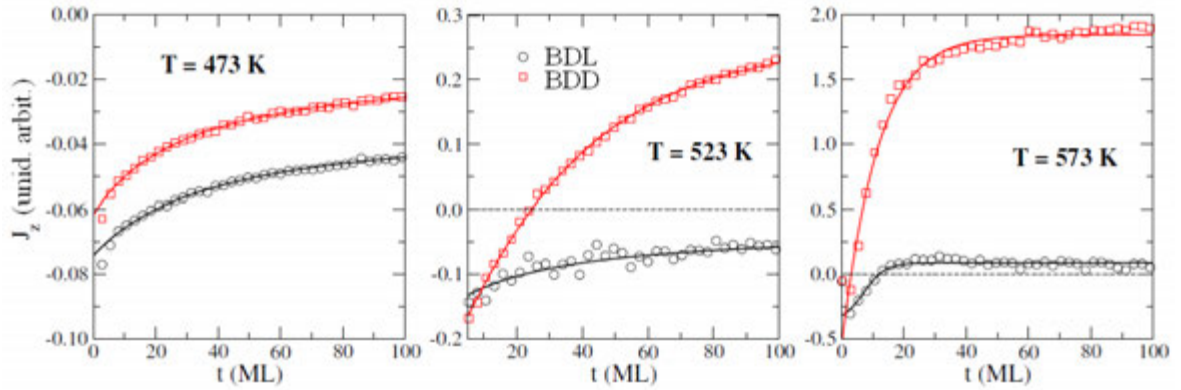


Figura 5.5: Fluxo de partículas perpendicular ao plano do substrato *versus* o tempo para os modelos BDL e BDD em diferentes temperaturas. As barreiras em degraus são as mesmas usadas na figura 5.2. Os símbolos representam simulações e as linhas sólidas são regressões sigmoidais que servem como guias visuais. Os dados correspondem a uma média sobre 50 amostras.

ao decaimento muito lento (figura 5.6 mostra uma análise quantitativa). A ausência de uma inclinação característica no modelo BDD também fica evidente na figura 5.2, na morfologia colunar anômala. O anexo 2 também ilustra a ausência da seleção de inclinação no modelo BDD.

5.3.4 Estudo detalhado da regra BDL

A dependência da barreira em degrau com as ligações no modelo apresentado introduz dois parâmetros representando as barreiras de partícula ligadas e partículas livres. O desequilíbrio que promove a desestabilização na corrente ascendente e que leva a formação de morros pode ser controlada com esses parâmetros. A figura 5.6 mostra a largura da interface e o comprimento característico para o caso simétrico de barreiras em degraus iguais tanto para partículas ligadas e livres, $E_{b0} = E_{bn} = 0.06$ eV.

A largura da interface é fortemente reduzida se comparada com casos de barreira assimétrica mostrados nas figuras 5.2, 5.3 e 5.4. Portanto, um dos papéis associados à barreira em degrau ascendente é o de promover a estabilização/suavização da superfície que reduz a amplitude das estruturas tridimensionais para tempos curtos de deposição.

A altas temperaturas, a largura da interface apresenta um comportamento oscilatório inicial que caracteriza um regime de crescimento camada por camada como mostra a figura 5.6. Em tempos longos, o crescimento camada por camada dá lugar a um regime conhecido como *kinetic roughening* caracterizado pelas leis de potências assintóticas $w \sim t^\beta$ e $\xi \sim t^\zeta$, com expoentes $\beta \approx 0.31$ e $\zeta \approx 0.22$. Nossas simulações sugerem os expoentes são independentes da temperatura e da intensidade da barreira, apesar do regime de escala assintótico do comprimento característico não ter sido alcançado nas simulações com altas temperaturas. A fase do crescimento camada por

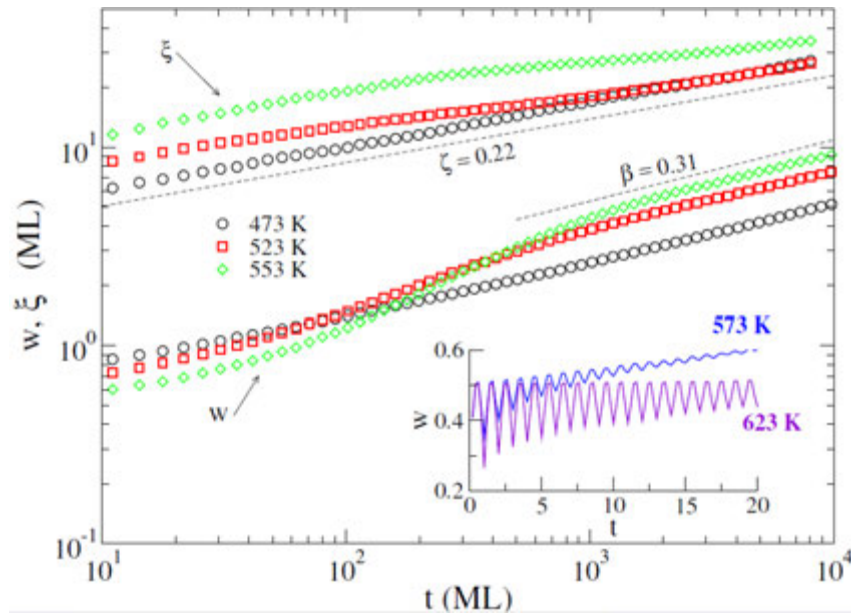


Figura 5.6: Dinâmica da superfície para o modelo simétrico BDL com $E_{b0} = E_{bn} = 0.06$ eV em temperaturas diferentes. Largura da interface e comprimento característico *versus* o tempo de deposição. Na inserção mostramos a largura da interface para tempos curtos.

camada torna-se maior para altas temperaturas porque, nessas situações, as partículas têm energia suficiente para sobrepor a barreira da borda e se ligar a sítios altamente coordenados em camadas adjacentes. O *kinetic roughening* foi formalmente explicada por Villain [39] em termos da reflexão da partícula em bordas causada pela barreira de ES para o movimento descendente, como discutido na seção 2.3. Para o modelo de barreira simétrica, a origem do *kinetic roughening* é similar mas o desequilíbrio entre as correntes ascendente e descendente é adicionalmente por causa de partículas em degraus ascendentes (lateralmente ligadas por definição) sendo, em uma média, menos móveis que aquelas em degraus descendentes. Note que barreiras simétricas dificultam a formação de morros no modelo WV em $1 + 1$ dimensões [111].

A figura 5.6 também exhibe um comportamento reentrante da largura da interface como função da temperatura para tempos de crescimento intermediários $t \simeq 100 - 300$ ML. Comportamento reentrante, que significa uma largura de interface primeiramente crescente seguido de uma diminuição com a temperatura (sem dependência monotônica), foi relatada, entre outros exemplos, em um experimento clássico [112] e a correspondente modelagem cinética [113, 114] do crescimento de Ag/Ag(100) [8]. O comportamento reentrante apresentado na figura 5.6 pode ser melhor verificado na figura 5.7, em que são observados vários valores de w em função da temperatura de crescimento, para 200 ML de material depositado. Claramente a largura da interface cresce com a temperatura (até ≈ 520 K) e posteriormente decresce. Enquanto modelos específicos foram desenvolvidos para descrever este comportamento complexo

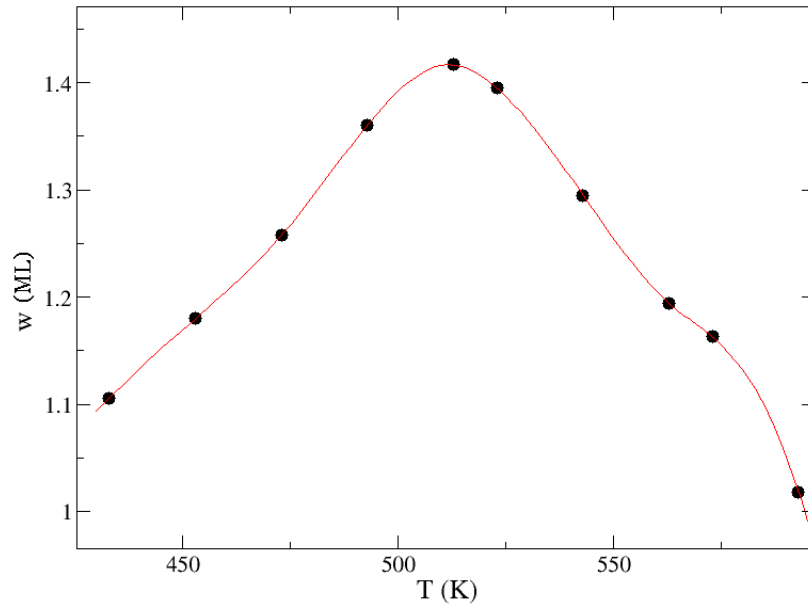


Figura 5.7: Comportamento reentrante observado na figura 5.6 obtido pelo modelo BDL, para a deposição de 200 ML. A largura da interface inicialmente cresce e posteriormente decresce com a temperatura.

[8, 113, 114], isso aparece espontaneamente em nossas simulações durante o *crossover* entre os regimes de crescimento camada por camada e de *kinetic roughening*.

A corrente entre camadas em função do tempo para simulações com barreira simétrica são mostradas na figura 5.8. Os resultados diferem do modelo com barreira assimétrica de modo que a corrente é sempre negativa e se aproxima de zero seguindo uma lei de potência $J_z \sim -t^{-\phi}$ com expoentes $\phi = 0.1 - 0.25$. Este decaimento significa que o equilíbrio entre as difusões para cima e para baixo, teoricamente necessárias para a seleção de inclinação, será estritamente alcançada apenas em tempos infinitos quando as larguras da interface estão saturadas. De fato, os expoentes de crescimento e de *coarsening* em nossas simulações obedecem a relação $\beta > \zeta$ que resulta em uma razão de aspecto de morros (altura/largura) crescendo com o tempo e, conseqüentemente, nenhuma seleção de inclinação é observada na faixa de tempo considerada. Um expoente de crescimento maior que o de *coarsening* também significa que a superfície é descrita pelo tão chamado regime de escala de super-rugosidade [115] para cujo expoente da rugosidade $\alpha = \beta/\zeta > 1$. A teoria de escala genérica diz que $\alpha > 1$ implica em uma superfície localmente lisa para qual a largura da interface em uma escala de tamanho ℓ cresce linearmente como $w \sim \ell$ [115]. A morfologia da interface obtida com barreiras simétricas em diferentes temperaturas são mostradas na figura 5.9, onde pode-se claramente ver estruturas tridimensionais e morros para a faixa de temperaturas investigada. A forma do morro é aproximadamente piramidal para temperatura $T = 473$ K e torna-se em formato arredondado (*dome shaped*) em temperaturas maiores. Esses

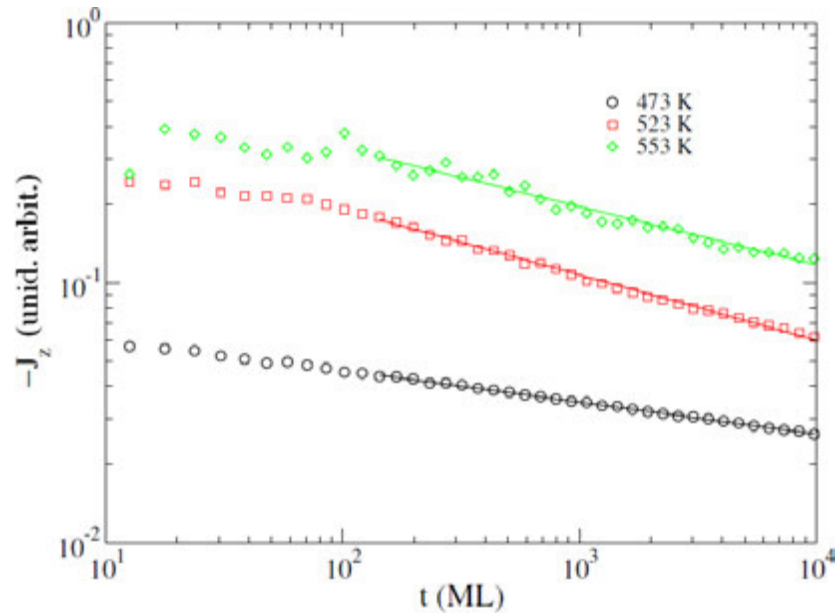


Figura 5.8: Fluxo de partículas perpendicular ao plano do substrato da superfície para o modelo simétrico BDL com $E_{b0} = E_{bn} = 0.06$ eV. As linhas sólidas são regressões de potência.

resultados são consistentes com a afirmação teórica, de que para a seleção de inclinação deve ser exibida uma corrente nula, já que a forma piramidal com inclinações muito bem definidas foram observadas para a intensidade de corrente mais baixa ($T = 473$ K) enquanto para intensidades de corrente mais altas ($T = 553$ K) não fica evidente uma assinatura de seleção de inclinação nos morros.

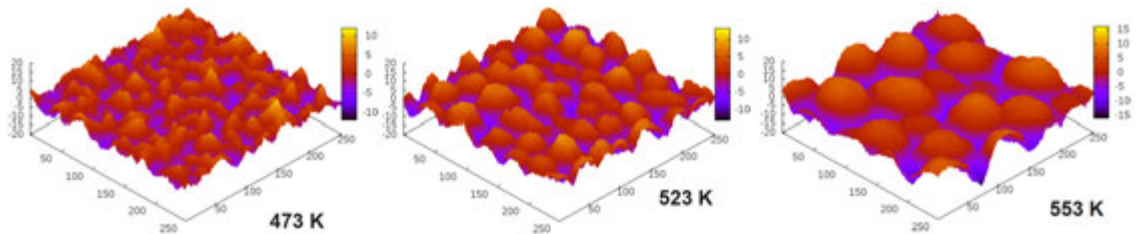


Figura 5.9: Morfologias das superfícies para o modelo simétrico BDL com $E_{b0} = E_{bn} = 0.06$ eV após a deposição de 10^3 ML.

A barreira simétrica é a mais simples e, por esta razão, o caso mais interessante capaz de produzir formação de morros. Contudo, podemos ir além deste resultado e investigar a regra de outros mecanismos explorando diferentes barreiras para partículas livres e ligadas já que não existe qualquer restrição impondo barreiras iguais para ambos os tipos de partículas. A difusão entre camadas de partículas ligadas também desempenha um papel essencial na formação de morros. Na figura 5.10, investigamos a relação entre as barreiras de degraus para partículas ligadas e livres analisando a largura da interface em função do tempo para uma temperatura de crescimento de $T = 573$ K e uma barreira para partículas livres fixada em $E_{b0} = 0.06$ eV. Definimos

uma barreira relativa como $\Delta E_b = E_{b0} - E_{bn}$. Quando uma barreira relativa é positiva, são obtidas morfologias de morros com grande largura de interface como pode ser visto nas superfícies da parte de baixo da figura 5.11. Para uma barreira relativa negativa, a superfície tem uma fase longa, durando por muitas monocamadas, com um crescimento quase camada por camada mas um processo de *kinetic roughening* ainda é observado por tempos longos. Os anexos 3 e 4 mostram a evolução das superfícies para barreiras relativas negativa e positiva. O regime de *kinetic roughening* desaparece no caso extremo de uma proibição da difusão partículas ligadas entre camadas ($E_{bn} = \infty$) como mostrado na inserção da figura 5.10 e na figura 5.11. Note que variando a barreira relativa de -0.02 a 0.04 eV, fomos capazes de reproduzir uma rica variedade de comportamentos espaço-temporais indo de camada por camada à estruturas tridimensionais auto-arranjadas. É importante notar que a dinâmica da morfologia não muda consideravelmente para baixas temperaturas quando a barreira de degrau relativa é variada (dados não apresentados) já que, nesses casos, a difusão de partículas ligadas é por si só desprezível.

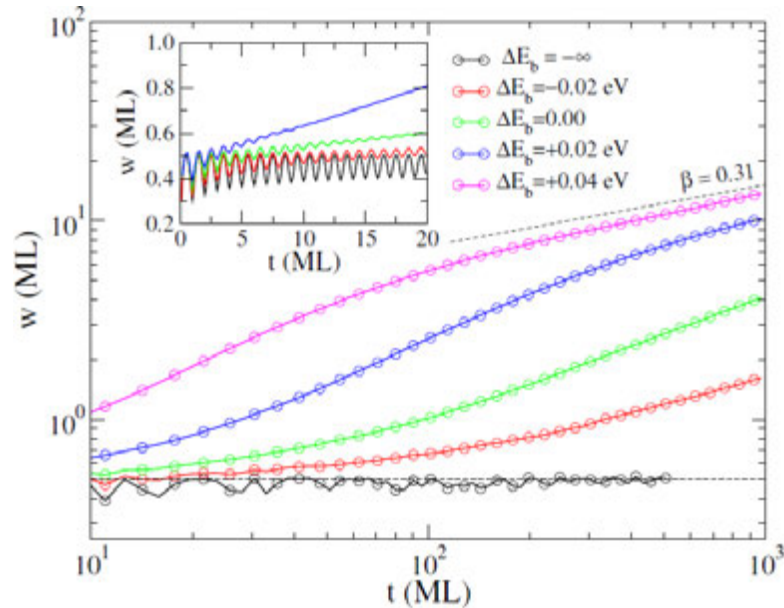


Figura 5.10: Para $T = 573$ K e $E_{b0} = 0.06$ eV fixa para diferentes barreiras relativas, $\Delta E_b = E_{b0} - E_{bn}$, decrescendo de cima para baixo. As curvas representam médias sobre 10 amostras independentes.

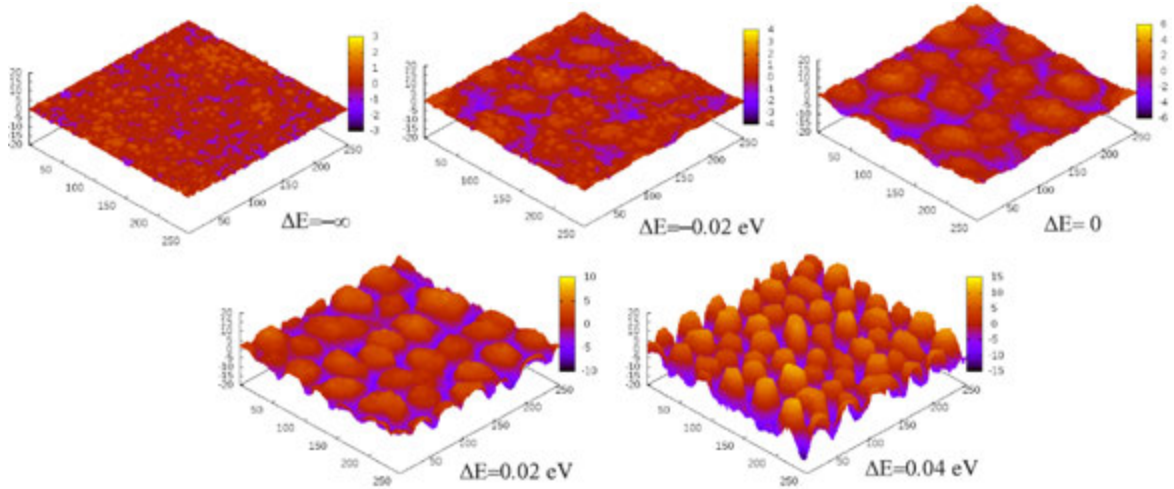


Figura 5.11: Morfologias das superfícies relativas a figura 5.10, após a deposição de 100 ML.

5.3.5 Barreira em degraus dependente da altura (BDA)

No modelo investigado na seção anterior, a altura dos degraus foi ignorada. Nesta seção, estudamos esse efeito separadamente. Para isso, adaptamos o modelo BDD. No modelo BDA a difusão entre camadas é permitida para partículas posicionadas em degraus ascendentes ou descendentes. Para monodegraus, $\Delta h(j, j') = \pm 1$, a barreira é implementada como no modelo BDD: uma barreira adicional E_b situada em um degrau descendente mas não em um degrau ascendente¹. Para degraus mais altos do que uma monocamada, a difusão entre camadas é implementada em duas partes. Se a partícula que difunde está em um degrau ascendente, primeiramente se desliga de sua camada inicial a uma taxa dada pela equação (5.1) e executa uma caminhada aleatória unidimensional não-direcionada, perpendicularmente ao substrato, como esquematicamente ilustrada na figura 5.12 (a). Uma barreira existe também no topo do degrau (figura 5.12 (b)). A regra para uma partícula em um degrau descendente é muito similar, exceto que essa partícula deve superar a barreira antes de ligar-se na lateral (figura 5.12 (c)). Podemos notar que a barreira no topo torna o modelo simétrico em relação à difusão para cima e para baixo em degraus com multicamadas, um avanço das regras usuais sem restrições de altura.

A determinação da probabilidade da partícula que se move para um sítio vizinho ou que é refletida para sua posição inicial envolve a solução de uma caminhada aleatória unidimensional com bordas absorventes/refletoras. Quando a partícula visita as bordas, é capturada com uma dada probabilidade ou refletida com probabilidade complementar. Este problema é esquematicamente ilustrado na figura 5.12 (d) para um degrau de

¹Note que essa regra para monocamadas faz com que o modelo BDA seja diferente do modelo BDL apresentado na seção anterior. O objetivo é estudar independentemente o efeito do tamanho do degrau nas simulações no modelo padrão de barreira

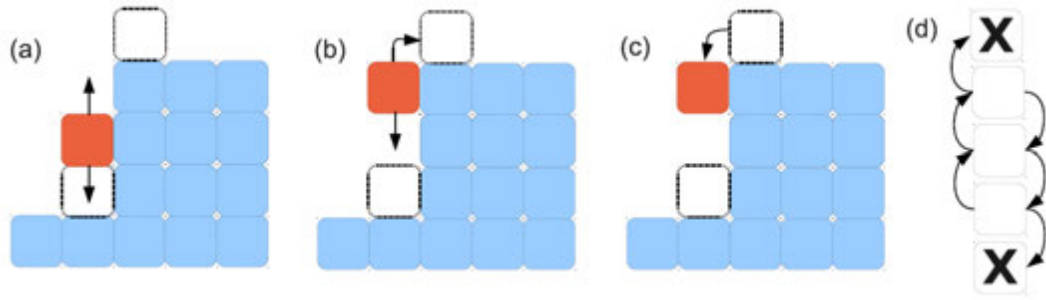


Figura 5.12: O modelo de barreira em degraus com múltiplas camadas. (a) Uma partícula em um degrau ascendente se desprende de uma posição inicial (quadrado vazio) e inicia uma caminhada aleatória sem tendência ao longo da direção normal ao substrato (vermelho). (b) A partícula pode ser refletida no topo do degrau devido a presença da barreira de ES. (c) A partícula em um degrau descendente (quadrado vazio) supera a barreira de ES com probabilidade $p = \exp(-E_b/k_B T)$ e difunde exatamente como na figura (b). (d) Problema da caminhada aleatória incluindo as condições de sítios absorventes/refletora indicados por um **X**.

altura $\ell = 4$. Em nosso modelo, cada borda representa o sítio inicial ou seu vizinho. A reflexão é devido a barreira de ES e, portanto, a probabilidade de adsorção é igual a 1 para o sítio na base do degrau ($i = 0$), e $p = \exp(-E_b/k_B T)$ para o sítio no topo do degrau ($i = \ell + 1$). Seja $q(\ell + 1 | i)$ a probabilidade da partícula ser capturada no topo se começa a caminhada a uma distância i da base. Este problema de caminhada aleatória possui solução exata explicitamente desenvolvida em [116]:

$$q(\ell + 1 | i) = \frac{i}{\ell + 1/p}. \quad (5.6)$$

Para um degrau ascendente (figura 5.12 (a)), é fácil ver que a probabilidade para que se mova para a outra camada é $q(\ell + 1 | 1)$, enquanto que para uma partícula num degrau descendente esta probabilidade torna-se $q(\ell + 1 | \ell)p$. Neste último caso, o fator p leva em conta a barreira de degrau quando a partícula atravessa a quina (figura 5.12 (c)). A probabilidade resultante da difusão através do degrau, para ambos os casos, é

$$P_h(j, j'; T) = \frac{p}{1 + p(|\Delta h| - 1)}, |\Delta h| \geq 2, \quad (5.7)$$

em que $|\Delta h| = h_{j'} + 1 - h_j$ é a altura do degrau a ser atravessado. A dedução dessa expressão é detalhada no capítulo 7.

5.3.6 Resultados para a regra BDA

As simulações foram realizadas com os seguintes parâmetros: $E_0 = 1$ eV, $E_N = 0.11$ eV, $F = 1$ ML/s e $\nu_0 = 10^{13} s^{-1}$. As temperaturas analisadas foram de $T = 473, 523$ e 573 K e foram simulados tempos de crescimento de 10^4 ML. Exceto quando explicitamente mencionado, apresentamos resultados para 256×256 sítios. A evolução inicial

da superfície para uma temperatura de crescimento de $T = 573$ K e uma barreira fraca de $E_b = 0.02$ eV pode ser observada na figura 5.13. Pode-se verificar o *coarsening* da superfície e o surgimento de estruturas tridimensionais com um tamanho característico na forma de morros. Para tempos muito longos, contudo, a instabilidade é fortemente acentuada gerando superfícies com sulcos profundos e terraços grandes.

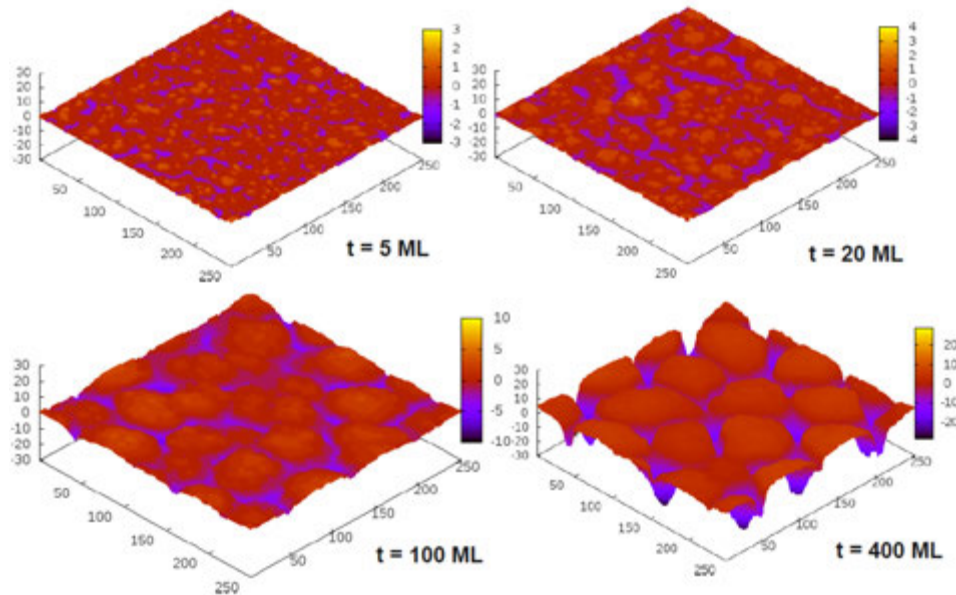


Figura 5.13: Morfologias da superfície para tempos de crescimento variando de 5 a 400 ML. O temperatura de crescimento é de $T = 573$ K e uma pequena barreira de degrau $E_b = 0.02$ eV foi usada.

Uma rica variedade de propriedades espaço-temporais é observada na fase de filmes finos. O modelo apresentado tem uma barreira de degrau intrínseca independente do parâmetro E_b quando $|\Delta h| \geq 2$. Se fizermos $E_b = 0$, o sistema tem uma transição de superfície rugosa para baixa temperatura a um quase camada por camada a altas temperaturas (destaque da figura 5.19). O regime de camada por camada é transiente e torna-se auto-afim para tempos assintóticos, como veremos mais adiante. Contudo, uma barreira fraca de $E_b = 0.02$ eV é suficiente para induzir uma instabilidade dirigida para a formação de morros. Na coluna esquerda da figura 5.14, podemos ver o efeito da temperatura para esta barreira fraca.

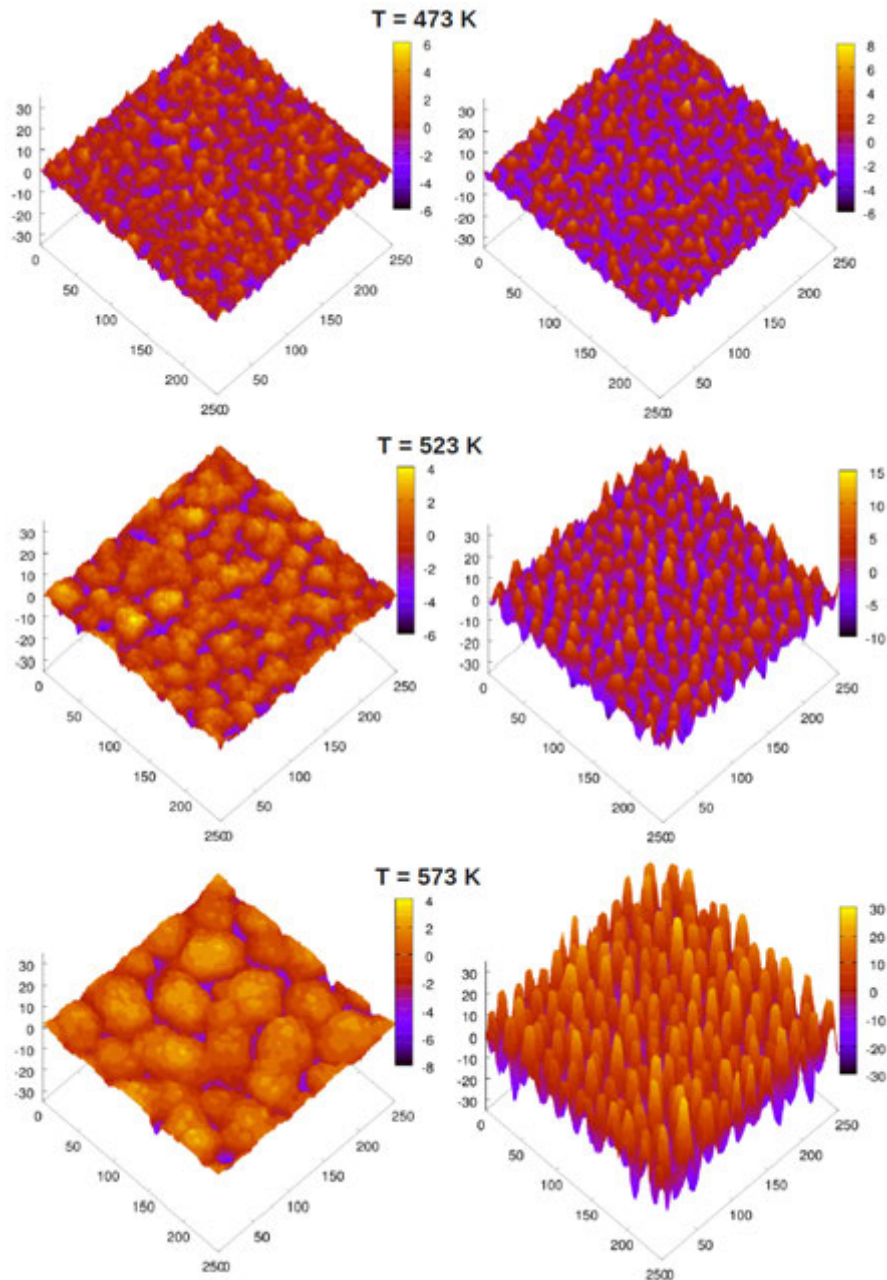


Figura 5.14: Morfologia da superfície para várias temperaturas de crescimento após a deposição de 100 ML. As superfícies da esquerda e da direita correspondem a barreiras de degraus $E_b = 0.02$ eV e $E_b = 0.07$ eV, respectivamente.

A razão de aspecto (altura/largura) decresce com a temperatura, um comportamento também observado em homoepitaxia de materiais semicondutores [48]. Se for usada uma barreira de degrau de $E_b = 0.07$ eV, a morfologia da superfície muda consideravelmente. A difusão ascendente torna-se grande a altas temperaturas gerando estruturas tridimensionais auto-arranjadas, como mostra a parte inferior da figura 5.14. Os detalhes são ilustrados na figura 5.15, em que são mostrados grãos isolados para temperaturas $T = 523$ e 573 K. Temperaturas maiores causam grãos mais altos resul-

tando em um aumento na razão de aspecto.

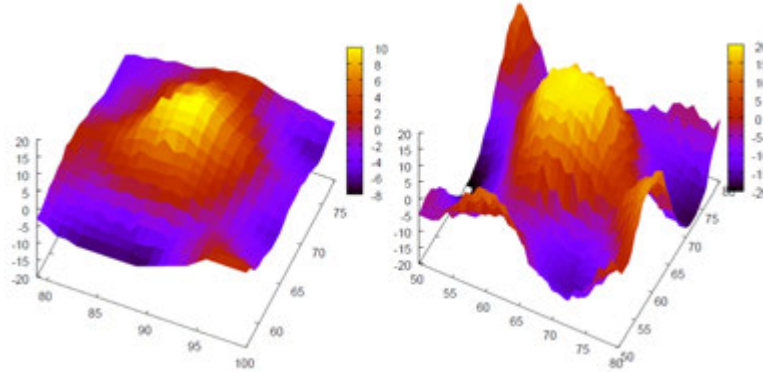


Figura 5.15: Morfologia de dois grãos para $E_b = 0.07$ eV e temperatura de crescimento $T = 523$ K (esquerda) e $T = 573$ K (direita). Ambos os grãos estão na mesma escala.

O limite de filmes espessos também exibe uma dinâmica bastante interessante. Para caracterizarmos a morfologia e a dinâmica da superfície nesse regime usamos a função correlação altura-altura $H(r)$. Funções correlação típicas para distintos tempos de crescimento são apresentadas na figura 5.16. Como discutido, as oscilações na função $H(r)$ reforçam a morfologia de morros. Mais uma vez lançamos mão da teoria de escala dinâmica para caracterizar as superfícies. Recordando o que vimos na seção 5.3.4, no regime de *kinetic roughening* vale a relação de escala $\alpha = \beta/\zeta$.

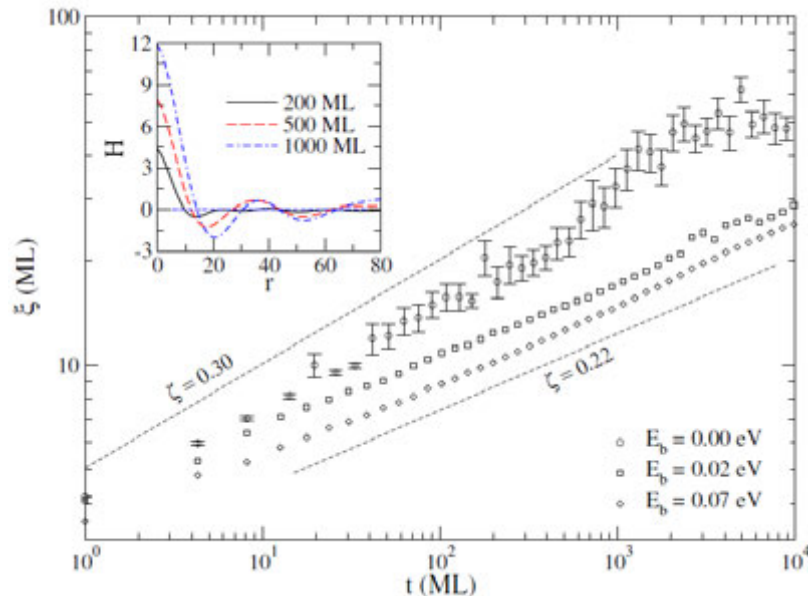


Figura 5.16: O comprimento característico em função do tempo para $T = 473$ K com duas barreiras de degraus diferentes. A inserção mostra a função correlação para diferentes tempos de deposição e $E_b = 0.07$ eV. As curvas correspondem a médias sobre 20 amostras independentes. As barras de erro menores que os símbolos são omitidas. As linhas tracejadas são leis de potência com o expoente indicado como guias visuais.

Para todas as temperaturas investigadas os expoentes de escala mudam se uma

barreira de degrau explícita existe ou não. Para a temperatura baixa de $T = 473$ K e na ausência da barreira de degrau explícita ($E_b = 0$), encontramos um regime de lei de potência com os expoentes de *coarsening* e de crescimento $\zeta = 0.32$ e $\beta = 0.19$, respectivamente, como mostram as figuras 5.16 e 5.18.

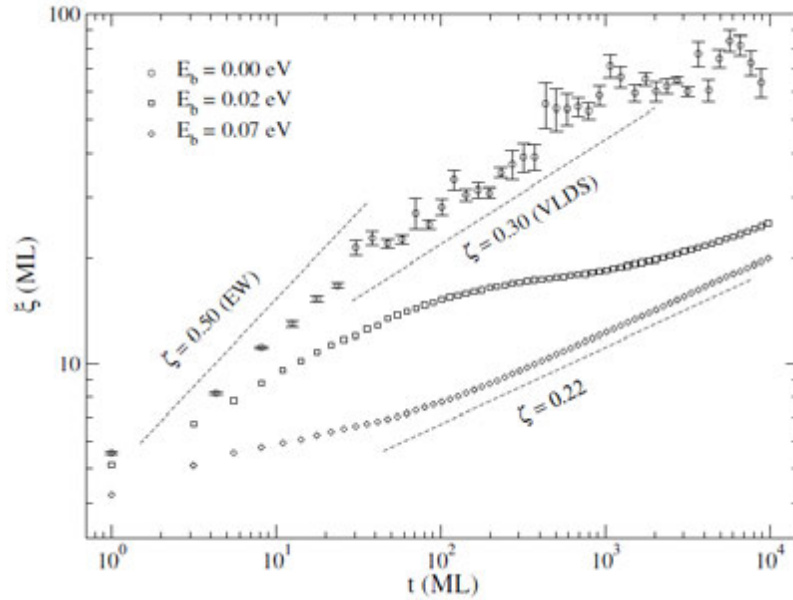


Figura 5.17: O comprimento característico em função do tempo para $T = 523$ K com duas barreiras de degraus diferentes. A inserção mostra a função correlação para diferentes tempos de deposição e $E_b = 0.07$ eV. As curvas correspondem a médias sobre 20 amostras independentes. As barras de erro menores que os símbolos são omitidas. As linhas tracejadas são leis de potência com o expoente indicado como guias visuais.

A evolução da superfície para esses parâmetros é mostrada no anexo 5. Esses valores dos expoentes estão em bom acordo com os expoentes $\zeta = 3/10$ e $\beta = 1/5$ obtidos para a equação de crescimento clássica de Villain-Lai-Das Sarma (VLDS) [39, 103].

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -\nu \nabla^4 h + \lambda \nabla^2 (\nabla h)^2 + \eta(x, t), \quad (5.8)$$

em que $\eta(x, t)$ é um ruído Gaussiano. A equação VLDS foi apresentada na seção 4.3. Expoentes similares são obtidos para temperaturas maiores com $E_b = 0$. No limite de temperatura zero, nosso modelo corresponde ao modelo de Wolf-Villain [39] que tem um *crossover* [109, 117] à classe de universalidade da equação de Edwards-Wilkinson (EW) (equação (4.3)) com expoente $\beta = 0$ (crescimento logarítmico) e $\zeta = 0.5$ para $d = 2 + 1$ [118]. Entretanto, nossas simulações a temperaturas altas exibem um comportamento oposto: um pequeno expoente de crescimento (consistente com o crescimento logarítmico) e um expoente de *coarsening* igual a 0.5 são observados para tempos de crescimento pequenos e, $\beta \approx 1/5$ e $\zeta \approx 3/10$ são observados apenas em

tempos longos. Os resultados sugerem que a difusão, e não as regras de deposição, está governando a dinâmica.

Na presença de uma barreira explícita de ES, os expoentes de escala para $T = 473$ K e $T = 523$ K convergem (mais lentamente para $E_b = 0.02$ eV do que para 0.07 eV) para $\beta = 0.33$ e $\zeta = 0.22$, como mostrado nas figuras de 5.16 a 5.19. Um expoente de crescimento $\beta = 0.33$ também foi obtido para a maior temperatura investigada de $T = 573$ K, mas o expoente de *coarsening* medido $\zeta \approx 0.18$, não parece ser o valor assintótico. De qualquer forma, os expoentes da rugosidade correspondentes, dados por $\alpha = \beta/\zeta$, são maiores do que 1 implicando que a barreira explícita causa o tão conhecido regime dinâmico de super-rugosidade [115]. A parte esquerda da figura 5.20 mostra uma superfície para um tempo longo de deposição obtida para $E_b = 0.07$ eV. Estruturas similares são obtidas para uma pequena barreira $E_b = 0.02$ eV, mas a morfologia facetada é menos evidente. Para $T = 473$ K, o sistema evolui de uma morfologia inicialmente rugosa (figura 5.14) a uma morfologia facetada exibindo morros piramidais como pode ser vista no anexo 6. A dinâmica da superfície torna-se mais rica para temperaturas mais elevadas. Inicialmente, o crescimento rápido de estruturas auto-arranjadas são devido a instabilidade causada pela barreira de degrau. Depois, essas estruturas começam a coalescer e a formar morros de tamanhos grandes também exibindo morfologia piramidal. A evolução da morfologia da superfície pode ser vista no anexo 7.

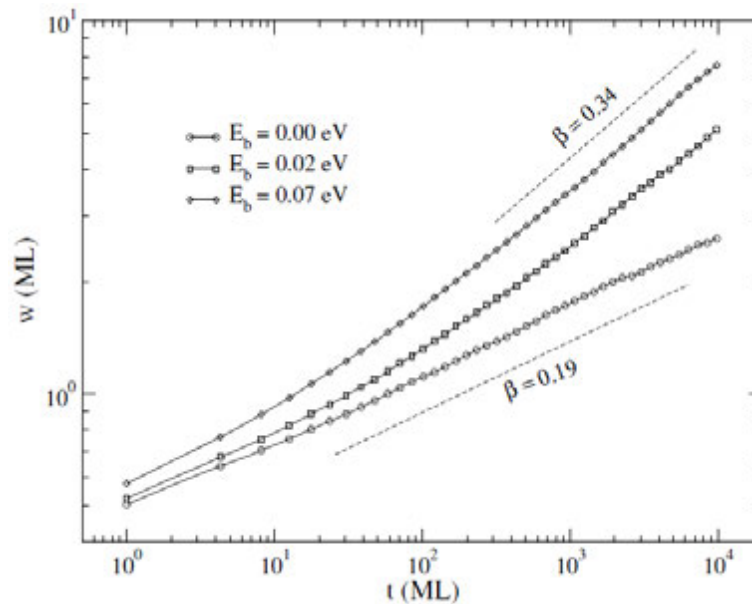


Figura 5.18: Evolução da largura da interface para $T = 473$ K para o modelo BDA com três diferentes valores de barreira E_b . As linhas tracejadas são leis de potência obtidas da regressão dos dados.

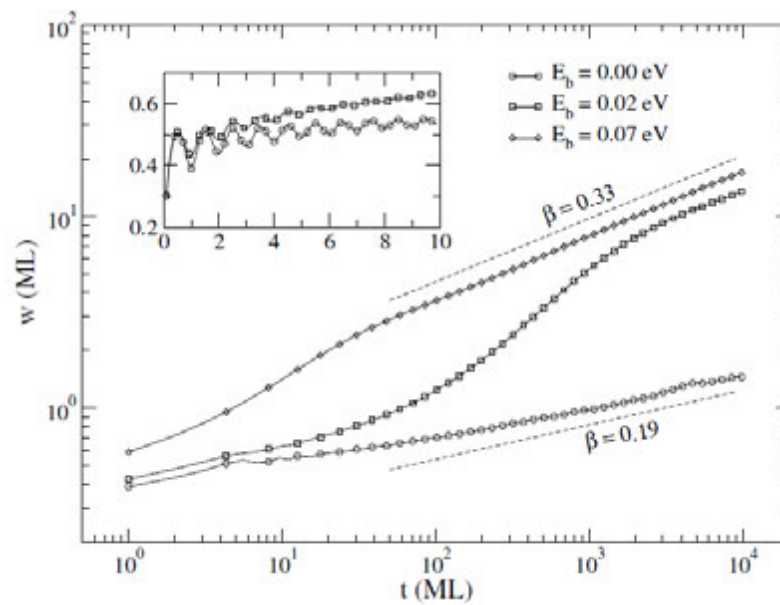


Figura 5.19: Evolução da largura da interface para $T = 523$ K para o modelo BDA com três diferentes valores de barreira E_b . A inserção mostra um crescimento inicial camada por camada para $T = 523$ K. As linhas tracejadas são leis de potência obtidas da regressão dos dados.

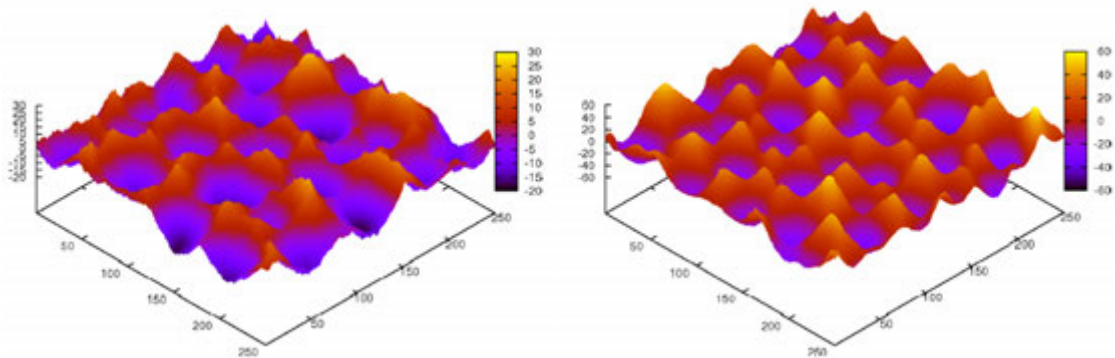


Figura 5.20: Morfologia das superfícies após a deposição de 10^4 ML usando uma barreira de degrau $E_b = 0.07$ eV em temperaturas de $T = 473$ K (esquerda) e $T = 523$ K (direita).

Portanto, estudamos primeiramente a formação de estruturas tridimensionais em sistemas homoepitaxiais que são mais simples, mas ainda complexos como mostramos nas seções anteriores. Somente na reta final do nosso trabalho obtivemos os resultados para sistemas heteroepitaxiais condizentes com os experimentos que pretendíamos reproduzir e que discutiremos a seguir.

5.4 Nucleação de ilhas 3d

Nesta seção apresentamos os resultados preliminares para o estudo de formação de pontos quânticos (QDs) em sistemas heteroepitaxiais por MBE. Esse trabalho foi motivado pelos resultados experimentais obtidos por Ferreira *op cit.* em que moléculas de CdTe são depositadas sobre um substrato de Si(111) - ver seção 2.4.1. Gostaríamos de mencionar que a nossa proposta inicial de tese era estudar esse sistema. Entretanto o sistema mostrou-se muito mais complexo do que prevíamos. O modelo proposto para esse trabalho mostrou-se bastante sensível aos parâmetros incluídos. Por exemplo, as barreiras de ativação (E_0 , E_N , E_b , ...) podem alterar significativamente os resultados obtidos, mesmo para uma variação de 0.01 eV. Como discutido na seção 2.2.1, os valores experimentais dessas barreiras, são obtidos de forma indireta. Assim, seus valores apresentados na literatura não passam de mera estimativa [7], o que torna o ajuste dos parâmetros desse modelo uma tarefa bastante complexa. Além disso, como dito, a proposta para esse trabalho foi gerada a partir de um resultado experimental heteroepitaxial [1]. O modelo apresentado nas subseções anteriores para o estudo de morfologia de arranjo de morros permite apenas estudos em homoepitaxia. Assim, o estudo de sistemas heteroepitaxiais demanda a inclusão de mais um parâmetro no modelo original. O modelo usado aqui para o estudo de QDs é o mesmo proposto na seção 5.2, com uma pequena adaptação na taxa de difusão D para sistemas heteroepitaxiais:

$$D(n; T) = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_0 + n_{aa}E_{aa} + n_{ab}E_{ab}}{k_B T}\right), \quad (5.9)$$

em que $E_{\sigma\delta}$ é a energia de coordenação entre as espécies σ e δ ; n_{aa} o número correspondente de coordenações entre primeiros vizinhos da mesma espécie (incluindo o da camada abaixo), e n_{ab} o número de ligações entre diferentes espécies. Por se tratar de substratos $\{111\}$, consideramos $0 \leq n_{aa} \leq 7$ (6 laterais e 1 abaixo). Se a partícula que irá difundir repousa sobre outra de mesma espécie, $n_{ab} = 0$. Por outro lado, se essa partícula repousa diretamente sobre o substrato, $n_{ab} = 1$. Um ponto importante a destacar é que, ao contrário dos resultados anteriores, nas simulações realizadas para nucleação de ilhas o substrato é inerte: os átomos que constituem o substrato são proibidos de difundir. Essa regra está de acordo com a observação experimental [1]. Para essa faixa de temperaturas utilizada o substrato de Si é estável durante todo o crescimento. A regra para difusão entre camadas para esse estudo de nucleação de ilhas 3d é a BDA descrita na seção 5.3.5.

Estamos interessados somente no regime de poucas camadas desse modelo que permite obter a nucleação de ilhas tridimensionais diretamente sobre o substrato (modo

VW discutido no capítulo 2). Os comportamentos da densidade de QDs com a temperatura de crescimento podem ser controlados pelos parâmetros do modelo. Esses resultados incluem os comportamentos dessas densidades de QDs típicas de sistemas que seguem tanto o modo de crescimento SK como o modo VW. Mostramos que o modelo reproduz os resultados experimentais apresentados na seção 2.4.1. Vale ressaltar que tratam-se de resultados que ainda necessitam de alguns ajustes dos parâmetros do modelo para uma melhor proximidade quantitativa dos resultados experimentais. Entretanto, como mostraremos, a essência do experimento foi capturada.

Os parâmetros do modelo são apresentados a seguir. Os estudos foram feitos em redes de 512×512 sítios. Para melhor visualização dos detalhes morfológicos das superfícies obtidas são apresentadas janelas de observação dos substratos de tamanho 256×256 . A energia de ativação térmica para difusão superficial $E_0 = 0.9$ eV, a energia de ligação entre partículas de mesma espécie $E_{aa} = 0.08$ eV e $E_{ab} = 0.04$ eV. Conforme os dados experimentais da referência [1], a quantidade de material depositado sobre o substrato é $C = 1.6$ ML, e a taxa de deposição é $F = 0.01$ ML/s; a temperatura de crescimento varia entre 200 e 300° C como mostraremos aqui, e a intensidade da barreira em degraus varia de acordo com o modo de crescimento que pretende-se obter. Seus valores e implementação das regras para essas barreiras são descritas a seguir.

Para um valor de barreira de ES fixa, independentemente de sua intensidade, obtemos QDs cada vez maiores com a temperatura. Tanto o diâmetro médio quanto a altura média aumentam de forma similar a sistemas que seguem o modo de crescimento SK (apresentado na seção 2.4.1). A figura 5.21 mostra a morfologia da superfície obtida por nosso modelo para uma barreira fixa de $E_b = 0.03$ eV. O comportamento da densidade média de QDs e do diâmetro médio deles com a temperatura, também são semelhantes aos do modo SK. A densidade dessas nanoestruturas diminui com a temperatura, enquanto o diâmetro médio da base torna-se cada vez maior. A figura 5.22 ilustra esse resultado obtido para simulações com 30 amostras. Nessa figura verifica-se um estágio inicial de decrescimento do diâmetro médio com a temperatura seguido do regime de crescimento esperado. Para as mais baixas temperaturas estudadas as ilhas são coalescidas e a medida que a temperatura se eleva inicia-se o desprendimento umas das outras. Até aproximadamente 220° C suas bases estão unidas, sendo contabilizadas como uma única ilha. Note que o comportamento a partir de 220° C é muito parecido com experimentos de crescimento de submonocamadas de Ag/Ag(100) mostrado na figura 2.17.

Esse resultado pode ser explicado com o seguinte argumento: devido a menor afinidade entre espécies diferentes a taxa de difusão das partículas sobre o substrato inicial permite que um adátomo com poucas ligações laterais tenha uma probabilidade ele-

vada de se desligar de seu sítio e encontrar outros energeticamente mais favoráveis. Por esse motivo, essas partículas também têm probabilidade elevada de superar a barreira de degrau pois sua ligação com o substrato é fraca. Portanto, o resultado final será uma estrutura que minimiza área de contato entre as espécies diferentes e maximiza o número de ligações entre a mesma espécie. O resultado são agregados em forma de gotas esféricas que podemos observar na figura 5.21. Note que quanto maior a temperatura, mais intensos são esses efeitos e, portanto, são obtidos QDs com maior massa e menor área.

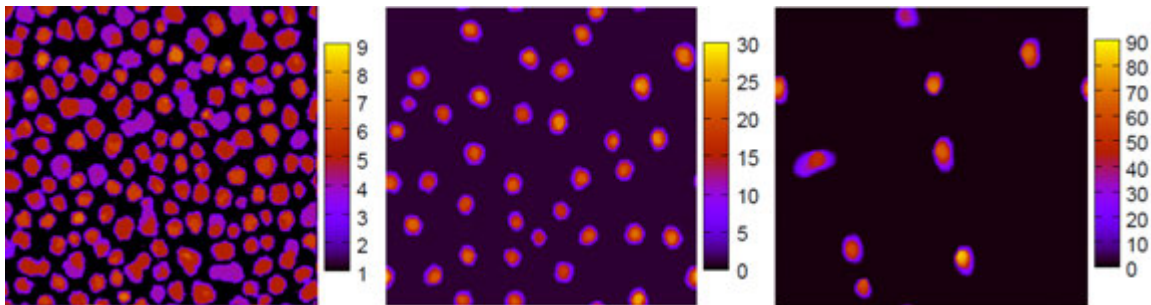


Figura 5.21: Pontos quânticos obtidos pelo modelo BDA com uma barreira de ES fixa para $T = 200^\circ\text{C}$ (esquerda), $T = 250^\circ\text{C}$ (centro) e $T = 300^\circ\text{C}$ (direita), para uma janela de observação de 256×256 . Esse comportamento é semelhante ao do modo de crescimento SK.

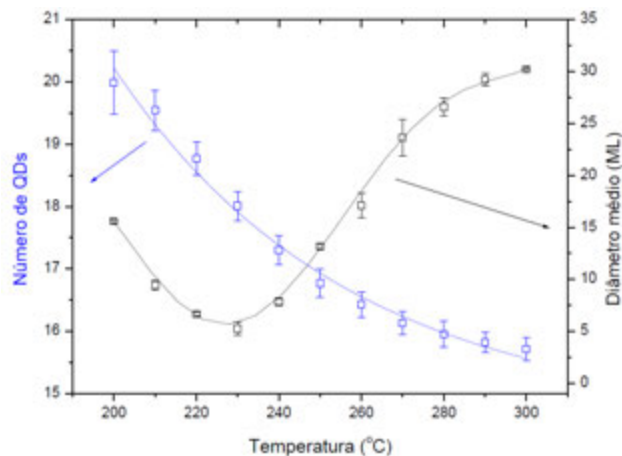


Figura 5.22: Comportamento da densidade média e do diâmetro médio dos QDs mostrados na figura 5.21. A densidade diminui com a temperatura enquanto que o volume médio dos QDs aumenta com a mesma.

Os parâmetros do modelo podem, por exemplo, ser alterados de forma que surjam QDs com maior diâmetro médio inicial. Pode-se ainda ter um certo controle da razão de aspecto dessas estruturas pelo ajuste principalmente das energias de ligações entre partículas E_{aa} e E_{ab} , e ainda pela intensidade da barreira de ES. Esses resultados não são apresentados nessa tese, pois são resultados que desviam da essência proposta de produzir o comportamento invertido dos QDs crescidos com o modo VW.

Para inverter esse comportamento da densidade e diâmetro dos QDs, como no caso de sistemas que seguem o modo VW, nós propomos que a barreira de degrau deve aumentar com a temperatura de crescimento para inibir o fluxo ascendente que, conforme explicado anteriormente, provoca o comportamento do modo SK para a distribuição de QDs. Assim, propomos heurísticamente uma barreira de degrau que aumenta com a temperatura da forma:

$$E_b(T) = E_b^0 \left[\frac{T}{T_r} - 1 \right], \quad (5.10)$$

em que E_b^0 é um parâmetro relativo a uma barreira em degrau e T_r é uma temperatura-referência utilizada no modelo, definida como a menor temperatura da faixa estabelecida em [1]. Esses parâmetros foram ajustados de forma que a barreira $E_b(T) \approx 0$ a 0.40 eV no intervalo de 200 a 300°C usando $E_b^0 = 2$ eV e $T_r = 473$ K, correspondendo às condições experimentais similares àquelas da referência [1].

A evolução morfológica das ilhas em função da temperatura pode ser verificada na figura 5.23. Essa figura deixa evidente que o diâmetro médio das ilhas geradas pelo modelo diminui enquanto que a altura média aumenta com o aumento da temperatura, como observado para o modo VW na referência [1]. As ilhas tornam-se cada vez mais estreitas e altas fazendo com que a razão de aspecto (altura/largura) aumente com a temperatura. O aumento da razão de aspecto também ocorre no modo SK. No modo VW porém, a evolução da razão de aspecto com a temperatura mostra-se mais acentuada pois a quantidade de material em uma dada ilha é muito maior do que o mostrado na figura 5.21. Note que a altura média das ilhas não muda de forma muito significativa, enquanto que a largura é fortemente reduzida.

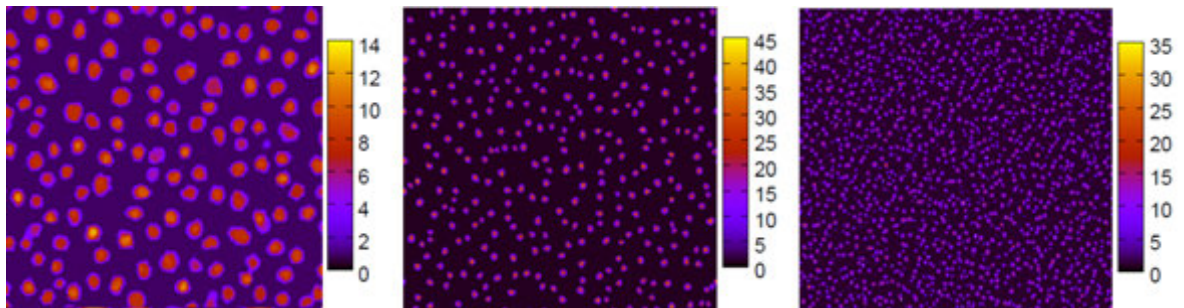


Figura 5.23: Morfologia das superfícies obtidas pelo modelo proposto com barreira de ES crescente com a temperatura, para $T = 210^\circ\text{C}$ (esquerda), $T = 250^\circ\text{C}$ (centro) e $T = 300^\circ\text{C}$ (direita). Esse comportamento é o mesmo obtido em [1] para o modo VW.

A curva de distribuição de tamanhos de QDs é mostrada na seção 2.4.1 obtida em [1]. A semelhança dessas curvas com àquelas obtidas por Ferreira *et al.* é notável. Para

as temperaturas mais elevadas a distribuição possui uma menor dispersão, o que indica que as larguras dos QDs são mais bem definidas. Além disso o pico da distribuição desloca-se para a esquerda com a temperatura, indicando que a largura média das ilhas diminui com a mesma. Esse resultado pode ser confirmado observando-se a curva mostrada na figura 5.24. Para $T = 210^\circ\text{C}$ a distribuição de tamanhos de QDs aparenta possuir dois picos próximos, e para $T = 250^\circ\text{C}$ e $T = 300^\circ\text{C}$ ombros que diminuem com a temperatura, exatamente como nos resultados experimentais apresentados (figura 2.20). A observação de curvas bimodais é um resultado muito interessante pois essas distribuições não são exclusividade de experimentos com o modo VW [119].

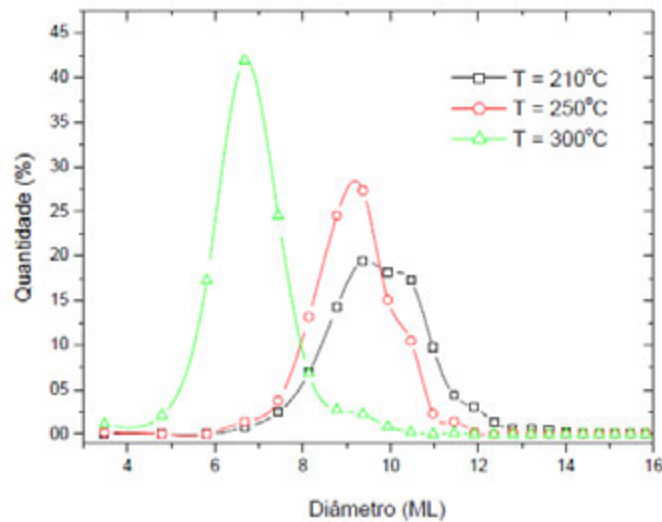


Figura 5.24: Distribuição da largura dos QDs com a temperatura para uma barreira $E_b(T)$.

O comportamento da densidade dos QDs com a temperatura pode ser visto na figura 5.25. Este resultado também concorda qualitativamente com os resultados encontrados por Ferreira *et al.* (figura 2.20), a parte de uma pequena faixa inicial de temperaturas. Nesta, há uma competição entre a separação de ilhas coalescidas e o aumento no número de nucleações com a temperatura. A partir de aproximadamente 220°C a quantidade de ilhas aumenta com a temperatura. Esses resultados foram obtidos para simulações com 30 amostras.

Na figura 5.26 esse mesmo comportamento é observado para outros valores de energia de ligação: $E_{aa} = 0.11$ eV e $E_{ab} = 0$.

Para esse conjunto de parâmetros observamos comportamento semelhante ao ilustrado na figura 5.23. Nesse caso, para $T = 473$ K a coalescência de ilhas é evitada e os QDs tornam-se mais destacados. Ambos os resultados apresentados para os dois diferentes conjuntos de parâmetros descrevem de forma muito satisfatória os resultados obtidos por [1]. Contudo, o mecanismo físico que gera uma barreira de degrau tão elevada e dependente da temperatura ainda não está elucidado. É possível que essa

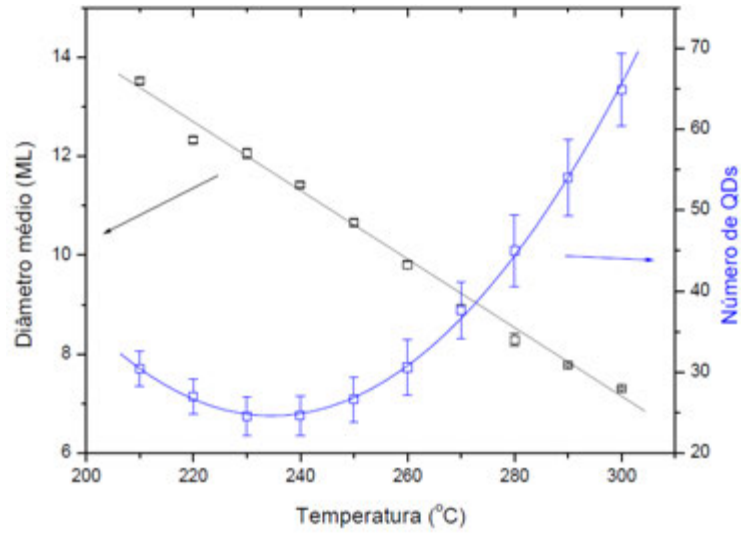


Figura 5.25: Comportamento do diâmetro médio e da quantidade de ilhas em função da temperatura para o modelo com $E_b(T)$, em uma rede de tamanho 512×512 .

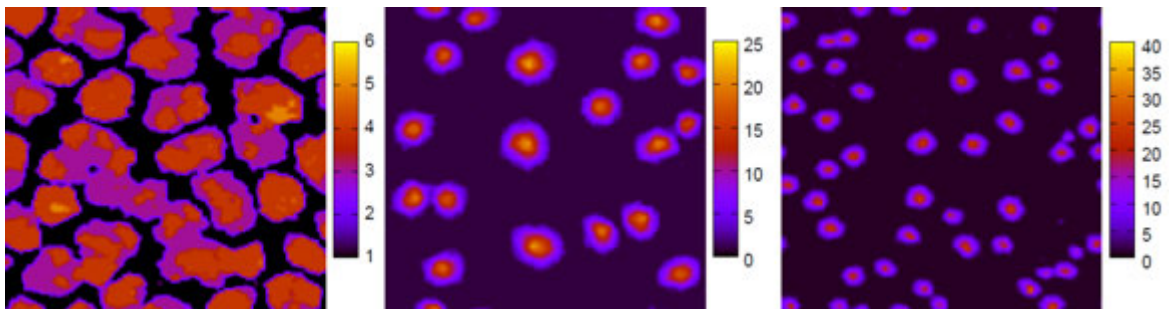


Figura 5.26: Superfícies geradas com os mesmos parâmetros da figura 5.26 com $E_{aa} = 0.11$ eV e $E_{ab} = 0$ para diferentes temperaturas: $T = 200^\circ\text{C}$ (esquerda), $T = 250^\circ\text{C}$ (centro) e $T = 300^\circ\text{C}$ (direita); numa janela de observação de 128×128 .

grande intensidade da barreira de ES seja um efeito de origem coletiva dos adátomos em uma mesma ilha. Assim, indicamos para investigações futuras a inclusão de efeitos termodinâmicos para o entendimento da relação E_b com o tamanho das ilhas e com a temperatura de crescimento.

Capítulo 6

Conclusões e perspectivas futuras

6.1 Morfologia com arranjo de morros

A formação de padrões em filmes semicondutores produzidos por técnicas epitaxiais é objeto de interesse básico e tecnológico. A formação de estruturas tridimensionais é relacionada com a famosa barreira de Ehrlich-Schwoebel (ES). Esta barreira normalmente é implementada em simulações Monte Carlo (SMC) inibindo-se a taxa de difusão das partículas ao descender degraus em uma superfície. Nós investigamos a formação de morros em SMC com um modelo para epitaxia de feixe molecular com difusão termicamente ativada. Neste trabalho estudamos a evolução morfológica de superfícies crescidas por MBE para duas regras de difusão entre camadas: *(i)* barreira dependente do número de ligações entre primeiros vizinhos laterais (BDL) e *(ii)* barreira dependente explicitamente da altura do degrau (BDA). Apresentamos as conclusões desse trabalho dividindo os resultados obtidos para cada uma dessas regras.

6.1.1 Modelo BDL

A regra BDL independe de se as partículas estão se movendo em um degrau ascendente ou descendente. As simulações desse modelo foram comparadas com um modelo padrão tendo apenas uma barreira em degrau descendente (BDD). Nós mostramos que as regras BDD e BDL são equivalentes a baixas temperaturas, quando a difusão entre camadas, de partículas ligadas, é pequena. Contudo, se aumentarmos a temperatura do substrato numa faixa compatível com várias situações de experimentos (tipicamente de $\Delta T \geq 100$ K), o modelo padrão se torna altamente instável e forma estruturas colunares incomuns com uma largura de interface anormalmente grande. O nosso modelo gera morfologia com arranjo de morros bem comportada mesmo na condição de uma barreira nula para partículas ligadas. A análise do fluxo de partículas entre cama-

das mostra que a regra BDD tem uma corrente positiva (ascendente) anormalmente grande, responsável por um crescimento colunar instável. Por outro lado, a corrente na regra BDL tende a um estado estável teoricamente necessário para a seleção de inclinação de morros [82, 96].

O caso de uma barreira igual para partículas ligadas e livres na superfície também foi investigada com a regra BDL. Esta situação é particularmente interessante devido a simetria entre as barreiras em degraus ascendente e descendente (ver figura fig:27b). Ao contrário do modelo de Wolf-Villain com barreira de ES em 1 + 1 dimensões [110], o modelo com BDL também produz morros para uma barreira em degrau simétrica. Foi observada uma corrente negativa se aproximando de um valor algebricamente nulo (decai rápido), significando que o balanço entre as difusões para cima e para baixo, teoricamente necessárias para a seleção de inclinação, é estritamente alcançada em tempos infinitos quando a largura das interfaces já estão saturadas.

Também investigamos o caso assimétrico com barreiras relativas distintas $\Delta E_b = E_{b0} - E_{bn}$. Para uma barreira relativa negativa, barreiras fortes para partículas ligadas, têm uma fase longa com um crescimento camada por camada que é observado no início do crescimento e sofre uma transição (*crossover*) para uma *kinetic roughening* para tempos longos. Próximo a este *crossover*, é observada uma dependência reentrante da largura da interface com a temperatura. Este comportamento também foi experimentalmente observado no crescimento de Ag/Ag(100) entre outros sistemas [8].

Finalmente, determinamos a evolução da largura da interface e comprimento característico para a caracterização do regime de *kinetic roughening*. Foram obtidas as leis de escala $w \sim t^\beta$ e $\xi \sim t^\zeta$ em que $\beta \approx 0.31$ e $\zeta \approx 0.22$. Esses expoentes correspondem ao famoso regime de super-rugosidade em que $\alpha = \beta/\zeta > 1$.

6.1.2 Modelo BDA

O modelo BDA produz superfícies com morfologia de arranjo de morros mesmo para uma barreira de degrau fraca de $E_b = 0.02$ eV, um valor muito menor que uma interação típica entre primeiros vizinhos $E_N = 0.11$ eV usada nas SMCs apresentadas. Para uma barreira de intensidade intermediária $E_b = 0.07$ eV, são obtidas estruturas tridimensionais auto-arranjadas. A razão de aspecto (altura/largura) dessas estruturas diminuem com a temperatura para uma barreira fraca, mas aumenta para uma barreira intermediária.

Investigamos também o limite de filmes espessos usando os expoentes de crescimento de e *coarsening*, definidos como $w(t) \sim t^\beta$ e $\xi \sim t^\zeta$, respectivamente. Na ausência de uma barreira, a interface sofre *kinetic roughening* com os expoentes $\beta \approx 0.19$ e $\zeta \approx 0.30$, que são os expoentes da equação não-linear de Villain-Lai-Das Sarma (VLDS) [39, 103]

para epitaxia por feixe molecular (MBE). Com uma barreira de degrau, o expoentes mudam para $\beta \approx 0.33$ e $\zeta \approx 0.22$, que faz com que o expoente da rugosidade $\alpha = \beta/\zeta > 1$ e se inicia o regime de escala de super-rugosidade [80] na evolução da superfície. Este regime é caracterizado por estruturas piramidais grandes que são observadas em sistemas de MBE como Ge(100) [48] e Cu(100) [58]. Mesmo com um grande número de modelos propostos para reproduzir sistemas específicos com morfologia piramidal [8], nosso modelo, mesmo sendo bastante simples, é robusto e não necessita de qualquer tipo de ajuste de parâmetro para isso.

Os modelos apresentados possuem duas características que foram negligenciadas em grande parte da literatura de modelagem em SMC de crescimento epitaxial: a influência da altura dos degraus na barreira de ES e uma barreira explícita quando a partícula está executando uma difusão ascendente. Esta última é particularmente interessante já que a regra para o movimento através de uma quina torna-se simétrico em relação aos movimentos de subida e descida de degraus (figura 5.12 (b)). Em fim, a forma específica da probabilidade de difusão entre camadas (equação 5.7) não é essencial para a dinâmica da superfície. Também simulamos, mas não mostramos aqui, um modelo em que a equação 5.7 é trocada por $P_h = p$ para $|\Delta h| \geq 2$ e observamos que todas as propriedades e expoentes de escala são preservados.

Além do estudo em morfologia de arranjo de morros, usamos o modelo BDA para estudar nucleação de ilhas 3d que seguem o modo de crescimento Volmer-Weber. As conclusões desse estudo são feitas a seguir.

6.2 Nucleação de ilhas 3d

Esse estudo foi motivado pelos resultados experimentais obtidos por Ferreira *et al.* [1] para o crescimento de QDs de CdTe/Si(111). Relata uma diminuição do tamanho médio e um aumento na densidade dos QDs obtidos com o aumento da temperatura. Para isso, propusemos uma mudança na taxa de difusão do modelo BDA para adaptá-lo a investigação dos processos físicos envolvidos no crescimento de sistemas heteroepitaxiais. Essa taxa passa a depender da energia de ligação entre espécies químicas diferentes. A principal mudança do modelo é a introdução de uma barreira de degrau que pode variar com a temperatura de crescimento. Utilizando uma barreira que varia linearmente com a temperatura, foi possível reproduzir qualitativamente os resultados obtidos na referência [1]. No resultado experimental referido, ao contrário de crescimentos no modo SK, as curvas da distribuição de diâmetros dos QDs (figura 2.20) possuem dispersão menor para temperaturas mais altas, e o diâmetro médio dos QDs diminui com o aumento da temperatura. Os resultados obtidos pelo nosso mo-

delo são bastante semelhantes aos resultados experimentais (figura 5.24). Exibem uma distribuição bimodal para temperaturas mais baixas, como a obtida na referência [1]. Os comportamentos da densidade e do diâmetro médio dos QDs com a temperatura obtidos por nosso modelo são os mesmos obtidos no experimento.

Além de reproduzir os resultados obtidos para sistemas que seguem o modo de crescimento VW de forma bastante satisfatória, nosso modelo é capaz de obter os comportamentos de densidade e tamanho médio de QDs com a temperatura, como os sistemas que seguem o modo SK.

Apesar do modelo ser bastante versátil para a investigação de fenômenos de nucleação 3d, o mecanismo físico que gera uma barreira de degrau tão elevada e dependente da temperatura ainda não está elucidado. Como perspectivas futuras, incluímos um estudo mais detalhado desse modelo e o entendimento desses processos cinéticos de barreiras em degraus.

Como perspectiva futura para o estudo da morfologia de morros incluímos a implementação de uma regra de difusão em degraus de altura de multicamadas no modelo BDL, para uma maior proximidade com um crescimento real.

Capítulo 7

Anexos

Anexo 0 - Dedução da probabilidade P_h do modelo BDA

A seguir apresentamos a dedução da equação 5.7 (P_h) para difusão entre camadas do modelo BDA, apresentada na seção 5.3.5.

Consideremos uma rede discreta unidimensional contendo $L + 1$ sítios, representada pela figura 7.1.

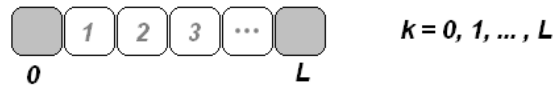


Figura 7.1: Ilustração de uma rede discreta unidimensional contendo $L + 1$ sítios.

Um acaminhante aleatório com probabilidade de passos $p_+ = p_- = 1/2$, temos a solução da referência [116] (equações 2.8 e 2.9):

$$q(0|k) = \frac{L - k + \omega/(\omega + 1)}{L + \rho/(1 - \rho) + \omega/(\omega + 1)} \quad (7.1)$$

e

$$q(L|k) = \frac{k + \rho/(1 - \rho)}{L + \rho/(1 - \rho) + \omega/(\omega + 1)} \quad (7.2)$$

em que $q(0|k)$ é a probabilidade do caminhante $t = 0$ estando na posição k alcançar 0, e $q(L|k)$ é a probabilidade do caminhante $t = 0$ estando na posição k alcançar L . Quando a partícula salta para os contornos é refletida ou absorvida com respectivas probabilidades ρ e $(1 - \rho)$ na origem e ω e $(\omega - 1)$ em L .

Vamos considerar primeiramente o caso de uma partícula ao difundir em um degrau ascendente conforme a figura 7.2:

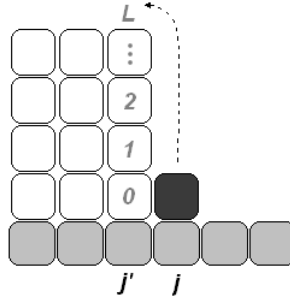


Figura 7.2: Ilustração de um degrau multicamadas ascendente contendo $L + 1$ sítios. A partícula inicialmente em um sítio j (em cinza escuro) tenta a difusão para um sítio j' para assumir a posição indicada pela seta.

em que $\Delta h = h_{j'} + 1 - h_j$ é a diferença de altura entre as posições inicial e final.

Devido a agitação térmica a partícula salta inicialmente para a posição “1” da figura 7.2 onde se fixa temporariamente. A probabilidade disso ocorrer é $\exp(-nE_N/k_B T)$ em que n é o número de ligações entre primeiros vizinhos laterais.

A partir da posição “1” a partícula inicia um passeio aleatório sem tendência ao longo do degrau, até retornar à sua posição original ou cruzar todo o degrau.

O movimento na quina é um movimento de segundo vizinho e também envolve a barreira de E_b .

Para esse caso vamos considerar mais uma vez a figura 7.1 em que $k = 0$ a probabilidade de ser refletido é $P_{ref} = 0$ e a probabilidade de ser absorvido é $P_{abs} = 1$, logo $\rho = 0$. E que $k = L$ a probabilidade de ser refletido é $P_{ref} = 1 - p$ e a probabilidade de ser absorvido é $P_{abs} = p$, logo $\omega = 1 - p$, em que $p = \exp(-E_b/k_B T)$ imita a barreira de ES.

Quando a partícula é absorvida em $k = 0$, retorna a posição de origem e quando é absorvida em $k = L$, cruza o degrau e fixa-se na no topo do degrau (no sítio j'). Para encontrar a solução temos $k = 1$, $L = \Delta h$ na expressão (7.2):

$$P_h = \frac{1}{\Delta h + (1 - p)/p} = \frac{p}{1 + p(\Delta h - 1)} \quad (7.3)$$

Vamos agora encontrar a probabilidade da partícula descer um degrau tomando por base a figura 7.3. Note que desta vez $\Delta h < 0$.

Mais uma vez a partícula sofre uma excitação térmica que a move para a posição $h_j - 1$ (“3” da figura 7.3). Isso ocorre com probabilidade $\exp(-nE_N/k_B T) \times \exp(-E_b/k_B T)$, em que $\exp(-E_b/k_B T)$ é p (barreira devido a quina).

O segundo passo é seguir um passeio aleatório partindo da posição “3” ($= L - 1$) para o caso da figura 7.3. Na equação 7.1, $k = L - 1$ e $L = |\Delta h|$. Daí chegamos a:

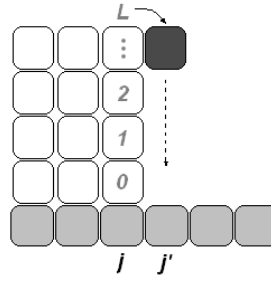


Figura 7.3: Ilustração de um degrau multicamadas descendente contendo $L + 1$ sítios. A partícula inicialmente em um sítio j (em cinza escuro) tenta a difusão para um sítio j' para assumir a posição indicada pela seta.

$$P_h = \frac{L - (L - 1) + (1 - p)/p}{L + (1 - p)/p} = \frac{(p + 1 - p)/p}{(p|\Delta h| + 1 - p)/p} = \frac{1}{1 + p(|\Delta h| - 1)} \quad (7.4)$$

Incluindo o termo p a P_h chegamos a

$$P_h = \frac{p}{1 + p(|\Delta h| - 1)}. \quad (7.5)$$

As equações 7.4 e 7.5 são iguais, portanto para essa regra não importa se a difusão é ascendente ou descendente.

Anexo 1

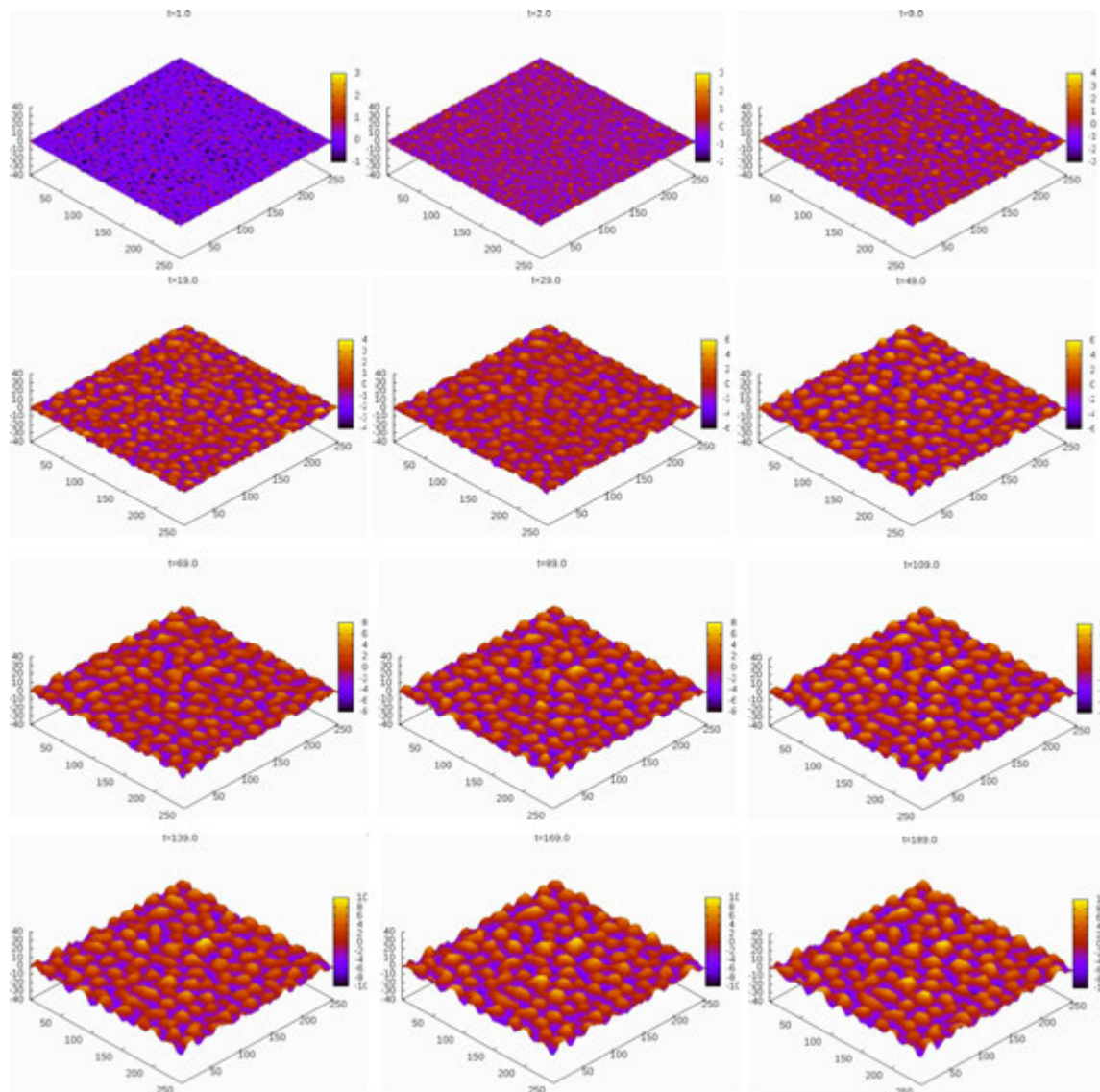


Figura 7.4: Evolução temporal da morfologia da superfície gerada pelo modelo BDL para $T = 250^\circ \text{C}$. As barreiras de degraus são $E_{bn} = 0$ e $E_{b0} = 0.05 \text{ eV}$. No topo de cada figura t representa o tempo de deposição.

Anexo 2

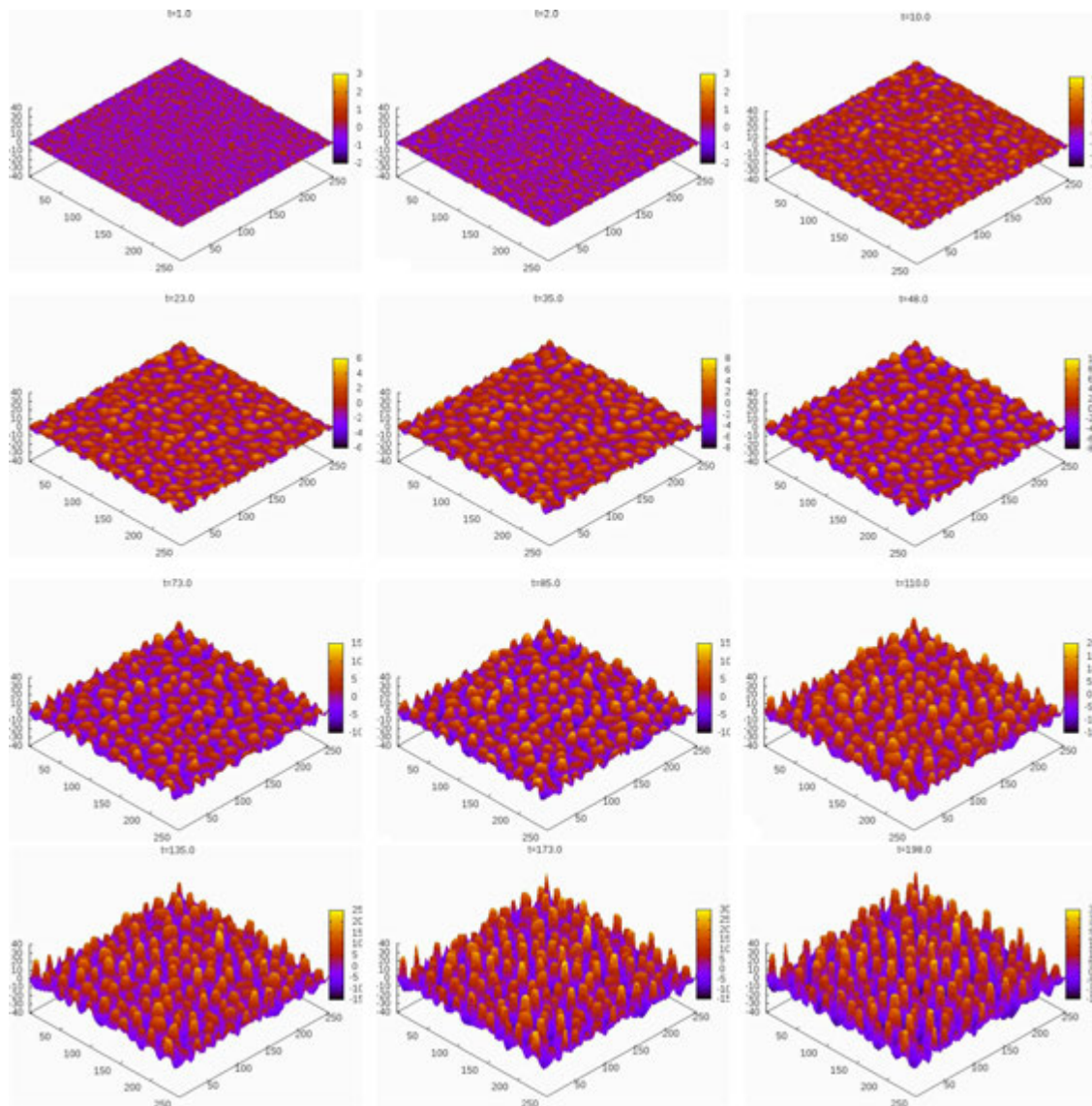


Figura 7.5: Evolução temporal da morfologia da superfície gerada pelo modelo BDD para $T = 250^\circ \text{C}$. A barreira de degrau é $E_b = 0.05 \text{ eV}$. No topo de cada figura t representa o tempo de deposição.

Anexo 3

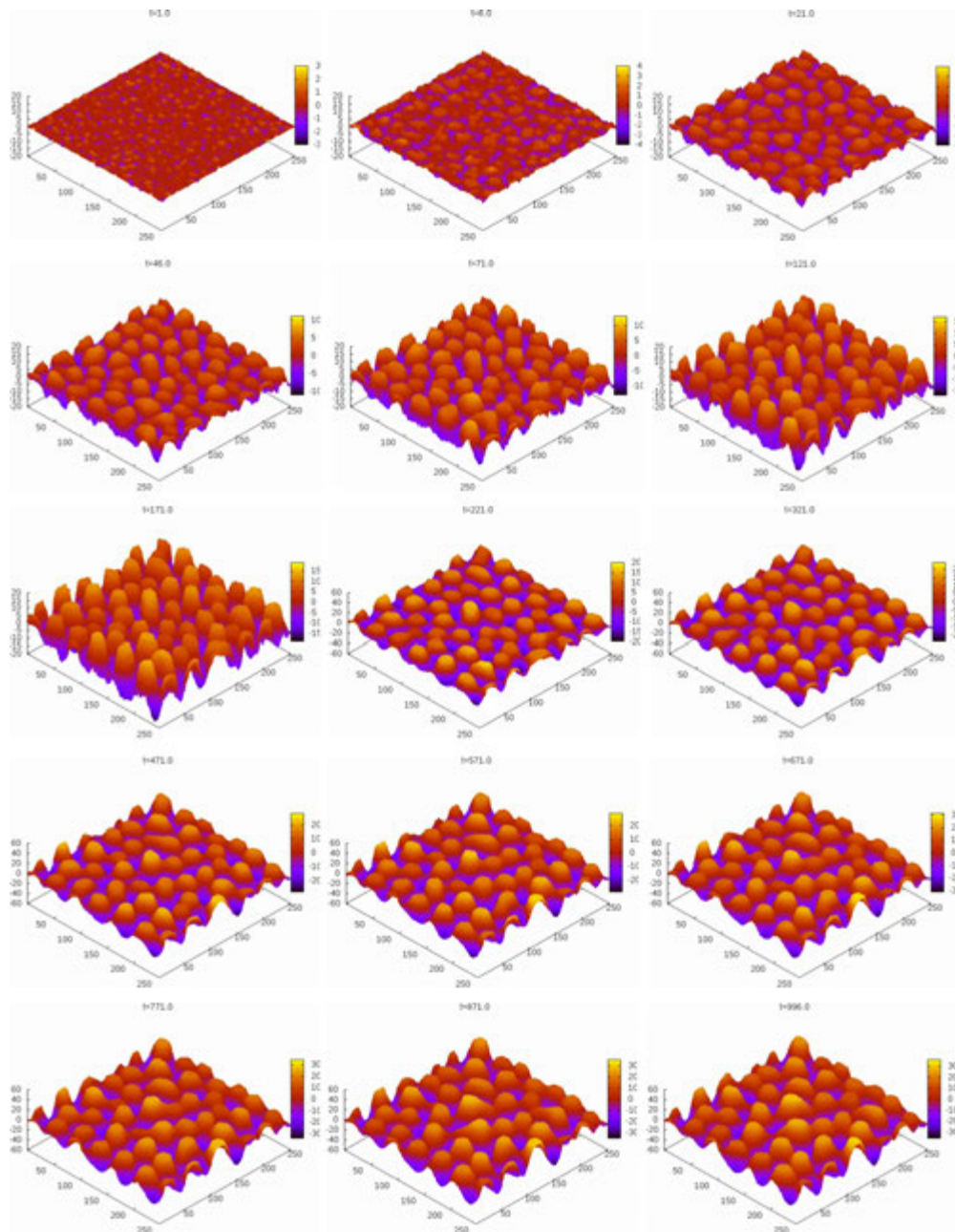


Figura 7.6: Evolução temporal da morfologia da superfície gerada pelo modelo BDL para $T = 300^\circ \text{C}$. A barreira relativa de degrau é $\Delta E_b = -0.02 \text{ eV}$ (t é o tempo de deposição).

Anexo 4

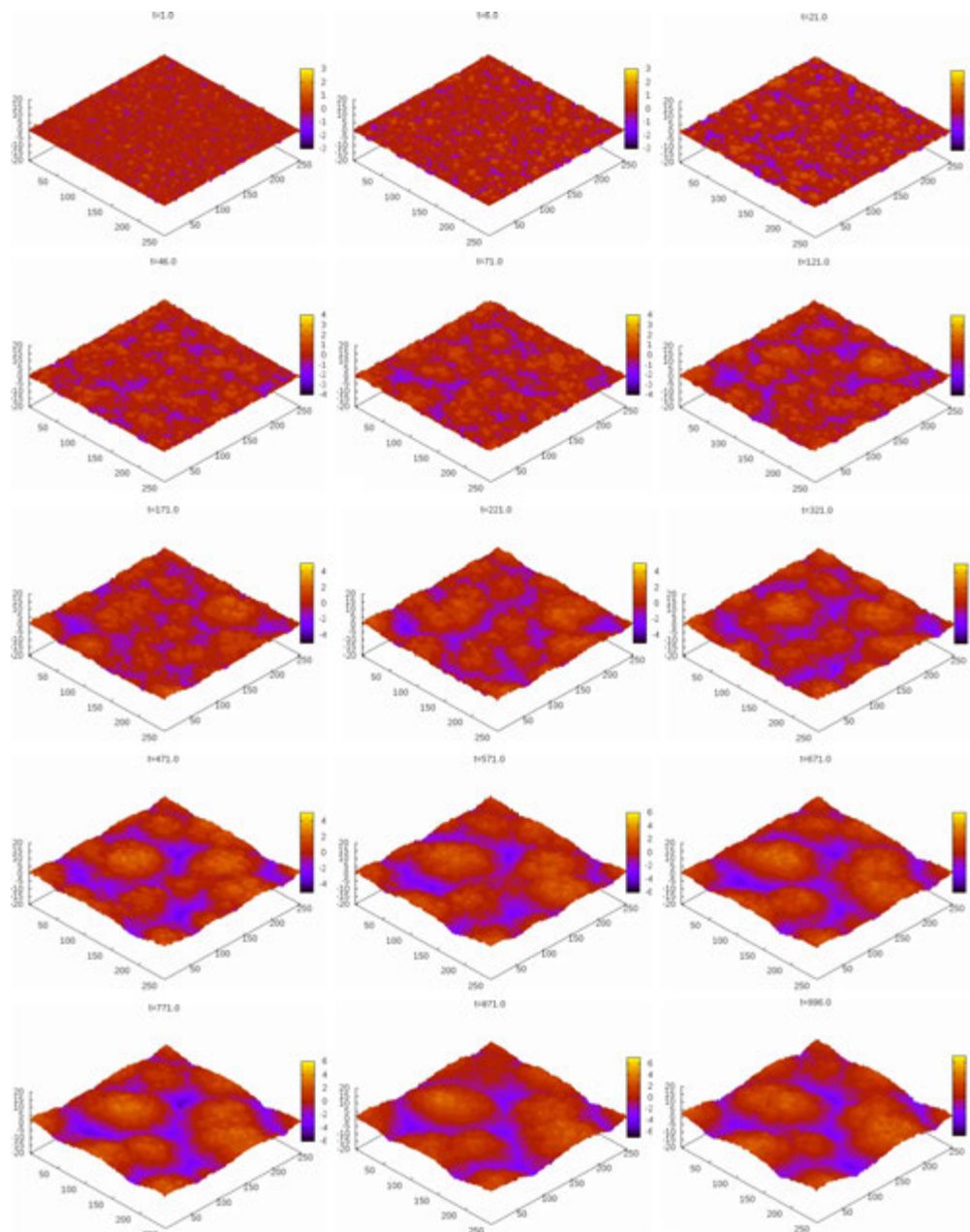


Figura 7.7: Evolução temporal da morfologia da superfície gerada pelo modelo BDL para $T = 300^\circ \text{C}$. A barreira relativa de degrau é $\Delta E_b = 0.04 \text{ eV}$ (t é o tempo de deposição).

Anexo 5

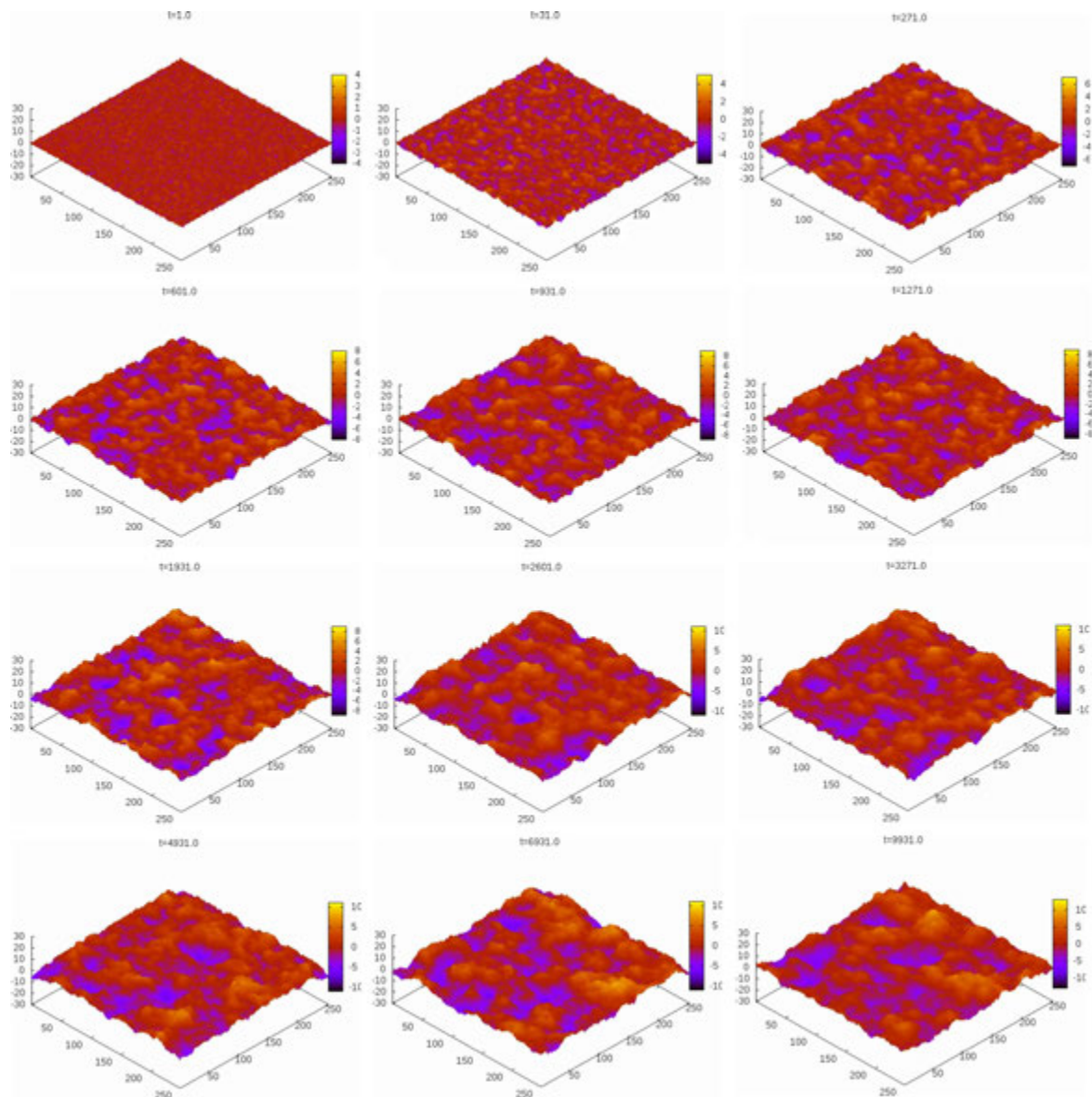


Figura 7.8: Evolução temporal da morfologia da superfície gerada pelo modelo BDA para $T = 200^\circ \text{C}$. A barreira de degrau é $E_b = 0$ (t é o tempo de deposição).

Anexo 6

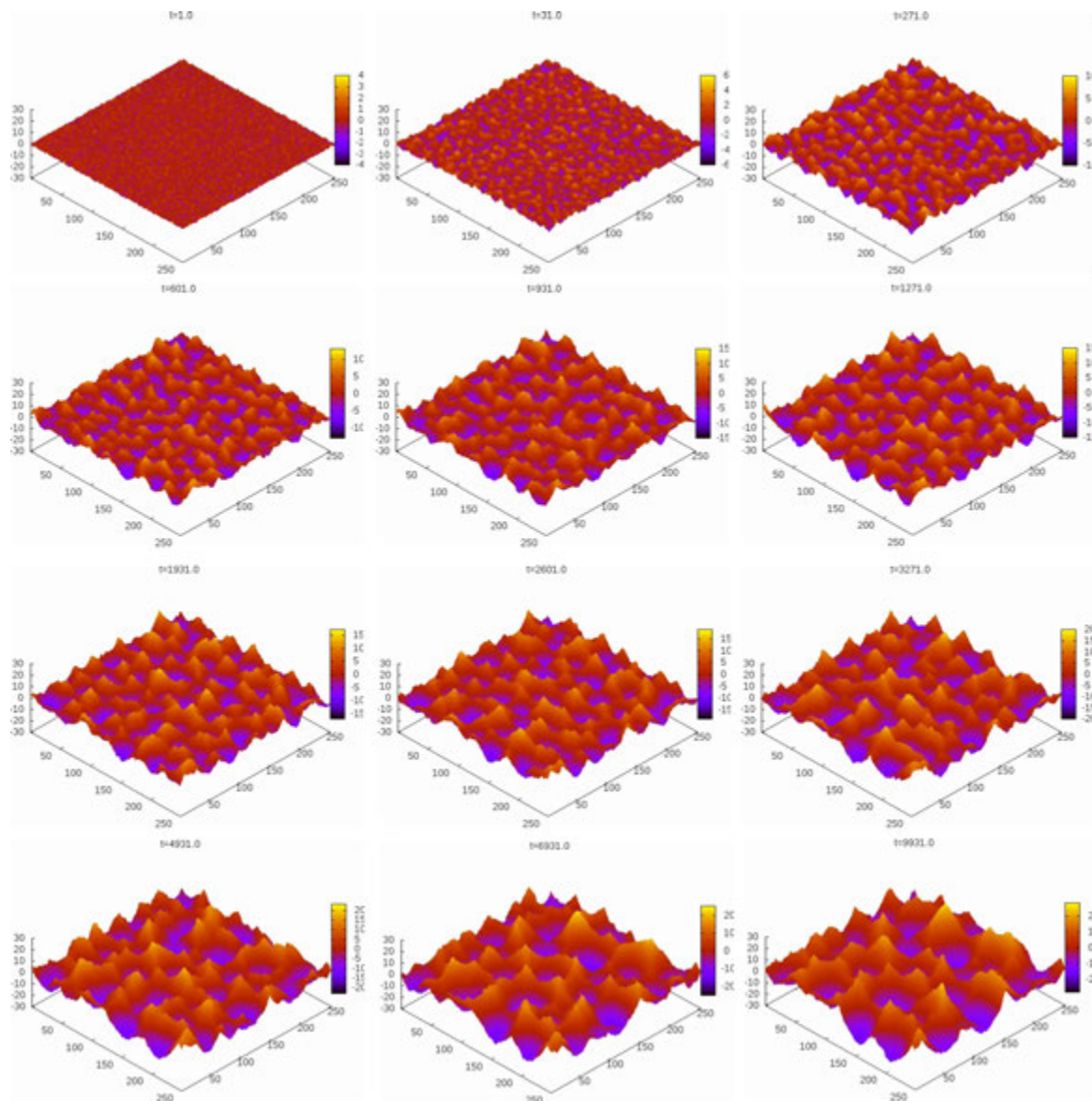


Figura 7.9: Evolução temporal da morfologia da superfície gerada pelo modelo BDA para $T = 200^\circ \text{C}$. A barreira de degrau é $E_b = 0.07 \text{ eV}$ (t é o tempo de deposição).

Anexo 7

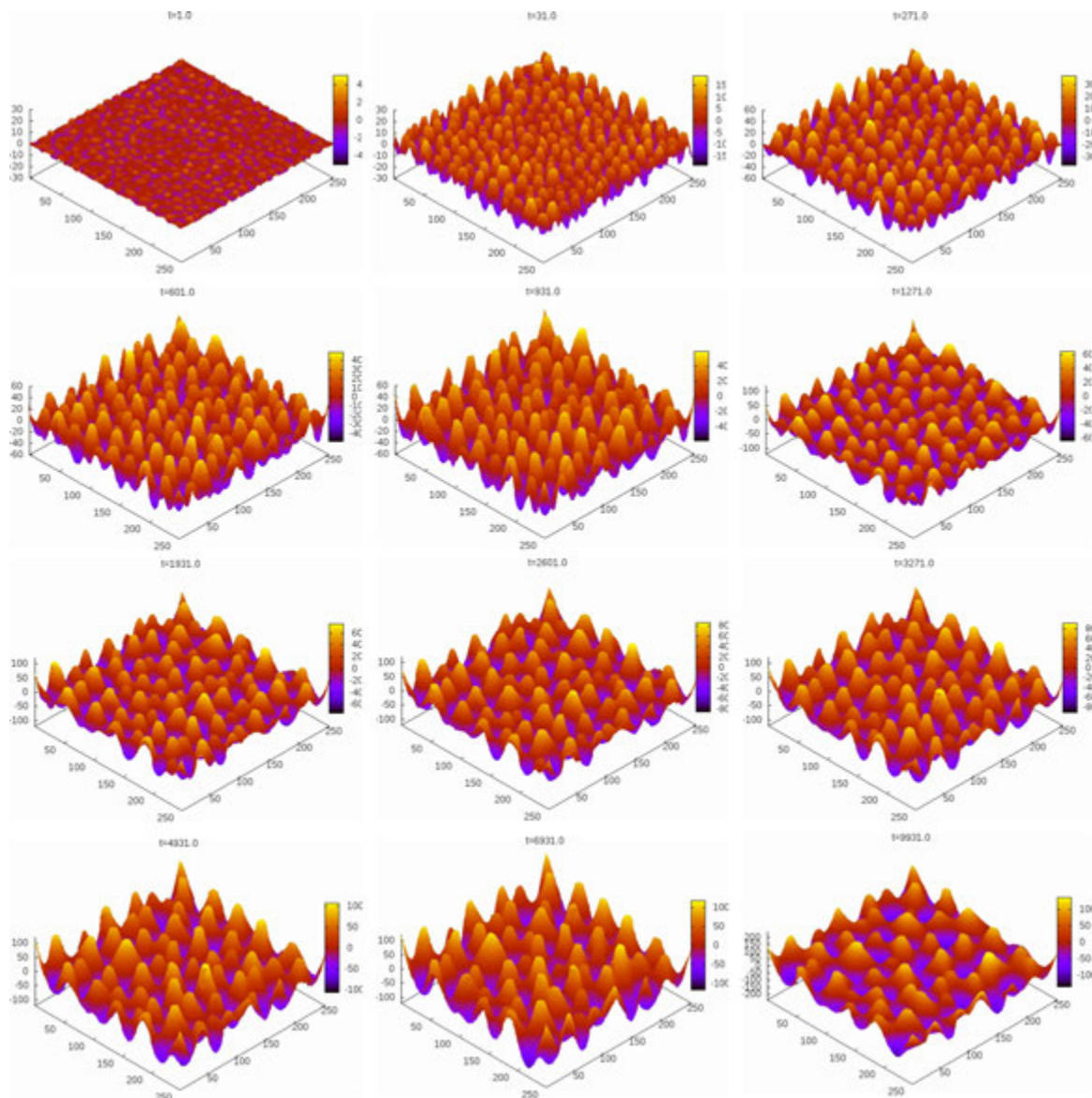


Figura 7.10: Evolução temporal da morfologia da superfície gerada pelo modelo BDA para $T = 300^\circ \text{C}$. A barreira de degrau é $E_b = 0.07 \text{ eV}$ (t é o tempo de deposição).

Referências Bibliográficas

- [1] S. O. Ferreira, E. C. Paiva, G. N. Fontes and B. R. A. Neves. *Characterization of CdTe quantum dots grown on Si(111) by hot wall epitaxy*. J. Applied, 93:1195, 2003.
- [2] V. A. Shchukin and N. N. Ledentsov. *Epitaxy of nanostructures*. Berlin: Springer, 2003.
- [3] Steiner. *T. Semiconductor nanostructures for optoelectronic applications*. Artech House, 424, 2004.
- [4] M. A. Herman and H. Sitter, *Molecular Beam Epitaxy: Fundamentals and current status - 2nd edition*. Berlin: Springer, 1996.
- [5] M. A. Herman, W. Richter and H. Sitter. *Physical Principles and Technical Implementation*. Berlin: Springer, 2004.
- [6] J. R. Arthur. *Molecular beam epitaxy*. Surface Science, 500:189, 2002.
- [7] T. Michely and J. Krug. *Islands, Mounds and Atoms: patterns and processes in crystal growth far from equilibrium*. Springer, 313p., 2004.
- [8] J. W. Evans, P. A. Thiel and M. C. Bartelt. *Morphological evolution during epitaxial thin film growth: Formation of 2d islands and 3d mounds*. Surface Science Reports, 61:1–128, 2006.
- [9] G. Binnig, C. F. Quate and Ch. Gerber. *Atomic Force Microscope*. Phys. Rev. Lett., 56:930, 1986.
- [10] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel. *Tunneling through a controllable vacuum gap*. Appl. Phys. Lett., 40:178, 1982.
- [11] A. L. Barabási and H. E. Stanley. *Fractal Concepts in Surface Growth*. Cambridge University Press, 366, 1995.
- [12] P. Meakin. *Fractals, scaling and growth far from equilibrium*. Cambridge University Press, 674p, 1998.

- [13] C. Kittel. *Introduction to solid state physics*. Wiley, 8a ed. 704p., 2004.
- [14] G. Ehrlich and F. G. Hudda. *Atomic View of Surface Self-Diffusion: Tungsten on Tungsten*. J. Chem. Phys., 44:1039, 1966.
- [15] R. L. Schwoebel and E. J. Shipsey. *Step Motion on Crystal Surfaces*. J. Appl. Phys., 37:3682, 1966.
- [16] M. A. Reed, J. N. Randall, R. J. Aggarwal, R. J. Matyi, T. M. Moore and A. E. Wetsel. *Observation of Discrete Electronic States in a Zero-Dimensional Semiconductor Nanostructures*./ Phys. Rev. Lett., vol. 60, num. 6, 1988.
- [17] M. A. Reed. *Quantum Dots*. Scientific American, pg. 118, 1993.
- [18] R. D. Schaller and V. I. Klimov. *High Efficiency Carrier Multiplication in PbSe Nanocrystals: Implications for Solar Energy Conversion*. Phys. Rev. Lett., vol. 92, num. 18, 2004.
- [19] D. Gebeyehua, C. J. Brabeca, F. Padingerb, T. Fromherzb, J. C. Hummelenc, D. Badtd, H. Schindlerd, N. S. Sariciftcia. *The interplay of efficiency and morphology in photovoltaic devices based on interpenetrating networks of conjugated polymers with fullerenes*. Synthetic Metals, vol 118, pg. 1-9, 2001.
- [20] P. B. Joyce, T. J. Krzyzewski, P. H. Steans, G. R. Bell, J. H. Neave and T. S. Jones. *Variations in critical coverage for InAs/GaAs quantum dot formation in bilayer structures*. Journal of Crystal Growth, 244:39–48, 2002.
- [21] J. L. Sacedón, E. Rodriguez-Caas, C. Munuera, A. I. Oliva and J. A. Aznárez. *Surface protrusion parameters in film columnar growth*. J. A., Phys. Rev. B, 72:195413, 2005.
- [22] M. D. Johnson, C. Orme, A. W. Hunt, D. Graff, J. Judijono, L. M. Sander and B. G. Orr. *Stable and Unstable Growth in Molecular Beam Epitaxy*. Phys. Rev. Lett., 72:116, 1994.
- [23] A. Ballestad, B. J. Ruck, M. Adamcyk, T. Pinnington and T. Tiedje. *Evidence from the Surface Morphology for Nonlinear Growth of Epitaxial GaAs Films*. Phys. Rev. Lett., 86:2377, 2001.
- [24] T. Tadayyon-Eslami, H. -C. Kan, L. C. Calhoun and R. J. Phaneuf. *Temperature-Driven Change in the Unstable Growth Mode on Patterned GaAs(001)*. Phys. Rev. Lett., 97:126101, 2006.

- [25] J. Krug. *Origins of scale invariance in growth processes*. Adv. Phys., 46:139, 1997.
- [26] I. V. Markov. *Crystal growth for beginners: fundamentals of nucleation, crystal growth and epitaxy*. Singapore; World Scientific, 1995.
- [27] A. Pimpinelli, J. Villain, and D. E. Wolf. *Fractal terraces in MBE growth*. J. Phys I (France), 3:447, 1993.
- [28] P. Politi, G. Grenet, A. Marty, A. Ponchet, and J. Villain. *Instabilities in crystal growth by atomic or molecular beams*. Phys. Rep., 324:271, 2000.
- [29] G. B. Stringfellow. *Development and current status of organometallic vapor phase epitaxy*. J. of Crystal Growth, 264:620, 2004.
- [30] P. Finnie and Y. Homma. *Epitaxy: the motion picture*. Surface Science, 500:437, 2002.
- [31] M. Kalff, G. Comsa, and T. Michely. *How Sensitive is Epitaxial Growth to Adsorbates?*. Phys. Rev. Lett., 81:1255, 1998.
- [32] T. Ala-Nissila, R. Ferrando and S. C. Ying. *Collective and single particle diffusion on surfaces*. Adv. Phys., 51:949, 2002.
- [33] T. Ala-Nissila and S. C. Ying. *Theory of Classical Surface Diffusion*. Prog. Surf. Sci., 39:227, 1992.
- [34] H. Mehl, O. Biham, I. Furman and M. Karimi. *Models for adatom diffusion on fcc (001) metal surfaces*. Phys. Rev. B, 60:2106, 1999.
- [35] J. Krug. *Four lectures on the physics of crystal growth*. Physica A, 313:47, 2002.
- [36] M. C. Bartelt and J. W. Evans. *Scaling analysis of diffusion-mediated island growth in surface adsorption processes*. Phys. Rev. B, 46:12675, 1992.
- [37] A. Pimpinelli and J. Villain. *Physics of crystal growth*. Cambridge: Cambridge University Press, 1998.
- [38] D. E. Wolf. *Computer simulation of molecular beam epitaxy, in Scale invariance, interfaces and non-equilibrium dynamics*. ed. M. Droz, A. J. McKane, J. Vannimenus and D. E. Wolf, 215, 1994.
- [39] J. Villain. *Continuum models for crystal growth from atomic beams with and without desorption*. J. de Physique I., 1:19, 1991.

- [40] K. Bromann, H. Brune, H. Roder and K. Kern. *Interlayer mass-transport in homoepitaxial and heteroepitaxial metal growth*. Phys. Rev. Lett., 75:677, 1995.
- [41] K. Kyono and G. Ehrlich. *Step-edge barriers: truths and kinetic consequences*. Surface Science, 383:766, 1997.
- [42] K. Morgenstern, G. Rosenfeld, E. Laegsgaard, F. Besenbacher and G. Comsa. *Measurement of energies controlling ripening and annealing on metal surfaces*. Phys. Rev. Lett., 80:556, 1998.
- [43] J. Merikoski, I. Vattulainen, J. Heinonen and T. Ala-Nissila. *Effect of kinks and concerted diffusion mechanisms on mass transport and growth on stepped metal surfaces*. Surface Science, 387:167, 1997.
- [44] P. Stoltze. *Simulation of surface defects*. J. Phys.: Condens. Matter., 6:9495, 1994.
- [45] R. Stumpf and M. Scheffler. *Theory of self-diffusion and growth of Au(111)*, Phys. Rev. Lett., 72:254, 1994.
- [46] H. C. Jeong and E. D. Williams. *Steps on surfaces: experiment and theory*. Surf. Sci. Rep., 34:171, 1999.
- [47] C. J. Lanczycki, R. Kotlyar, E. Fu, Y. N. Yang, E. D. Williams and S. Das Sarma. *Growth of Si on the Si(111) surface*. Phys. Rev. B, 57:13132, 1998.
- [48] J. E. Van Nostrand, S. J. Chey and D. G. Cahill. *Low-temperature growth morphology of singular and vicinal Ge(001)*. Phys. Rev. B, 57:12536, 1998.
- [49] Z. Zhang and M. G. Lagally. *Atomistic processes in the early stages of thin-film growth*. Science, 276:377, 1997.
- [50] J. Zhong, T. Zhang, Z. Zhang and M. G. Lagally. *Island-corner barrier effect in two-dimensional pattern formation at surfaces*. Phys. Rev. B, 63:113403, 2001.
- [51] M. V. R. Murty and B. H. Cooper. *Instability in Molecular Beam Epitaxy due to Fast Edge Diffusion and Corner Diffusion Barriers*. Phys. Rev. Lett., 83:352, 1999.
- [52] A. M. Cadilhe, C. R. Stoldt, C. J. Jenks, P. A. Thiel and J. W. Evans. *Evolution of far-from-equilibrium nanostructures on Ag (100) surfaces: Protrusions and indentations at extended step edges*. Phys. Rev. B, 61:4910, 2000.
- [53] F. Buatier de Mongeot, G. Costantini, C. Boragno and U. Valbusa. *Mound shape instability in multilayer Ag (001) homoepitaxy: The role of corner-crossing*. Europhys. Lett., 58:537, 2002.

- [54] G. L. Kellogg. *Field ion microscope investigations of adatom and dimer diffusion along Rh(100) step edges*. Surface Science, 359:237, 1996.
- [55] R. Kunkel, B. Poelsema, L. Verheij and G. Comsa. *Reentrant layer-by-layer growth during molecular-beam epitaxy of metal-on-metal substrates*. Phys. Rev. Lett., 65:733, 1990.
- [56] J. Krug, P. Politi and T. Michely. *Island nucleation in the presence of step-edge barriers: Theory and applications*. Phys. Rev. B, 61:14037, 2000.
- [57] P. Politi and A. Torcini. *Coarsening in surface growth models without slope selection*. J. Phys. A, 33:L77, 2000.
- [58] H. J. Ernst, F. Fabre, R. Folkerts and J. Lapujoulade. *Observation of a growth instability during low-temperature molecular-beam epitaxy*. Phys. Rev. Lett., 72:112, 1994.
- [59] K. Thurmer, R. Koch, M. Weber and K. H. Rieder. *Dynamic evolution of pyramid structures during growth of epitaxial Fe(001) films*. Phys. Rev. Lett., 75:1767, 1995.
- [60] J. K. Zuo and J. F. Wendelken. *Evolution of mound morphology in reversible homoepitaxy on Cu(100)*. Phys. Rev. Lett., 78:2791, 1997.
- [61] P. Smilauer and D. Vvedensky. *Coarsening and slope evolution during unstable epitaxial growth*. Phys. Rev. B, 52:14263, 1995.
- [62] M. Siegert. *Coarsening Dynamics of Crystalline Thin Films*. Phys. Rev. Lett., 81:5481, 1998.
- [63] Lei-Han Tang, P. Smilauer and D. D. Vvedensky. *Noise-assisted mound coarsening in epitaxial growth*. Eur. Phys. J. B, 2:409, 1998.
- [64] G. Hlawacek, P. Puschnig, P. Frank, A. Winkler, C. Ambrosch-Draxl and C. Teichert. *Characterization of Step-Edge Barriers in Organic Thin-Film Growth*. Science, 321, 2008.
- [65] M. Kalff, P. Smilauer, G. Comsa and T. Michely. *No coarsening in Pt(111) homoepitaxy*. Surface Science, 426:L447, 1999.
- [66] S. O. Ferreira, F. F. Leal, T. E. Faria, J. E. Oliveira, P. Motisuke and E. Abramof. *Characterization of CdTe Thin Films Grown on Glass by Hot Wall Epitaxy*. Brazilian Journal of Physics, 36:317, 2006.

- [67] Z. Zhang, M. G. Lagally (Eds.). *Morphological Organization in Epitaxial Growth and Removal*, in: *World Scientific Series on Directions in Condensed Matter Physics*. vol.14, Singapore: World Scientific, 1998.
- [68] H. Brune. *Microscopic view of epitaxial metal growth: nucleation and aggregation*. Surf. Sci. Rep., 31:125, 1998.
- [69] J. Voigtlander. *Fundamental processes in Si/Si and Ge/Si epitaxy studied by scanning tunneling microscopy during growth*. Surf. Sci. Rep., 43:127, 2001.
- [70] C. Ratsch and J. A. Venables. J. Vac. Sci. Technol. A, 21:S96, 2003.
- [71] K. J. Caspersen, D. -J. Liu, M. C. Bartelt, C. R. Stoldt, A. R. Layson, P. A. Thiel and J. W. Evans, in: M. S. Gordon, L. Curtiss (Eds.), *Computational Materials Chemistry: Methods and Applications*. Dordrecht: Kluwer, 2004, pp. 91–124.
- [72] H. S. Lee, H. L. Park and T. W. Kim. *Formation mode of self-assembled CdTe quantum dots directly grown on GaAs substrates*. Journal of Crystal Growth, 291:442 – 447, 2006.
- [73] S. Frank, H. Wedler, R. J. Behm, J. Rottler, P. Maass, K. J. Caspersen, C. R. Stoldt, P. A. Thiel and J. W. Evans. *Approaching the low-temperature limit in nucleation and two-dimensional growth of fcc (100) metal films Ag/Ag (100)*. Phys. Rev. B, 66:155435, 2002.
- [74] J. Suela, I. R. B. Ribeiro, S. O. Ferreira, A. Malachias, G. N. Fontes, L. A. Montoro and A. J. Ramirez. *Evolution of crystalline domain size and epitaxial orientation of CdTe/Si(111) quantum dots*. J. Appl. Phys., 107:064305, 2010.
- [75] T. E. Faria, Simulação computacional do crescimento epitaxial de CdTe sobre Si(111), dpf/UFV (2008).
- [76] M. Castro; R. Cuerno; A. Sánchez; F. Domínguez-Adame, *Anomalous scaling in a nonlocal growth model in the Kardar-Parisi-Zhang universality class*, Phys. Rev. E, 57, 2491, (1998).
- [77] P. Córdoba-Torres; I. N. Bastos; R. P. Nogueira, *Anomalous kinetic roughening during anodic dissolution of polycrystalline Fe*, Phys. Rev. E, 77, 031602, (2008).
- [78] M. C. Lafouresse; P. J. Heard; W. Schwarzacher, *Anomalous Scaling for Thick Electrodeposited Films*, Phys. Rev. Lett., 98, 236101, (2007).

- [79] J. M. López; M. A. Rodríguez; R. Cuerno, *Superroughening versus intrinsic anomalous scaling of surfaces*, Phys. Rev. E, 56, 3993, (1997).
- [80] M. V. R. Murty, B. H. Cooper. *Influence of step edge diffusion on surface morphology during epitaxy*. Surface Science, 539:91, 2003.
- [81] M. C. Bartelt and J. W. Evans. *Transition to Multilayer Kinetic Roughening for Metal (100) Homoepitaxy*. Phys. Rev. Lett., 75:4250, 1995.
- [82] M. Siegert and M. Plischke. *Slope Selection and Coarsening in Molecular Beam Epitaxy*. Phys. Rev. Lett., 73:1517, 1994.
- [83] D. E. Wolf and J. Villain. *Growth with surface diffusion*. Europhys. Lett., 13:389, 1990.
- [84] S. Das Sarma and P. Tamborenea. *A new universality class for kinetic growth: one-dimensional molecular beam epitaxy*. Phys. Rev. Lett., 66:325, 1991.
- [85] S. G. Alves, *Leis de escala em modelos de crescimento*. Tese de doutorado, DF/UFGM, 2006.
- [86] F. Family. *Scaling of rough surface: effect of surface diffusion*. J. Phys. A. Math. Gen., 19:L441, 1986.
- [87] J. M. Kim and J. M. Kosterlitz. *Growth in a restricted solid-on-solid model*. Phys. Rev. Lett., 62:2289, 1989.
- [88] T. J. da Silva and J. G. Moreira. *Kinetic roughening model with opposite Kardar-Parisi-Zhang nonlinearities*. Phys. Rev. E, 63:41601, 2001.
- [89] K. J. Caspersen, C. R. Stoldt, A. R. Layson, M. C. Bartelt, P. A. Thiel and J. W. Evans. *Morphology of multilayer Ag/Ag (100) films versus deposition temperature: STM analysis and atomistic lattice-gas modeling*. Phys. Rev. B, 63:085401, 2001.
- [90] K. J. Caspersen, A. R. Layson, C. R. Stoldt, V. Fournee, P. A. Thiel and J. W. Evans. *Development and ordering of mounds during metal(100) homoepitaxy*. Phys. Rev. B, 65:193407, 2002.
- [91] J. G. Amar and F. Family. *Critical Cluster Size: Island Morphology and Size Distribution in Submonolayer Epitaxial Growth*. Phys. Rev. Lett., 74:2066, 1995.
- [92] M. Schroeder and D. Wolf. *Magic Islands and Submonolayer Scaling in Molecular Beam Epitaxy*. Phys. Rev. Lett., 74:2062, 1995.

- [93] S. Clarke and D. D. Vvedensky. *Growth kinetics and step density in reflection high-energy electron diffraction during molecular-beam epitaxy*. J. Appl. Phys., 63:2272, 1988.
- [94] C. Ratsch, A. Zangwill, P. Smilauer and D.D. Vvedensky. *Saturation and Scaling of Epitaxial Island Densities*. Phys. Rev. Lett., 72:3194, 1994.
- [95] M. Siegert and M. Plischke. *Formation of pyramids and mounds in molecular beam epitaxy*. Phys. Rev. E, 53:307, 1996.
- [96] S. Schinzer, M. Kinne, M. Biehl and W. Kinzel. *The role of step edge diffusion in epitaxial crystal growth*. Surface Science, 439:191, 1999.
- [97] J. G. Amar. *Mechanisms of mound coarsening in unstable epitaxial growth*. Phys. Rev. B, 60:R11317, 1999.
- [98] O. Pierre-Louis, M. R. D'Orsogna and T. L. Einstein. *Edge Diffusion during Growth: The Kink Ehrlich-Schwoebel Effect and Resulting Instabilities*. Phys. Rev. Lett., 82:3661, 1999.
- [99] P. Politi and J. Krug. *Crystal symmetry, step-edge diffusion, and unstable growth*. Surface Science 446:89, 2000.
- [100] J. G. Amar and F. Family. *Step-Adatom Attraction as a New Mechanism for Instability in Epitaxial Growth*. Phys. Rev. Lett., 77:4584, 1996.
- [101] P. P. Chatrathorn, Z. Toroczkai and S. Das Sarma. *Epitaxial mounding in limited-mobility models of surface growth*. Phys. Rev. B, 64:R205407, 2001.
- [102] M. Kardar, G. Parisi, Y. Zhang. *Dynamic Scaling of growing interfaces*. Phys. Rev. Lett., 56:889, 1986.
- [103] Z. W. Lai and S. Das Sarma. *Kinetic Growth with Surface Relaxation: Continuum versus Atomistic Models*. Phys. Rev. Lett., 66:2348–51, 1991.
- [104] H. Yang, Q. Sun, Z. Zhang and Y. Jia. *Upward self-diffusion of adatoms and small clusters on facets of fcc metal (110) surfaces*. Phys. Rev. B, 76:115417, 2007.
- [105] S. J. Liu, H. Huang and C. H. Woo. *Schwoebel-Ehrlich barrier: from two to three dimensions*. Appl. Phys. Lett., 80:3295–7, 2002.
- [106] F. F. Leal, S. C. Ferreira and S. O. Ferreira. *Modelling of epitaxial film growth with an Ehrlich-Schwoebel barrier dependent on the step height*. J. Phys.: Condens. Matter, 23:292201, 2011.

- [107] F. F. Leal, T. J. Oliveira and S. C. Ferreira. *Kinetic modelling of epitaxial film growth with up- and downward step barriers*. J. Phys.: Condens. Matter, 23:292201, 2011.
- [108] L. C. Jorritsma, M. Bijmagne, G. Rosenfeld and B. Poelsema. *Growth Anisotropy and Pattern Formation in Metal Epitaxy*. Phys. Rev. Lett., 78:911-914, 1997.
- [109] D. D. Vvedensky. *Crossover and universality in the Wolf-Villain model*. Phys. Rev. E, 68:010601, 2003.
- [110] S. Schinzer, S. Kohler and G. Reents. Eur. Phys. J. B, 15:161-168, 2000.
- [111] R. Rangdee and P. Chatraphorn. *Effects of the Ehrlich-Schwoebel potential barrier on the Wolf-Villain model simulations for thin film growth*. Surface Science, 600:914-920, 2006.
- [112] C. R. Stoldt, K. J. Caspersen, M. C. Bartelt, C. J. Jenks, J. W. Evans and P. A. Thiel. *Using Temperature to Tune Film Roughness: Nonintuitive Behavior in a Simple System*. Phys. Rev. Lett., 85:800-803, 2000.
- [113] M. C. Bartelt and J. W. Evans. Surface Science, 423:189-207, 1999.
- [114] Y. Shim and J. G. Amar. *Complex behavior in a simple system: Low-temperature Ag/Ag(100) growth revisited*. Phys. Rev. B, 81:045416, 2010.
- [115] J. J. Ramasco, J. M. López and M. A. Rodríguez. *Generic Dynamic Scaling in Kinetic Roughening*. Phys. Rev. Lett., 84:2199-2202, 2000.
- [116] M. A. El-Shehawey. *Absorption probabilities for a random walk between two partially absorbing boundaries: I*. J. Phys. A: Math. Gen., 33:9005-13, 2000.
- [117] S. G. Alves and J. G. Moreira. J. Stat. Mech., 2011:P04022, 2011.
- [118] S. F. Edwards and D. R. Wilkinson. *The surface statistic of a granular aggregate*. Proc. R. Soc. London. A, 381:17, 1982.
- [119] R. E. Rudd, G. A. D. Briggs, A. P. Sutton, G. Medeiros-Ribeiro and R. S. Williams. *Equilibrium Model of Bimodal Distributions of Epitaxial Island Growth*. Phys. Rev. Lett., 90:146101, 2003.