

Universidade Federal do Rio de Janeiro

SIMULAÇÃO PELO MÉTODO DE MONTE  
CARLO CINÉTICO DOS ESTÁGIOS  
INICIAIS DO CRESCIMENTO DE FILMES  
FINOS METÁLICOS

Yasmin Watanabe de Moura

2017



## SIMULAÇÃO PELO MÉTODO DE MONTE CARLO CINÉTICO DOS ESTÁGIOS INICIAIS DO CRESCIMENTO DE FILMES FINOS METÁLICOS

Yasmin Watanabe de Moura

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadores: Renata Antoun Simão  
Rodrigo Barbosa Capaz

Rio de Janeiro  
Maio de 2017

SIMULAÇÃO PELO MÉTODO DE MONTE CARLO CINÉTICO DOS ESTÁGIOS  
INICIAIS DO CRESCIMENTO DE FILMES FINOS METÁLICOS

Yasmin Watanabe de Moura

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO  
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE)  
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS  
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM  
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

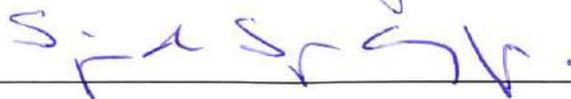
Examinada por:



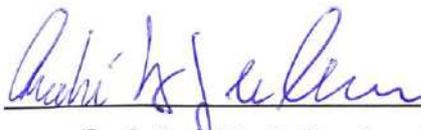
Prof<sup>a</sup>. Renata Antoun Simão, D.Sc.



Prof. Rodrigo Barbosa Capaz, Ph.D.



Prof. Sérgio Alvaro de Souza Camargo Jr., D.Sc.



Prof. André Luiz Saraiva de Oliveira, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MAIO DE 2017

Moura, Yasmin Watanabe de

Simulação Pelo Método de Monte Carlo Cinético dos Estágios Iniciais do Crescimento de Filmes Finos Metálicos/ Yasmin Watanabe de Moura. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2017.

VII, 65 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Renata Antoun Simão

Rodrigo Barbosa Capaz

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2017.

Referências Bibliográficas: p. 63-65.

1. Simulação. 2. Crescimento de filmes. 3. Monte Carlo cinético. I. Simão, Renata Antoun *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

## SIMULAÇÃO PELO MÉTODO DE MONTE CARLO CINÉTICO DOS ESTÁGIOS INICIAIS DO CRESCIMENTO DE FILMES FINOS METÁLICOS

Yasmin Watanabe de Moura

Maio/2017

Orientadores: Renata Antoun Simão  
Rodrigo Barbosa Capaz

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Este trabalho consiste em um estudo dos estágios iniciais do crescimento de filmes finos metálicos sobre diferentes substratos. Para tal, foram realizadas simulações computacionais utilizando o modelo de Monte Carlo cinético, considerando os eventos de deposição de um átomo, difusão atômica e reevaporação. Buscando analisar o efeito dos parâmetros de deposição na morfologia do filme, a temperatura do substrato e a taxa de deposição foram variadas. Para observar a influência do material do substrato e do metal depositado, foram utilizados diferentes valores de energias de interação entre os materiais. Foram calculados os valores de rugosidade para os filmes simulados, em adição a uma análise qualitativa do formato e da distribuição das ilhas em diferentes coberturas. Os resultados mostraram que, na maioria dos casos, o aumento da temperatura gera ilhas maiores e com formatos mais regulares. Ainda foi possível observar que as energias associadas aos filmes e ao substrato possuem forte influência na morfologia e no modo de crescimento do filme. Foi concluído que é possível manipular a morfologia do filme por meio da variação dos parâmetros estudados, tornando viável o controle das propriedades do filme por meio do processo de deposição.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

## KINETIC MONTE CARLO SIMULATION OF THE EARLY STAGES OF METALLIC THIN FILMS GROWTH

Yasmin Watanabe de Moura

May/2017

Advisors: Renata Antoun Simão  
Rodrigo Barbosa Capaz

Department: Metallurgical and Materials Engineering

This work consists in a study of the early stages of growth of metallic thin films over different substrates. For that, computational simulations have been done using the kinetic Monte Carlo model, considering the events of atomic deposition, diffusion and re-evaporation. Aiming to analyze the effects of the deposition parameters in the films morphologies, the substrate temperature and the deposition rate were varied. To observe the influence of the substrate material and the metal that has been deposited, different values of interaction energies between the materials have been used. The simulated films roughnesses were calculated, in addition to a qualitative analysis of the shape and distribution of the islands at different film coverages. The results show that, for most cases, higher temperatures leads to larger islands, with more regular shapes. Also, it was possible to observe that the energies associated to the films and the substrates atoms have a strong influence in the film's morphology and growth mode. Moreover, it can be concluded that it is possible to tailor the film's morphology through the studied parameters variation, enabling the control of film's properties during the deposition process.

## Sumário

1.	Introdução.....	1
2.	Objetivos.....	3
3.	Fundamentação teórica.....	4
3.1.	Fenômenos de superfície.....	4
3.1.1.	Deposição e reevaporação.....	5
3.1.2.	Difusão .....	6
3.1.2.1.	Energia de ativação para difusão .....	6
3.1.2.2.	Difusão ao longo das bordas das ilhas.....	7
3.1.2.3.	Difusão entre camadas.....	10
3.1.3.	Nucleação.....	11
3.2.	Modos de crescimento .....	13
3.3.	Modelo de Monte Carlo.....	16
3.3.1.	Simulação computacional.....	16
3.3.2.	Modelo de Monte Carlo cinético .....	18
4.	Revisão da literatura.....	21
4.1.	Comparação dos parâmetros utilizados.....	27
5.	Modelo.....	29
5.1.	Considerações .....	29
5.2.	Deposição atômica.....	30
5.3.	Difusão .....	31
5.4.	Reevaporação.....	33
5.5.	Probabilidade de ocorrência dos eventos .....	34
5.6.	Cálculo da rugosidade .....	35
5.7.	Parâmetros utilizados.....	35
6.	Resultados e discussão.....	37
6.1.	Evolução do filme.....	37

6.2.	Influência da temperatura do substrato.....	41
6.2.1.	Análise da morfologia .....	41
6.2.2.	Influência da temperatura na reevaporação dos átomos do filme.....	45
6.2.3.	Análise da Rugosidade.....	46
6.3.	Varição do substrato e dos átomos do filme .....	48
6.3.1.	Relação entre as energias do filme e do substrato .....	48
6.3.2.	Efeito do aumento da energia .....	52
6.4.	Varição da taxa de deposição.....	55
7.	Conclusão.....	60
8.	Sugestões para trabalhos futuros.....	62
9.	Referências bibliográficas .....	63

## 1. Introdução

Filmes finos são utilizados como componentes de uma variedade de sistemas, podendo desempenhar diversas funções. Entre suas aplicações encontram-se os circuitos eletrônicos, sensores, recobrimentos lubrificantes e protetores, sistemas para geração de energia, recobrimentos de alta dureza, entre outros (MOORTHY, 2015). Com a miniaturização dos dispositivos para escalas nanométricas, a capacidade de controlar o processo de deposição de filmes em escalas atômicas torna-se fundamental para o aperfeiçoamento e desenvolvimento de novos materiais.

As propriedades de um filme, assim como seu desempenho na aplicação desejada, estão intimamente relacionadas a características de sua morfologia, como sua espessura e rugosidade. Em muitos casos, a morfologia do filme é definida nos estágios iniciais da deposição, sendo significativamente influenciada pelas condições de crescimento. Dessa forma, o entendimento dos processos envolvidos no crescimento de filmes é de grande interesse tecnológico.

Uma ampla variedade de técnicas de deposição foi desenvolvida ao longo dos anos, contribuindo com o avanço da área de filmes finos. Entre elas, encontram-se as técnicas de deposição em fase vapor, que englobam métodos como evaporação e *sputtering* (OHRING, 2001). A simplicidade de tais processos permite um ajuste das condições de crescimento do filme através de parâmetros como pressão do sistema, distância entre a fonte e o substrato, taxa de deposição e temperatura do substrato, sendo os dois últimos o foco deste trabalho. Esses parâmetros possuem influência direta em diversos fenômenos que ocorrem na superfície do substrato, como a difusão atômica e a nucleação de ilhas. A combinação desses diferentes processos cinéticos resulta na estrutura final do filme e um estudo teórico sobre tais fenômenos pode servir como ferramenta para que pesquisadores experimentais possam determinar quais destes processos são de maior relevância para obter a estrutura desejada.

A simulação computacional é cada vez mais utilizada para a solução de problemas complexos, permitindo testar condições que não seriam possíveis através de

experimentos realizados no laboratório, de forma rápida e eficiente. Entre as técnicas de simulação mais utilizadas para o estudo do crescimento de filmes está o modelo de Monte Carlo cinético (BINDER, 1997). Esse método se baseia na realização de uma sequência de eventos selecionados de forma aleatória, onde a probabilidade de um evento ser selecionado é proporcional a sua taxa de ocorrência. Além disso, o modelo de Monte Carlo é apropriado para simular processos que requerem maiores intervalos de tempo, reduzindo os custos computacionais quando comparados a outros métodos utilizados, como a dinâmica molecular.

O modelo de Monte Carlo cinético é amplamente utilizado na área de filmes finos, onde pode ser usado em associação com procedimentos experimentais. Os estudos envolvendo esse tipo de simulação podem focar tanto na determinação de parâmetros, como a energia de ativação para certos fenômenos ou expoentes de equações de crescimento (MASIN *et al.*, 2013; CHEN *et al.*, 2012), quanto na observação da evolução da superfície ao longo do crescimento do filme (ZHU e WANG, 2015). Tais trabalhos consistem na variação de determinados parâmetros de deposição, seguido da observação das características morfológicas do filme formado.

O uso de técnicas como o método de Monte Carlo cinético possibilita aperfeiçoar os processos de deposição de filmes, por meio da realização de simulações prévias ao procedimento experimental. Dessa forma é possível reduzir a quantidade de parâmetros que necessitariam de ajustes e o número de amostras depositadas, obtendo filmes com propriedades mais próximas daquela desejadas de forma mais eficiente.

Este trabalho irá estudar os estágios iniciais do crescimento de filmes metálicos em diferentes condições de deposição por meio de simulações utilizando o modelo de Monte Carlo cinético. Especificamente, analisaremos de que maneira a temperatura, taxa de deposição e interação do filme com o substrato afetam parâmetros morfológicos do filme, tais como a rugosidade e o tamanho e morfologia das ilhas.

## **2. Objetivos**

O principal objetivo deste trabalho é estudar a influência dos parâmetros de deposição, como temperatura do substrato e taxa de deposição, nos estágios iniciais do crescimento de filmes metálicos sobre diferentes substratos, por meio da análise de sua morfologia.

Como objetivos secundários, podemos listar:

- Desenvolver um algoritmo que simule os eventos envolvidos no processo de deposição de um filme;
- Analisar a influência da afinidade entre o material do filme depositado e o substrato escolhido;
- Observar as transições na morfologia das ilhas depositadas em diferentes condições;
- Estimar a rugosidade dos filmes crescidos em diferentes condições.

Dessa forma, espera-se obter um entendimento geral sobre os fenômenos que regem o crescimento dos filmes durante um processo de deposição.

### 3. Fundamentação teórica

#### 3.1. Fenômenos de superfície

O crescimento de filmes a partir átomos na fase vapor é um processo que ocorre fora das condições de equilíbrio, sendo governado por uma competição entre processos cinéticos e termodinâmicos (LUTH, 2001). A estrutura final do filme depende da combinação entre os vários caminhos de reação possíveis que serão descritos a seguir, e uma vez que é determinada cineticamente, nem sempre é a configuração mais estável do ponto de vista termodinâmico. Para obtermos um controle do crescimento de filmes, e, por consequência, de suas propriedades, é necessário um entendimento de tais fenômenos.

Para descrever os processos atomísticos de crescimento, é comum fazer uso do modelo de superfícies TSK (*terrace-step-kink*) (BURTON *et al.*, 1951). Uma representação desse modelo, junto com alguns fenômenos envolvidos em um processo de deposição, é ilustrada na Figura 3.1.

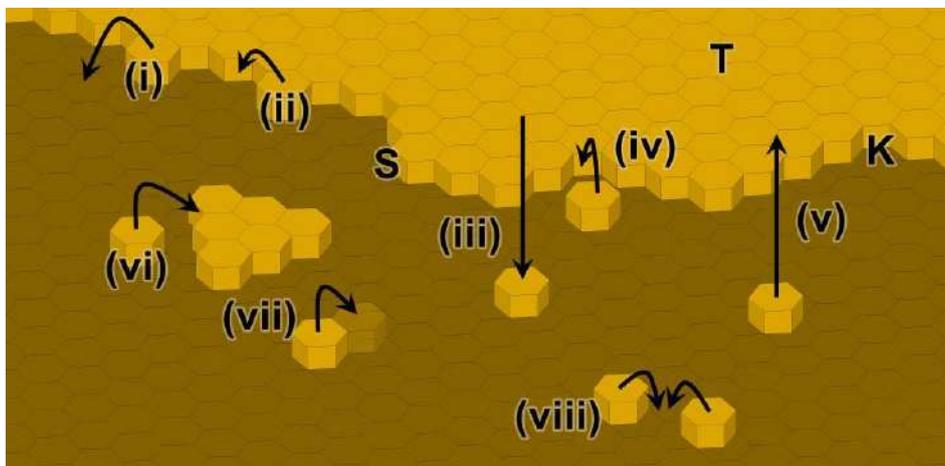


Figura 3.1: Representação de alguns fenômenos envolvidos no crescimento de filmes: i. separação de um átomo de uma ilha; ii. difusão de um átomo ao longo da borda; iii. deposição de um átomo na superfície; iv. incorporação de um átomo a uma dobra; v. reevaporação; vi. incorporação de um átomo em uma ilha; vii. difusão de um átomo livre; viii. formação de um núcleo. (Adaptado de BECHSTEDT, 2003)

### 3.1.1. Deposição e reevaporação

Uma superfície ideal, organizada, de um substrato é formada por um grande número de sítios de adsorção, que são posições em que os átomos depositados podem ser adsorvidos. Além disso, defeitos na superfície, como vacâncias ou impurezas, podem servir como sítios de adsorção preferenciais.

A deposição de um átomo na superfície tem início com a incidência do material proveniente de uma fonte. Para permanecer na superfície do substrato, ao invés de ser refletido por ela, o átomo pode transferir parte de sua energia para os átomos do substrato, na forma de vibrações da rede. A eficiência dessa transferência de energia pode ser descrita pelo coeficiente de *sticking*, que descreve a fração dos átomos que permanecem na superfície em relação à quantidade total de átomos incidentes sobre ela.

O átomo se liga a um sítio de adsorção com certa energia  $E_a$ , que pode ser descrita como a diferença de energia potencial entre um átomo livre e um átomo adsorvido na superfície do substrato, como mostrado na Figura 3.2. Quanto maior a energia de adsorção  $E_a$ , maior é a estabilidade do sítio. Como resultado do processo de deposição, temos uma distribuição aleatória de átomos, que serve como ponto de partida para a evolução subsequente do filme.

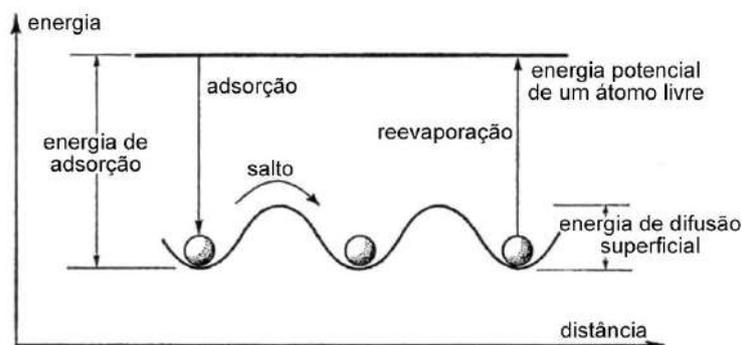


Figura 3.2: Algumas barreiras de energia envolvidas em fenômenos superficiais. (Adaptado de LEAVER e CHAPMAN, 1971)

A reevaporação ocorre quando um átomo adquire energia suficiente para vencer a barreira de energia representada pela interação com o substrato e com átomos vizinhos (no caso de dímeros ou átomos ligados a ilhas). Esse fenômeno é favorecido por altas temperaturas, não sendo de grande relevância em deposições a temperaturas mais baixas.

### 3.1.2. Difusão

A difusão dos átomos pela superfície é um dos fenômenos mais importantes do processo de crescimento de filmes. Ela é um reflexo da mobilidade atômica na superfície e tem um impacto direto na morfologia do filme depositado, visto que, em situações de baixa mobilidade, os átomos tendem a permanecer nos sítios em que são adsorvidos, dando origem a filmes mais rugosos.

#### 3.1.2.1. Energia de ativação para difusão

É possível discutir o processo de difusão em uma superfície por meio das ferramentas utilizadas para o estudo da difusão no *bulk* de um material. Fazendo uso da lei de Fick, podemos obter a difusividade  $D$  de um material, expressa pela Equação 3.1 (ANTCZAK e EHRLICH, 2010):

$$D = \gamma l^2 \quad \text{Eq. 3.1}$$

onde  $l$  é distância entre os saltos de difusão e  $\gamma$  é taxa de ocorrência de saltos de difusão, descrita na Equação 3.2:

$$\gamma = \nu \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \quad \text{Eq. 3.2}$$

sendo  $\nu$  uma aproximação da frequência de vibração do sistema,  $T$  a temperatura em Kelvin, e  $k$  a constante de Boltzmann. Pela teoria do estado de transição

(BECHSTEDT, 2003), a Equação 3.2 pode ser interpretada como a taxa em que um átomo consegue ultrapassar uma barreira de potencial de altura  $W$ . O valor de  $W$  representa a variação de energia livre entre átomo em sua posição de equilíbrio e no estado de transição para a posição seguinte. Sendo  $W = \Delta E - T\Delta S$ , podemos reescrever a Equação 3.1 como a Equação 3.3:

$$D = vl^2 \exp\left(\frac{\Delta S_D}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta E_D}{kT}\right) \quad \text{Eq. 3.3}$$

Considerando que  $v$ ,  $l$  e  $\Delta S$  não são fortemente dependentes da temperatura (ANTCZAK e EHRLICH, 2010), uma curva  $\ln(D) \times 1/T$  nos permite obter o valor da energia de ativação para a difusão  $\Delta E_D$ . A Equação 3.3 é mais comumente encontrada na literatura na forma da Equação 3.4, onde os termos independentes da temperatura foram simplificados a um termo  $D_0$ , conhecido como pré-fator da difusividade.

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_D}{kT}\right) \quad \text{Eq. 3.4}$$

Existem diversos trabalhos cujo foco é determinar a energia de ativação para difusão de uma grande combinação de materiais (TRINGIDES, 1997). Tais estudos podem fazer uso de técnicas experimentais como a microscopia de tunelamento (STM) ou de técnicas de simulação, como a dinâmica molecular.

### 3.1.2.2. Difusão ao longo das bordas das ilhas

Como exemplificado na Figura 3.1, não são apenas os átomos livres no substrato que estão sujeitos a sofrer difusão: a movimentação de átomos pertencentes às ilhas é determinante para a evolução da morfologia do filme. Entre as ilhas frequentemente observadas durante uma deposição estão aquelas de formatos compactos (triângulos, quadrados, hexágonos) e as ilhas fractais, de bordas irregulares e formas anisotrópicas, como mostra a Figura 3.3.

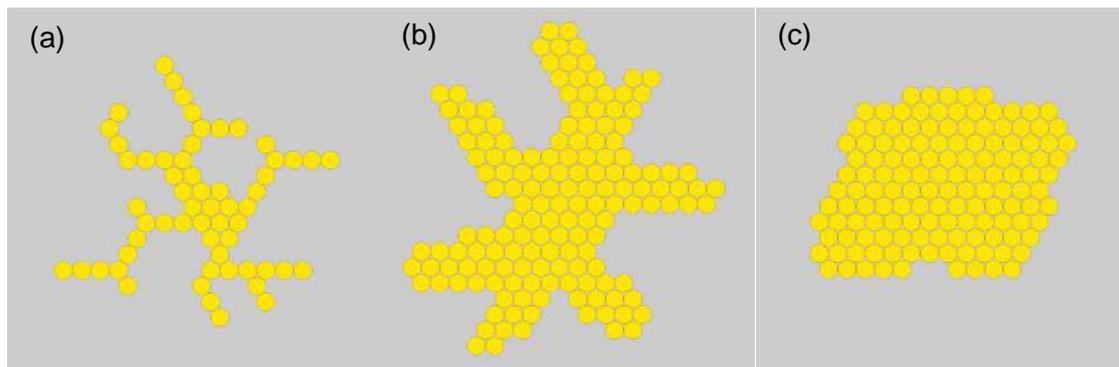


Figura 3.3: Diferentes formatos de ilhas. (a) e (b) representam ilhas fractais e (c) ilhas compactas.

A formação de ilhas compactas está associada com a capacidade dos átomos de difundirem ao longo de suas bordas, buscando uma configuração mais energeticamente favorável. Como visto anteriormente, o aumento da temperatura favorece esse cenário, pois aumenta a mobilidade atômica. A taxa de deposição também está envolvida nesse processo, pois taxas muito elevadas não permitem que os átomos alcancem uma posição de equilíbrio antes da incidência de novos átomos.

Além disso, a geometria das ligações também é um fator importante para o crescimento do filme. Como mostrado por ZHANG *et al.* (1994), em uma rede quadrada a movimentação dos átomos pelas bordas das ilhas é mais favorecida devido ao menor número de coordenação dos átomos, quando comparado ao crescimento em sítios triangulares. Como mostrado na Figura 3.4, os átomos na borda das ilhas quadradas irão difundir até encontrarem um sítio mais energeticamente favorável, como os sítios localizados nas dobras das ilhas, que possuem maior número de vizinhos. Em contrapartida, a difusão ao longo das bordas em ilhas triangulares é mais restrita, devido a maior quantidade de sítios com número de coordenação maior, que estão associados a uma maior energia de ativação para que a difusão ocorra.

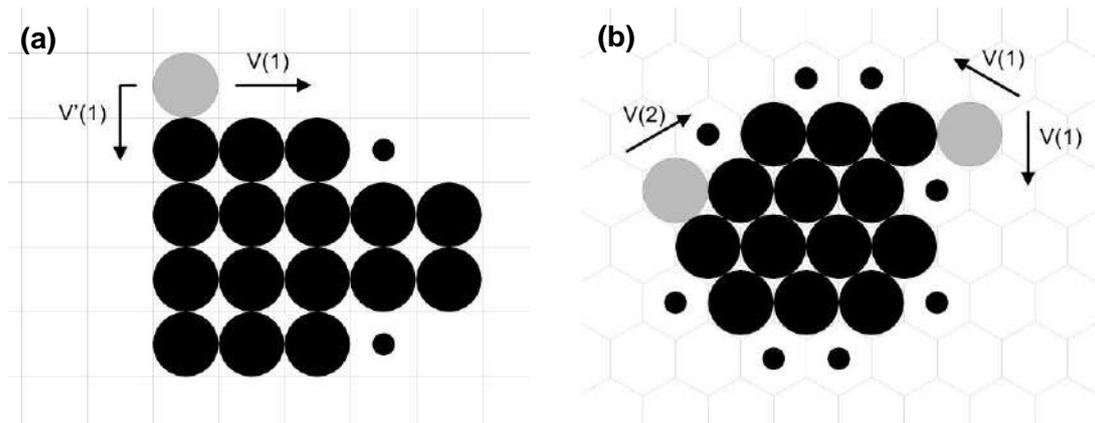


Figura 3.4: Sítios estáveis em uma ilha quadrada (a) e triangular(b). Os círculos pretos representam os átomos da ilha, e os círculos cinza os átomos que estão se difundindo ao longo da borda da ilha. Os sítios com maior número de coordenação em relação aos átomos em movimento estão marcados como os círculos pretos menores. (adaptado de ZHANG *et al.*, 1994)

Tendo em vista as dependências descritas acima, podemos, de modo geral, descrever três tipos de regimes para os primeiros estágios de crescimento:

- Regime DLA (*Diffusion-limited aggregation*) (WITTEN e SANDER, 1981): Conhecido como *hit-and-stick*, pois os átomos tendem a ficar na posição em que são depositados, não tendo tempo de relaxar para uma posição mais favorável. A consequência disso são ilhas fractais com galhos estreitos (Figura 3.3a)
- Regime fractal estendido (ZHANG *et al.*, 1994; ZHANG e LAGALLY, 1997): considerado uma transição entre as ilhas fractais e as ilhas compactas, pode ser encontrados em filmes de sítios triangulares, como demonstrado pela Figura 3.4. É caracterizado por ilhas fractais de galhos mais espessos (Figura 3.3b), e ocorre devido a um aumento da temperatura, acarretando na mobilidade dos átomos com apenas um vizinho.
- Regime de ilhas compactas: a formação de ilhas compactas está associada com a capacidade dos átomos cruzarem os cantos das ilhas. Esse tipo de difusão costuma ser prejudicada, pois envolve diminuição momentânea do número de vizinhos, como mostrado na Figura 3.5. Sendo assim, esse

regime é favorecido em temperaturas mais elevadas. As ilhas compactas podem possuir diferentes formatos devido à geometria do filme e propriedades específicas de sua estrutura. É conhecido que em alguns metais a difusão ao longo dos degraus ocorrem com diferentes energias de ativação (COX *et al.*, 2005), gerando assimetrias no formato das ilhas.

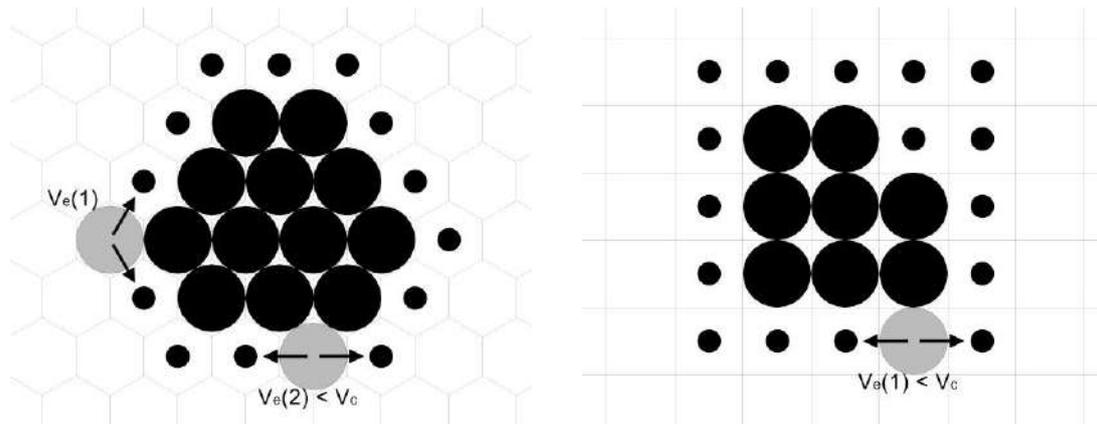


Figura 3.5: Movimentação dos átomos nos cantos de ilhas triangulares (a) e quadradas(b). Círculos pretos representam átomos da ilha e os círculos cinza representam os átomos que estão sofrendo difusão. Círculos brancos menores representam os sítios da rede. (adaptado de ZHANG e LAGALLY, 1997)

Vale ressaltar que ao tratarmos de superfícies que sofrem reconstrução e filmes que possuem ligações localizadas, como no caso dos semicondutores, as situações de crescimento se tornam mais complexas do que as descritas acima, embora os mesmos princípios possam ser aplicados.

### 3.1.2.3. Difusão entre camadas

Outro processo determinante para a morfologia final do filme é o transporte de átomos entre suas diferentes camadas, pois sem a ocorrência desse tipo de difusão não seria possível a obtenção de filmes lisos.

O transporte de massa entre as camadas é controlado pela barreira que os átomos têm que ultrapassar para cruzar os degraus. Tal barreira é análoga àquela encontrada para um átomo cruzar as bordas em ilhas 2D e recebe o nome de barreira de

Schwoebel. Em seu trabalho, SCHWOEBEL e SHIPSEY (1966) descrevem que a probabilidade de um átomo ser incorporado a um degrau depende da direção em que a aproximação ocorre, sendo mais difícil quando essa ocorre a partir da camada superior, como indicado na Figura 3.6.

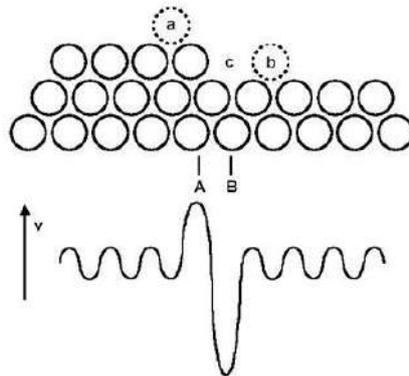


Figura 3.6: Barreira de Schwoebel. Diferentes barreiras de potencial para que um átomo alcance a posição c, partindo da posição a ou da posição b. (Adaptado de SCHWOEBEL e SHIPSEY, 1966)

Um grande valor de barreira de Schwoebel resulta em uma maior concentração de monômeros nas camadas superiores do filme, fazendo com que núcleos possam ser formados em cima de ilhas já existentes. Como consequência, ocorrerá o crescimento de ilhas 3D, que será discutido mais adiante.

### 3.1.3. Nucleação

Conforme os átomos na superfície se encontram, a energia coesiva entre eles contribui para diminuir a energia livre da ilha. Entretanto, os átomos localizados na fronteira da ilha tem um menor número de vizinhos, e por consequência, agem de forma a aumentar a energia livre do sistema. Ilhas menores tender a sofrer mais com o efeito dos átomos da fronteira, e por isso são consideradas mais instáveis.

De acordo com a cinética da nucleação, o raio crítico  $i^*$  representa o tamanho em que a ilha se torna estável com a adição de apenas mais um átomo. Sendo assim,

uma ilha de tamanho  $s$ , com  $s > i^*$  não irá se decompor, ao passo que se  $s \leq i^*$ , os átomos podem se desprender da ilha. Vale ressaltar que, diferentemente da abordagem termodinâmica da nucleação, o valor de  $i^*$  utilizado para estudar a nucleação durante o crescimento de filmes possui um caráter cinético, sendo influenciado pela taxa de deposição e pela temperatura (MICHELY e KRUG, 2004). Em alguns casos de deposição, geralmente envolvendo baixas temperaturas, o valor do raio crítico pode ser de um ou dois átomos. Em contrapartida, para deposições em temperaturas elevadas o valor de  $i^*$  tende a aumentar, devido ao fator desestabilizador que a temperatura proporciona.

VENABLES *et al.* (1984) desenvolveram uma série de equações para estudar a cinética de nucleação na formação de filmes finos. Essa abordagem envolve a taxa de captura de átomos pelas ilhas, assim como a frequência em que pequenos aglomerados se dissociam. Entre os resultados obtidos por meio desta série de equações, está a Equação 3.5, que descreve a densidade de ilhas por sítio no regime de submonocada (N):

$$N \sim \left(\frac{D}{F}\right)^{-x} \quad \text{Eq. 3.5}$$

onde  $x = i^*/(i^* + 2)$  para nucleação de ilhas 2D e  $x = i^*/(i^* + 2,5)$  para ilhas 3D (Kryukov 2010),  $D$  é taxa de difusão expressa em saltos por unidade de tempo, e  $F$  é a taxa de deposição, em monocamadas por unidade de tempo.

Utilizando a Equação 3.5, podemos estimar a distribuição de tamanho das ilhas ao longo da deposição, e observar como ela pode variar em função da difusão e da taxa de deposição do sistema.

### 3.2. Modos de crescimento

Após a formação dos primeiros núcleos, os átomos incidentes no substrato tenderão a ser incorporados pelas ilhas já existentes, resultando no crescimento do filme para formar camadas contínuas. Existem, essencialmente, três modos de crescimento descritos na literatura, como descrito abaixo. Além dos fenômenos de superfície abordados nas seções anteriores, o tipo de interação entre os átomos do filme e o material do substrato é um fator crucial para a determinação do modo de crescimento do filme (MOORTHY, 2015).

No crescimento em ilhas (Figura 3.7), também chamado de Volmer-Weber (VW), pequenos clusters são nucleados na superfície do substrato e crescem em ilhas 3D formadas pelos átomos do filme. Esse tipo de crescimento ocorre quando os átomos se ligam mais fortemente uns aos outros do que ao substrato. Também é encontrado em sistemas em que os átomos possuem pouca mobilidade, ou seja, deposições em baixas temperaturas ou a altas taxas de deposição.

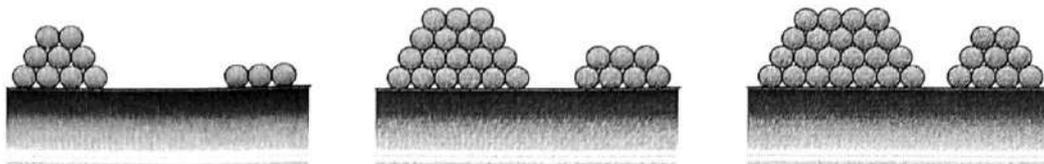


Figura 3.7: Crescimento Volmer-Weber. (Adaptado de BECHSTEDT, 2003)

O crescimento camada por camada (Figura 3.8), chamado de Frank-van der Merwe (FM), apresenta o comportamento contrário ao crescimento em ilhas 3D. Como os átomos se ligam mais fortemente ao substrato, os núcleos se formam de maneira bidimensional e se espalham pela superfície do substrato antes que o crescimento de uma nova camada tenha início. Para que esse tipo de crescimento ocorra é preciso que os átomos possuam mobilidade suficiente para alcançar suas posições de equilíbrio antes da chegada e novos átomos, o que é favorecido em deposições com

temperatura mais elevada. Além disso, é necessário que ocorra difusão entre as camadas, ou seja, que o material do filme possua um baixo valor de barreira de energia de Schwoebel.

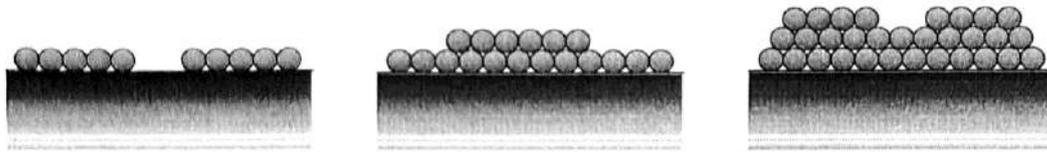


Figura 3.8: Crescimento Frank-van der Merwe. (Adaptado de BECHSTEDT, 2003)

O terceiro modo é um caso intermediário entre os dois anteriores, chamado de Stranski-Krastanov (SK). Nesse modelo (Figura 3.9), durante os primeiros momentos da deposição, o material tem mais afinidade pelo substrato, crescendo em monocamadas. Entretanto, após algumas camadas atômicas, a deposição camada por camada torna-se desfavorável e os átomos tomam preferência pela formação de ilhas. Sua ocorrência está ligada a outros fatores da deposição, como a presença de tensões internas no filme, que podem ser causadas pela diferença entre o parâmetro de rede do filme e do substrato.

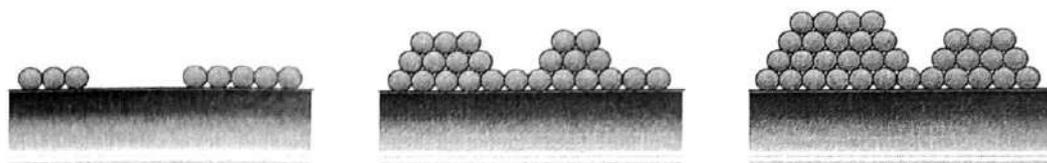


Figura 3.9: Crescimento Stranski-Krastanov. (Adaptado de BECHSTEDT, 2003)

De forma complementar ao ponto de vista atômico, que leva em conta a ligação entre os átomos, também é possível estabelecer uma relação entre os modos de crescimento e os valores macroscópicos de energia de superfície dos materiais. Essa relação parte do diagrama de tensões superficiais mostrado na Figura 3.10.

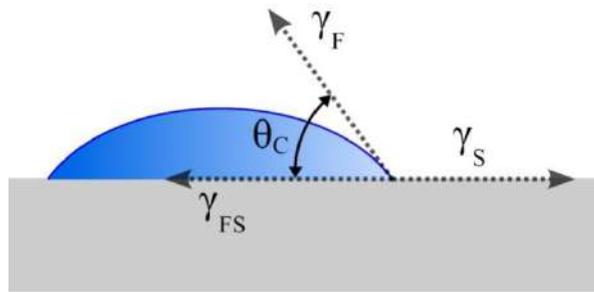


Figura 3.10: Energias de superfícies e ângulo de contato entre o filme e o substrato.

Considerando a situação mostrada na Figura 3.10, onde  $\gamma_f$  é a energia de superfície do filme,  $\gamma_s$  a energia de superfície do substrato e  $\gamma_{fs}$  a energia de interface entre o filme e o substrato, temos que, no equilíbrio, a relação entre as forças é descrita pela equação de Young (Equação 3.6, OHRING, 2001):

$$\cos(\theta_c) = \frac{\gamma_s - \gamma_{fs}}{\gamma_f} \quad \text{Eq. 3.6}$$

O crescimento em camadas (FM) ocorre quando os átomos do filme molham completamente o substrato, ou seja, quando  $\theta_c$  é igual a zero. Dessa forma, temos que  $\gamma_s \geq \gamma_f + \gamma_{fs}$ , o que indica que a maior energia de superfície do sistema é pertencente ao substrato, fazendo com que os átomos tenham a tendência de cobrir sua superfície. Como consequência, a interação entre o filme e o substrato será mais forte do que a interação entre os átomos do filme.

Quando  $\theta$  é maior que zero,  $\gamma_f + \gamma_{fs} > \gamma_s$ . Sendo assim, o filme terá uma tendência a crescer formando ilhas (VW), visto que a interação com o substrato é fraca e a energia de superfície do filme é alta, fazendo com que os átomos formem aglomerados.

Embora o uso dos valores de energia de superfície seja conveniente em diversas situações, para este trabalho será utilizada a abordagem atomística, considerando as energias de ligação entre os materiais.

### 3.3. Modelo de Monte Carlo

#### 3.3.1. Simulação computacional

Um modelo consiste em uma descrição aproximada de um sistema real, fundamentado em uma série de conceitos transcritos matematicamente de forma a calcular a quantidade de determinada grandeza física resultante de um processo ou estudar um determinado comportamento. A complexidade do modelo depende das metas do estudo em questão e da precisão desejada para os cálculos. Em alguns casos, certos fenômenos podem ser desconsiderados, visando o foco em um processo específico. Um modelo é construído através de várias etapas (Figura 3.11), como descrito por ASHBY (1992).

Uma simulação é baseada em modelos e é usada para analisar a resposta de um sistema quando sujeito a condições que simulam um evento real, como a imposição de forças externas. A acurácia da simulação em relação ao sistema real está relacionada a vários fatores, sendo a escolha de um modelo inadequado um dos erros mais frequentes. (LESAR, 2013)

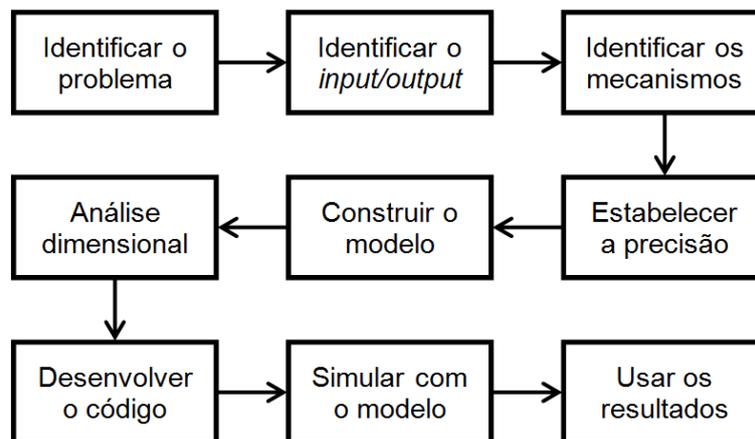


Figura 3.11: Etapas do desenvolvimento de um modelo. (adaptado de ASHBY, 1992)

De um modo geral, as simulações moleculares podem fazer uso de duas abordagens: estocástica ou determinística.

A dinâmica molecular (MD, *molecular dynamics*) é um método determinístico que faz uso do potencial de interação entre os átomos para modelar numericamente um sistema de muitos corpos. Por meio da resolução de equações diferenciais de movimento para os átomos envolvidos é possível calcular estatisticamente as propriedades físicas do sistema. Entretanto, é difícil acomodar a movimentação de todos os átomos com acurácia, pois os intervalos de tempo e espaço necessários para isso são muito maiores que aqueles comportados por uma simulação de MD (Figura 3.12). Além disso, é difícil tratar de eventos que acontecem com taxas e probabilidades muito diferentes. Esses fatores limitam o uso da MD para sistemas envolvendo apenas poucos átomos partículas ou moléculas.

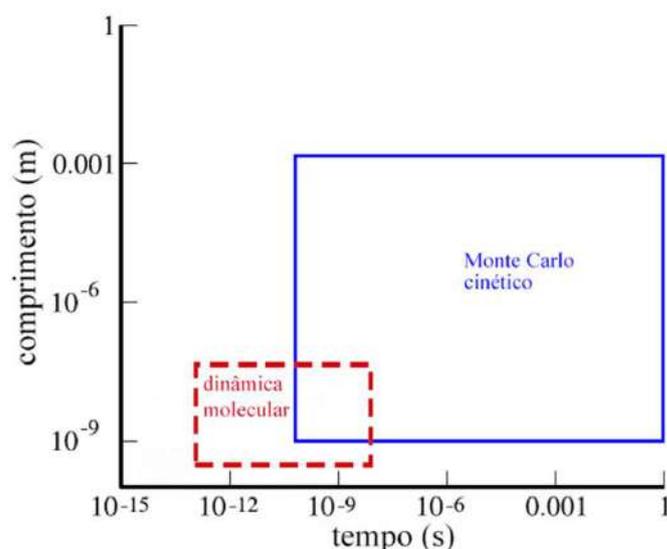


Figura 3.12: Comparação entre os métodos de dinâmica molecular e Monte Carlo cinético, em relação às escalas temporais e dimensionais. (adaptado de KRATZER, 2009)

Em contrapartida, é possível utilizar o método de Monte Carlo (MC) para modelar sistemas mais complexos. O termo Monte Carlo se refere a uma grande classe de métodos que fazem uso de números aleatórios. É usado para simular processos estocásticos e, entre suas vantagens, está a possibilidade de simular processos por períodos de tempo mais longos com menores custos computacionais. Isso ocorre pois,

nessa abordagem, um conhecimento exato das posições e velocidades de cada átomo do sistema é substituído por um enfoque geral, que leva em conta a evolução do sistema como um todo, baseado apenas em sua configuração anterior (HAILE, 1992).

### 3.3.2. Modelo de Monte Carlo cinético

A diferença entre um método de Monte Carlo e um método de Monte Carlo cinético (kMC, *kinetic Monte Carlo*) está na evolução temporal da simulação. Se, por um lado o método de Monte Carlo leva em conta situações no equilíbrio, onde o tempo não possui um significado físico, o kMC trata de fenômenos cinéticos, onde o tempo em que o sistema leva para alcançar o equilíbrio é um fator a ser considerado. Entretanto, para uma simulação kMC ser realizada, deve ser possível enumerar todas as possíveis configurações do sistema, de forma a se construir uma lista de processos. Cada processo listado possui uma taxa de ocorrência que geralmente está relacionada com a barreira de ativação associada ao evento em questão. Essa é uma das principais limitações deste modelo, pois é necessário lidar com um número finito de configurações, que possuem taxas já conhecidas previamente.

Um exemplo do uso da lista de processos é mostrado na Figura 3.13. Os processos são separados de acordo com seus tipos, como indicados pelas diferentes cores na figura. Cada tipo de processo possui uma probabilidade de ser selecionado, que está relacionada com sua taxa de ocorrência de acordo com a Equação 3.7:

$$P_i = \frac{N_i w_i}{R} \quad \text{Eq. 3.7}$$

onde,  $w_i$  é a taxa de ocorrência do evento  $i$ ,  $N_i$  é o número de elementos da classe de eventos  $i$  e  $R = \sum(n_i w_i)$ , representando a soma das taxas de todos os eventos do sistema.

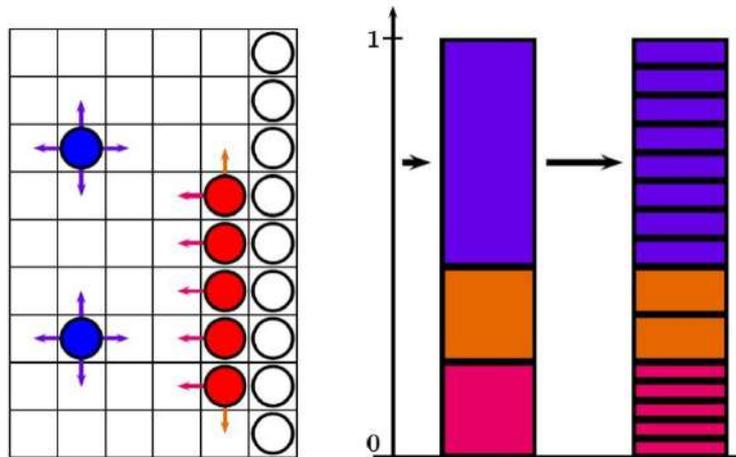


Figura 3.13: Princípio de um algoritmo do tipo lista de processos. Os tipos de processos são indicados pelas diferentes cores. (adaptado de KRATZER, 2009)

De uma forma geral, um modelo kMC segue o seguinte procedimento:

- 1) É estabelecida a configuração inicial no tempo  $t = 0$ ;
- 2) Atualiza-se a lista de todos os eventos possíveis que podem ocorrer no sistema;
- 3) É realizado um sorteio de um número aleatório  $\rho_1$ , entre 0 e 1, de forma a selecionar uma classe de eventos  $k$ , sendo  $\sum w_i n_i (i = 0 \dots k-1) < \rho_1 * R \leq \sum w_i n_i (i = 0 \dots k)$ ;
- 4) Selecionar qual elemento da classe de evento  $k$  irá realizar o processo, através do sorteio de um número aleatório  $\rho_2$ ;
- 5) Realizar o evento selecionado;
- 6) Após a realização do evento selecionado, o tempo de simulação é acrescido do intervalo  $\Delta t = 1/R$ , representando o tempo médio de espera entre a ocorrência de dois eventos no sistema;
- 7) Retornar ao item (2), atualizando a lista de eventos e recalculando as probabilidades.

A Figura 3.14 mostra um fluxograma do algoritmo descrito.

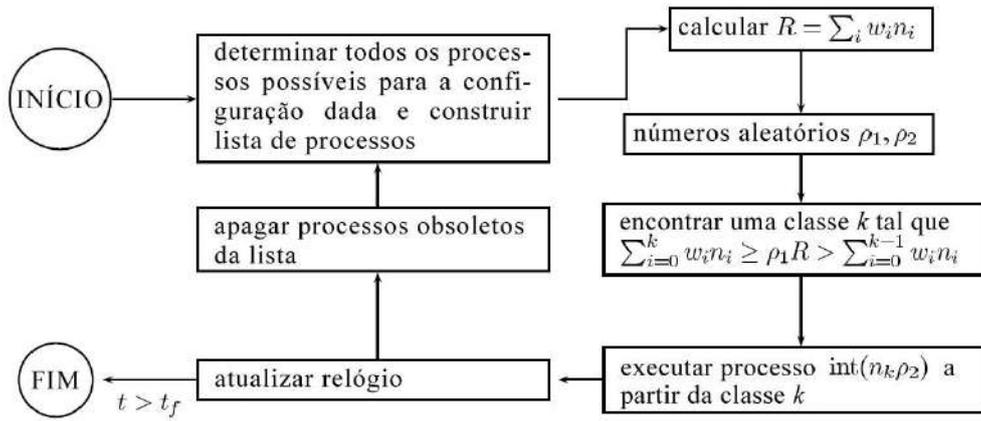


Figura 3.14: Fluxograma de um algoritmo do tipo lista.

#### 4. Revisão da literatura

ZHU e WANG (2015) realizaram uma simulação com um modelo kMC para estudar os estágios iniciais do crescimento de filmes de prata em substratos de silício. O modelo em questão considera os eventos de deposição atômica, difusão de um átomo sobre a superfície e evaporação. Para calcular a energia associada à interação entre os átomos do filme foi utilizado um potencial de muitos corpos. Os autores variaram os valores de temperatura e taxa de deposição, de forma a estudar a influência desses parâmetros no tamanho e na densidade de ilhas. Foi observado que com o aumento da temperatura (de 248 K para 298 K) a densidade das ilhas diminui, enquanto o tamanho das ilhas aumenta. A mesma tendência é observada quando a taxa de deposição é diminuída (de 0,8 ML/s para 0,08 ML/s). Esses resultados são explicados com base nos eventos de difusão realizados pelos átomos, que são favorecidos com o aumento da temperatura e com taxas de deposição mais lentas. Também é apontado que dois regimes de crescimento podem ser encontrados: a princípio ocorrem a nucleação e o crescimento das ilhas, onde o tamanho das ilhas aumenta de forma lenta, no mesmo ritmo da diminuição da densidade das ilhas; em um segundo estágio, ocorre a coalescência das ilhas, marcada por um rápido aumento no tamanho e diminuição da densidade das mesmas.

Diferentemente dos trabalhos anteriores que lidam com deposição de filmes monoatômicos, ZHU e RONG (2010) propuseram um modelo kMC bidimensional para descrever os estágios iniciais do crescimento de ligas de NiTi sobre substratos triangulares. Por se tratar de uma liga equiatômica, assume-se que a taxa de deposição dos átomos de níquel e titânio são iguais, sendo a taxa de deposição total do sistema obtida através da soma das duas. Como o modelo utilizado é bidimensional, as deposições são realizadas unicamente sobre o substrato, não havendo empilhamento de átomos do filme e a difusão ocorre apenas entre os seis primeiros vizinhos laterais do átomo. Para o cálculo da energia de difusão é usado um potencial de muitos corpos (EAM – *Embedded Atom Model*) para descrever a

interação entre os átomos do filme e são atribuídos valores de 0,6 eV e 0,8 eV para a interação dos átomos de níquel e titânio com o substrato, respectivamente. Mantendo-se uma cobertura constante, é observada a influência da temperatura do substrato (400 K a 800 K, em passos de 100 K) e da taxa de deposição (0,5, 0,1 e 0,05 ML/s) sobre a morfologia das ilhas, confirmando a mesma tendência dos trabalhos descritos anteriormente.

ZHU e PAN (2014) deram continuidade ao estudo de ZHU e RONG (2010), realizando uma simulação kMC para avaliar o crescimento tridimensional das ligas NiTi. Os eventos adotados foram os mesmos do trabalho anterior, sendo que nesse modelo os átomos são depositados em uma rede quadrada, com quatro vizinhos mais próximos, e possuem a possibilidade de se difundir em uma mesma camada ou por diferentes camadas, desde que encontre um sítio estável. Primeiramente, é feita uma análise do tamanho das ilhas feita com a variação da temperatura (300, 600 e 800 K) e da taxa de deposição (1, 50 e 150 ML/s) em diferentes estágios de deposição (1000, 2000 e 24000 átomos depositados). Para complementar esses dados, os autores realizam o cálculo do valor da rugosidade do filme em diferentes condições e elaboram gráficos que mostram a relação do valor obtido com o número de monocamadas depositadas, temperatura do substrato e taxa de deposição. Analisando o conjunto de dados apresentado, foi concluído que, assim como o tamanho das ilhas sofre influência dos parâmetros de deposição, a rugosidade também é afetada pelos mesmos, pois também é dependente dos eventos de difusão que ocorrem durante o crescimento do filme.

CLAASSENS *et al.* (2005) desenvolveram um modelo kMC para estudar o tamanho e o formato de ilhas de ouro depositadas em um substrato de grafite. Para isso, foram realizadas dois tipos de simulação: o primeiro assumia a existência de sítios de nucleação espalhados aleatoriamente pelo substrato, o que não era considerado na segunda situação. Para calcular as energias envolvidas no processo de difusão, os autores fizeram uso de dois potenciais interatômicos diferentes: para

calcular a interação entre os átomos do filme foi utilizado um potencial de muitos corpos e para os átomos do filme com o substrato foi utilizado o potencial de Lennard-Jones. O valor total da barreira de energia para a difusão é representado pela diferença entre os estados final e inicial somados de uma parcela extra de energia que os autores atribuíram ao estado de transição. Os parâmetros variados foram a temperatura do substrato (de 100 K a 800 K) e a taxa de deposição (0,5 a 0,0005 ML/s). Foi observado que as ilhas apresentam uma mudança de forma, indo de ilhas fractais para ilhas compactas, com o aumento da temperatura. No entanto, a temperatura em que essa transição ocorre depende da taxa de deposição utilizada. Essas diferenças também foram apresentadas graficamente, mostrando como o tamanho e a densidade das ilhas variam com a temperatura, para as diferentes taxas utilizadas.

ZEPEDA-RUIZ *et al.* (2010) observaram a evolução da morfologia da superfície durante a deposição de filmes finos depositados por *sputtering* por meio de um modelo de simulação kMC desenvolvido por HUANG *et al.* (1998). O estudo aborda o crescimento de filmes policristalinos, de forma que cada ilha nucleada possui uma orientação aleatória, e quando duas ilhas coalescem se forma uma região de contorno de grão. Para fazer uma comparação entre as diferentes condições de crescimento, foram variadas a temperatura do substrato (20 °C – 150 °C), a barreira de Ehrlich-Schwoebel (0 eV – 0,25 eV) e o fator de molhabilidade, que é a razão entre a energia de interface do filme/substrato em relação à energia de ligação filme/filme. Como resultados, observou-se que a barreira de ES possui grande influência na morfologia do filme, visto que simulações sem a energia da barreira apresentam filmes mais lisos, sendo a rugosidade crescente com o aumento desse valor. Com a variação da temperatura, verifica-se o efeito de suavização da superfície com o aumento da mesma. A respeito da molhabilidade, foi observado seu efeito na forma e tamanho dos grãos, sendo uma menor molhabilidade responsável pela formação de poros ao longo do crescimento do filme. Por fim, os autores realizam uma comparação entre a

microestrutura obtida através de kMC e uma análise de microscopia eletrônica de varredura realizada em uma amostra com as mesmas condições da simulação.

ELSHOZS *et al.* (2007) realizaram simulações usando kMC para medir a rugosidade de filmes amorfos de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Ni}_2\text{O}_5$ . A deposição ocorre de acordo com o fluxo de átomos sobre a superfície e a difusão segue a equação de Arrhenius, onde a energia de ativação depende de vários fatores: a interação do átomo com a superfície, a ligação com os átomos vizinhos (que podem ser no máximo 4, considerando uma rede quadrada), a barreira de Schwoebel e um fator de correção relacionado a flutuações de energia na superfície, incorporado pelos autores. Para esse cálculo de energia apenas as ligações do átomo na posição inicial são consideradas. O modelo foi usado para estudar a evolução da rugosidade ao longo da deposição e analisar a dinâmica de crescimento do filme. Parâmetros como a temperatura (350 K) e a taxa de deposição (aproximadamente 0,7 ML/s) foram mantidos constantes. Os resultados das simulações foram comparados com valores obtidos através de imagens de AFM de filmes depositados e as medidas de rugosidade foram condizentes com os valores medidos em AFM, indicando a validade do modelo.

BHUIYAN *et al.* (2011a) propuseram um estudo sobre o crescimento de *nanoclusters* bidimensionais de prata e cobre visando analisar o tamanho, a distribuição e o formato das ilhas depositadas. Dois modelos de rede cristalina diferentes foram utilizados (cúbica simples e CFC, (100)) e foi observado que o formato das ilhas obtidas é diferente para cada um dos casos. Ao tratar da difusão dos átomos no substrato, os autores adotaram o modelo de contagem de ligações para determinar a energia de ativação para a difusão, fazendo com que ela seja calculada em função do número de vizinhos de cada átomo e da energia de coesão do material em questão. O sorteio dos eventos de difusão foi realizado através do algoritmo de Metropolis. Em relação aos parâmetros que foram variados, os autores realizaram simulações com temperaturas entre 150 K e 600 K e taxas de deposição entre 0,005 ML/s e 0,035 ML/s. Também foi estudada a influência da razão entre o número de

eventos de deposição e o número de eventos de difusões sobre o tamanho das ilhas formadas, sendo constatado que o tamanho das ilhas diminui com o aumento dessa razão. Ao observar o efeito da temperatura sobre o crescimento das ilhas, foi observado que o tamanho das ilhas aumenta com a temperatura, sendo a maior taxa de aumento entre 300K e 400K. Por fim, foi mostrado que a morfologia das ilhas também está relacionada ao material depositado, visto que, para uma mesma combinação de parâmetros, os filmes de cobre apresentam ilhas menores quando comparado aos filmes de prata, devido a maior energia das ligações entre os átomos do primeiro.

Prosseguindo com o estudo sobre o crescimento de *nanoclusters* metálicos, BHUIYAN *et al.* (2011b) desenvolveram uma simulação kMC sobre o crescimento de ilhas em três dimensões. O modelo utilizado foi aquele desenvolvido no estudo prévio. No entanto, as simulações foram realizadas apenas para átomos de cobre e utilizando a rede CFC (100) para o crescimento dos clusters. Além dos fatores analisados no estudo anterior, como temperatura e taxa de deposição, também foi investigada a influência da molhabilidade do substrato na morfologia das ilhas em formação. Para representar o uso de diferentes substratos, os autores variam a energia da interação entre os átomos e a superfície do substrato, adotando valores entre 0 eV e 0,78 eV. Em relação às diferentes energias adotadas, os seguintes resultados foram observados: o formato e a altura das ilhas sofrem influência direta da energia de interação com o substrato, sendo que para energias menores as ilhas assumem forma de pilares altos, e transformam-se em pirâmides de bases largas, com altura diminuída, conforme o aumento da energia; a densidade das ilhas sobre o substrato diminui com o aumento da energia de interação, e a temperatura em que as ilhas coalescem também é alterada, devido ao fato de que a coalescência é favorecida nos casos em que as interações com o substrato são mais fracas.

BRUSCHI *et al.* (1997) realizaram uma simulação kMC para avaliar a evolução da morfologia das ilhas depositadas em diferentes temperaturas. Na primeira parte do

estudo, apenas os eventos de deposição e difusão atômica foram considerados. Para modelar os valores de energia de ativação para os eventos de difusão, foram levados em consideração não só o número de vizinhos na posição inicial, mas também a configuração destes vizinhos em relação ao átomo selecionado para sofrer o processo de difusão. Dessa forma, dois valores de energia são considerados: um atribuído à quebra de ligações com os vizinhos e outro valor (menor que anterior) relacionado à difusão de átomos ao longo da fronteira de uma ilha. A partir dessa convenção, foi observado que com o aumento da temperatura, ocorre uma transição no formato das ilhas, que deixam de assumir um formato dendrítico e passam a formar aglomerados circulares. Essa transição é atribuída ao aumento da difusão dos átomos ao longo das arestas das ilhas, o que faz com que elas ganhem uma forma mais compacta. Além disso, também foi observado o efeito da temperatura no limiar de percolação entre as ilhas, mostrando que com o aumento da temperatura as ligações entre diferentes ilhas são quebradas, devido ao aumento da difusão. Durante a segunda etapa do trabalho, foi observado o efeito da reevaporação dos átomos do filme na morfologia das ilhas. Foi mostrado que, para uma mesma temperatura, quando consideramos os efeitos da reevaporação é possível observar ilhas de formatos mais regulares, visto que átomos cercados de um maior número de vizinhos são menos propensos a serem reevaporados. Dando continuidade a esse trabalho, BRUSCHI *et al* (2000) adaptaram o modelo para simular o crescimento de filmes policristalinos, tornando possível identificar os diferentes grãos que compõem as ilhas e observar a evolução da distribuição de grãos com o aumento da temperatura.

COX *et al.* (2005) criaram um modelo para estudar a dependência da temperatura no formato das ilhas de prata em regime de crescimento submonocamada. Para auxiliar na elaboração do modelo em questão, foram utilizados resultados experimentais de filmes de prata depositados por evaporação. Para um entendimento mais aprofundado dos diferentes fenômenos de difusão envolvidos durante a deposição, foram consideradas diferentes energias de ativação para átomos

localizados nas arestas, nas quinas e nas dobras das ilhas. Tais valores de energia foram calculados através de estudos envolvendo o potencial EAM e foram ajustados para tornar o modelo compatível com os resultados obtidos experimentalmente. O crescimento do filme foi estudado em uma faixa de temperatura de 120 K a 200 K foi observado que as ilhas crescem de forma dendrítica em baixas temperaturas e transicionam para um formato hexagonal distorcido em temperaturas de 200 K. A anisotropia encontrada no formato das ilhas é explicada pelos diferentes valores de energia de ativação utilizados, mostrando a existência de direções preferenciais de difusão.

#### **4.1. Comparação dos parâmetros utilizados**

Como mostrado pelos trabalhos acima, é possível elaborar um modelo kMC para estudar o crescimento de filmes fazendo uso de uma série de parâmetros. De um modo geral, o fator de maior interesse nos estudos é a variação de temperatura, seguida da taxa de deposição. Em relação aos valores de energia utilizados nos modelos descritos acima, a principal diferença é o método adotado para a determinação de tais valores.

A Tabela 4.1 mostra, de forma resumida, uma comparação entre as faixas de valores utilizados nos artigos citados.

Tabela 4.1: Resumo dos principais parâmetros variados nos modelos kMC utilizados como referência.

Referência	Tipo de rede	Eventos	Temperatura (K)	Taxa (ML/s)	Método para calcular energia	Valores de energia (eV)
ZHU e WANG (2015)	T	Dp, Df, Ev	248-298	0,008 - 0,8	<i>f-i</i> ; MBP	0,55 (F-S)
ZHU e RONG (2010)	T	Dp, Df, Ev	400-700	0,05 - 0,5	<i>f-i</i> ; MBP	0,6-0,8 (F-S)
ZHU e PAN (2014)	Q	Dp, Df, Ev	300-800	1 - 150	<i>f-i</i> ; MBP	-
CLAASSENS <i>et al.</i> (2005)	T	Dp, Df, Ev	100-800	0,00005 - 0,5	( <i>f-i</i> )+ <i>s</i> ; MBP/ LJ/MD	0,002 (F-S) 0,64 (Sela)
ZEPEDA - RUIZ <i>et al.</i> (2010)	T	Dp, Df	293-323	-	Diferentes configurações; MBP/MD	0,23-0,94
ELSHOLS <i>et al.</i> (2007)	Q	Dp, Df	350	0,7	Estado inicial + flutuação; Soma ligações	0,6 (F-S) 0,15(F-F)
BHUYIAN <i>et al.</i> (2011a)	Q	Dp, Df	150-600	0,005 - 0,035	<i>f-i</i> ; Soma de ligações	0,38-0,46 (F-S) 0,17-0,39 (F-F)
BHUYIAN <i>et al.</i> (2011b)	Q	Dp, Df	225-350	0,0051 - 0,102	<i>f-i</i> ; Soma de ligações	0-0,78 (F-S) 0,44 (F-F)
BRUSCHI <i>et al.</i> (1997)	T	Dp, Df, Ev	200-335	-	Diferentes configurações; Soma de ligações	0,5 (F-S)
COX <i>et al.</i> (2005)	T	Dp, Df	120- 200	0,0035	Diferentes configurações; MBP	0,075-0,31

T: Rede triangular CFC (111)

*s*: Energia do ponto de sela

Q: Rede quadrada CS ou CFC (100)

MBP: *Many-body Potential*

Dp: Deposição

LJ: Potencial de Lennard-Jones

Df: Difusão

MD: Dinâmica Molecular

Ev: Evaporação

F-S: interação filme-substrato

*f*: Energia final

F-F: Interação filme-filme

*i*: Energia inicial

## 5. Modelo

### 5.1. Considerações

Como visto na seção 4 deste trabalho, algumas variações do modelo kMC podem ser usadas para simular o crescimento de filmes. Neste trabalho, os seguintes eventos serão considerados no modelo da simulação do crescimento:

- Deposição atômica a partir da fase vapor
- Difusão de um átomo pela superfície (não será levada em conta a difusão de dímeros ou grupos maiores);
- Reevaporação.

Os três processos são independentes entre si, mas estão relacionados através de suas probabilidades de ocorrências.

Será considerado aqui que os átomos incidem de forma perpendicular ao substrato, com energia cinética desprezível, de forma que toda a movimentação atômica na superfície possa ser atribuída à energia térmica.

Em relação ao substrato utilizado, considera-se que ele seja uma superfície ideal, sem a presença de defeitos, impurezas ou sítios preferenciais de nucleação.

Para o crescimento das ilhas foi escolhida uma rede de elementos triangulares, representando o plano (111) da estrutura cúbica de face centrada, com empilhamento ABC. Em tal arranjo, cada átomo possui doze vizinhos mais próximos (três na camada inferior, seis na mesma camada e três na camada superior), como representado na Figura 5.1.

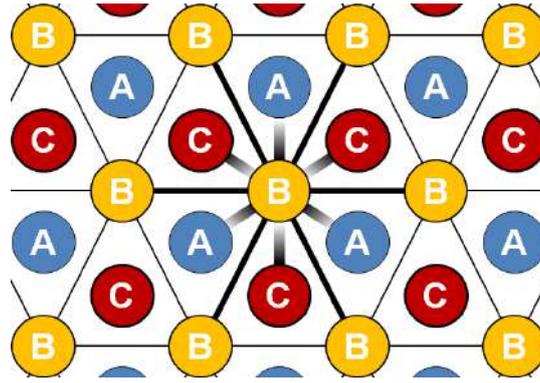


Figura 5.1: Posições dos átomos em uma rede triangular representando um empilhamento de planos (111) do CFC. Em relação ao átomo central da camada B, encontram-se destacados os 12 primeiros vizinhos, sendo três no plano A inferior e três no plano C superior.

Para as simulações realizadas foram utilizados redes de tamanho 50x50 átomos. Foram adotadas condições de contorno periódicas.

Em cada passo da simulação, o programa atualiza uma lista contendo a taxa de ocorrência de todas as ações possíveis para a configuração em questão. Esses eventos são separados em três grupos, representando as três classes de eventos consideradas nesse modelo, descritas nas seções seguintes.

## 5.2. Deposição atômica

Se um evento de deposição é selecionado, uma posição (x,y) da rede é escolhida de forma aleatória. Um átomo é então colocado na posição sorteada, acima do substrato ou empilhado sobre uma das camadas do filme.

A taxa de ocorrência de um evento de deposição ( $R_d$ ) é função do número de átomos incidentes sobre o substrato por unidade de tempo. Podemos relacionar esse valor com a taxa de deposição do sistema, em monocamadas por segundo (ML/s), de acordo com a Equação 5.1:

$$R = \frac{R_d}{N^2} \quad \text{Eq. 5.1}$$

onde,  $R$  é a taxa de deposição em monocamadas por segundos, em uma rede de tamanho  $N \times N$ .

### 5.3. Difusão

Um átomo do filme poderá difundir em doze direções, correspondentes aos seus 12 primeiros vizinhos, caso essas posições se encontrem desocupadas. Caso um evento de difusão seja sorteado, um segundo sorteio é realizado para determinar o átomo que sofrerá difusão e a direção em que a difusão ocorrerá.

A probabilidade de um átomo na posição  $i$  se difundir para uma posição final  $j$  é expressa por meio de sua taxa de ocorrência ( $R_h$ ), dada pela Equação 5.2:

$$R_h = V_h e^{-\Delta E/k_B T} \quad \text{Eq. 5.2}$$

onde  $V_h$  é a frequência de vibração do átomo, estabelecida como  $10^{12} \text{ s}^{-1}$  para este trabalho,  $T$  é a temperatura do substrato,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $\Delta E$  é a energia de ativação para a difusão de um átomo na posição  $i$  para a posição  $j$ .

Considerando um átomo livre sobre o substrato, a energia de ativação necessária para que esse átomo se mova para um sítio vizinho de mesmo potencial é dada pela diferença de energia entre a sua posição inicial e o estado de transição (ou ponto de sela) entre os dois sítios. Essa diferença é chamada de energia de ponto de sela ( $\lambda$ ), sendo, portanto,  $\Delta E = \lambda$ .

Ao tratarmos de átomos que estão ligados a outros átomos vizinhos, iremos supor que os vizinhos irão influenciar na barreira de energia para a difusão de acordo com a Equação 5.3, dependente das energias dos estados inicial (Equação 5.4) e final (Equação 5.5):

$$\Delta E = \lambda + (E_f - E_i) \quad \text{Eq. 5.3}$$

$$E_i = -(n_i * E_b) \quad \text{Eq. 5.4}$$

$$E_f = -(n_f * E_b) \quad \text{Eq. 5.5}$$

sendo  $n_i$  o número de vizinhos no estado inicial,  $n_f$  o número de vizinhos no estado final e  $E_b$  a energia de ligação entre os átomos do filme.

Dessa forma, a energia de ativação para que a difusão ocorra pode ser representada pela variação de energia mostrada na Figura 5.2, onde um sítio final com maior número de vizinhos encontra-se em um nível de energia mais baixo.

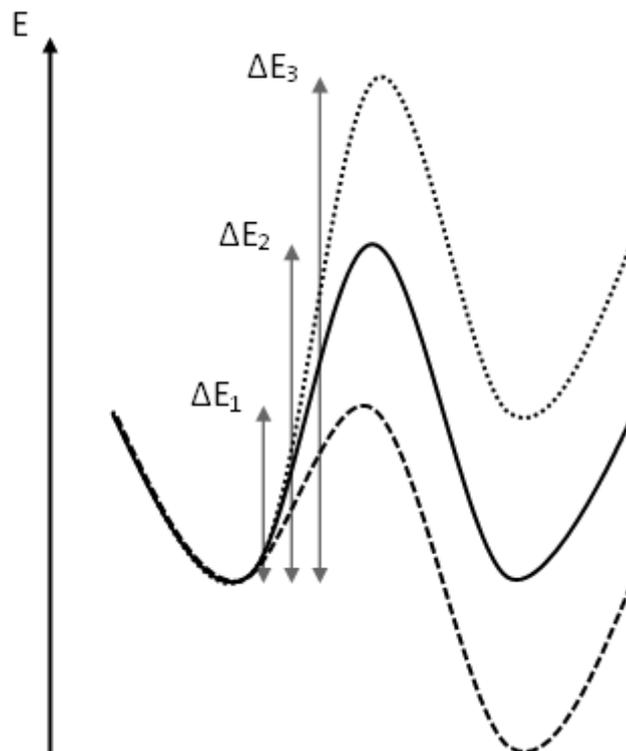


Figura 5.2: Diferentes curvas de potencial para configurações onde o número de vizinhos do estado final é maior ( $\Delta E_1$ ), igual ( $\Delta E_2$ ) ou menor ( $\Delta E_3$ ) ao número de vizinhos do estado inicial.

Exemplos de situações correspondentes à Figura 5.2 podem ser vistos na Figura 5.3.

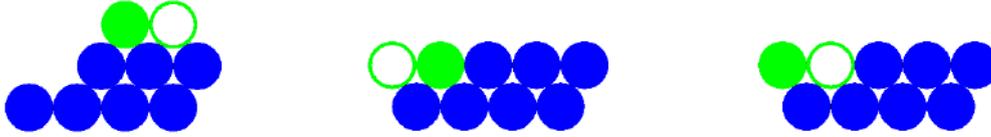


Figura 5.3: Exemplo de 3 cenários de difusão, onde os átomos azuis correspondem aos átomos da ilha, os átomos verdes representam os átomos que irão sofrer difusão para as posições finais representadas pelos círculos de contorno verde.

Considerando as posições finais e iniciais marcadas nos três cenários mostrados na Figura 5.3, pode-se concluir, por meio dos cálculos de energia de ativação de difusão para cada um dos casos, que temos  $\Delta E_C < \Delta E_A < \Delta E_B$ .

#### 5.4. Reevaporação

Quando um evento de reevaporação é sorteado, um segundo sorteio é realizado para determinar qual átomo será reevaporado.

A probabilidade de um átomo ser selecionado está associada a sua taxa de reevaporação ( $R_e$ ) dada pela Equação 5.6:

$$R_e = V_e e^{-\Delta E_{evap}/k_B T} \quad \text{Eq. 5.6}$$

onde  $V_e$  possui o mesmo valor de  $V_h$  ( $10^{12} \text{ s}^{-1}$ ),  $T$  é a temperatura do substrato,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $\Delta E_{evap}$  é a energia de ativação para evaporar um átomo, ou seja, a energia necessária para desfazer todas as suas ligações.

A energia de ativação  $\Delta E_{evap}$  pode ser de acordo com a Equação 5.7:

$$\Delta E_{evap} = n * E_B \quad \text{Eq. 5.7}$$

onde  $n$  é o número de vizinhos de vizinhos do átomo e  $E_B$  é o valor da energia de ligação com seus vizinhos. Vale mencionar que o valor da ligação entre um átomo do filme e um átomo do substrato será tratado como  $E_B = \lambda$ .

### 5.5. Probabilidade de ocorrência dos eventos

No instante  $t=0$  da simulação, cinco átomos são depositados em sítios aleatórios para dar início ao sorteio dos eventos. Para tal, são computadas as taxas  $R_h$  e  $R_e$ . Se tratando de processos mutuamente independentes, a taxa total do sistema pode ser expressa pela Equação 5.8:

$$R = R_d + \sum_{N=1}^{NH} \sum_{k=1}^{12} R_h^k(N) + \sum_{N=1}^{NE} R_c(N) \quad \text{Eq. 5.8}$$

onde  $NH$  e  $NE$  representam o número de átomos sujeitos a difusão e a reevaporação, respectivamente,  $R_h^k$  representa a taxa de difusão do átomo  $N$  para a posição  $k$  e  $R_e$  é o valor da taxa de reevaporação do átomo  $N$ .

As probabilidades da ocorrência de uma deposição atômica ( $P_d$ ), de um fenômeno de difusão ( $P_h$ ) ou da evaporação de um átomo ( $P_e$ ) são dadas, de acordo com suas taxas, pelas Equações 5.9-5.13:

$$P_d = \frac{R_d}{R} \quad \text{Eq. 5.9}$$

$$P_h = \frac{\sum_{N=1}^{NH} \sum_{k=1}^{12} R_h^k(N)}{R} \quad \text{Eq. 5.10}$$

$$P_h^k(N) = \frac{R_h^k(N)}{\sum_{N=1}^{NH} \sum_{k=1}^{12} R_h^k(N)} \quad \text{Eq. 5.11}$$

$$P_c = \frac{\sum_{N=1}^{NE} R_c(N)}{R} \quad \text{Eq. 5.12}$$

$$P_c(N) = \frac{R_c(N)}{\sum_{N=1}^{NE} R_c(N)} \quad \text{Eq. 5.13}$$

Ao final de cada evento realizado, as taxas são atualizadas e o tempo de simulação é incrementado de acordo com a Equação 5.14:

$$t = \sum \Delta t = \sum 1/R \quad \text{Eq. 5.14}$$

### 5.6. Cálculo da rugosidade

Ao final de cada simulação, a rugosidade RMS do filme será calculada de acordo com a Equação 5.15:

$$\omega = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (h(x_i, x_j) - \bar{h})^2} \quad \text{Eq. 5.15}$$

onde  $n$  é o número de sítios ocupados e  $h(x_i, x_j)$  é a altura do filme no ponto  $(x_i, x_j)$ . A altura média do filme pode ser expressa pela Equação 5.16:

$$\bar{h} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n h(x_i, x_j) \quad \text{Eq. 5.16}$$

### 5.7. Parâmetros utilizados

De forma a realizar o estudo proposto por esse trabalho, os seguintes parâmetros da simulação serão variados:

- Temperatura do substrato (T): 100, 200, 300, 400 e 500 K;
- Taxa de deposição (R): 0,5, 0,1, 0,05 e 0,005 ML/s;
- Energia de interação com o substrato ( $\lambda$ ): 0,2, 0,3, 0,4 e 0,6 eV;
- Energia de interação entre os átomos do filme ( $E_B$ ): 0,2, 0,3, 0,4 e 0,6 eV.

A faixa de valores escolhida para  $\lambda$  foi selecionada a partir da energia de ativação para a difusão de diferentes metais. Tais energias foram calculadas de forma teórica e experimental, como relatado por ANTCZAK e EHRlich (2010) com base nos resultados revisados de diversos trabalhos. De forma similar, os valores de  $E_B$  foram determinados com base na energia de coesão dos metais nobres (KITTEL, 2005).

O papel dos parâmetros de temperatura e taxa de deposição é descrito pelas equações apresentada ao longo deste capítulo. A representação de diferentes tipos de substrato é feita por meio da variação de  $\lambda$  e os diferentes átomos metálicos são representados pelos valores de  $E_B$ . As energias foram combinadas de forma a retratar duas condições opostas envolvendo os mesmos valores: um caso em que a interação do filme com o substrato é maior do que a interação entre os átomos do filme e caso contrário. Sendo assim, foram separas quatro combinações de materiais, baseadas em suas energias:

- A:  $\lambda = 0,2$  eV e  $E_B = 0,4$  eV;
- B:  $\lambda = 0,4$  eV e  $E_B = 0,2$  eV;
- C:  $\lambda = 0,3$  eV e  $E_B = 0,6$  eV;
- D:  $\lambda = 0,6$  eV e  $E_B = 0,3$  eV.

O objetivo da simulação é estudar os primeiros momentos da deposição, em regime de submonocamada. O crescimento é analisado em função da quantidade de material depositado, que varia de 0,1 a 1 monocamada.

Dois grupos de simulações serão realizados: primeiramente, para uma taxa de deposição fixa ( $R = 0,1$  ML/s), serão realizados testes com os cinco valores de temperatura, utilizando para cada valor todas as combinações de energia descritas acima. Após esse primeiro grupo de testes, a taxa de deposição será variada de acordo com os três valores determinados no começo desta seção, cada qual aplicado às temperaturas de 100 K, 300 K e 500 K e todas as combinações de energias.

## 6. Resultados e discussão

Os resultados a seguir serão descritos em função das combinações de energia estabelecidas na seção 5.7. Define-se também o parâmetro de cobertura efetiva  $\theta_e$  como sendo a fração de átomos depositados em relação ao número total de sítios da superfície do substrato.

WADELL (1935) propôs uma fórmula para a quantificação de partículas com base em seu volume em relação à sua área superficial. O índice calculado em seu trabalho, chamado de grau de esfericidade, é proporcional ao volume da partícula elevado a  $2/3$ , dividido por sua área superficial. Para a quantificação da geometria das ilhas, neste trabalho, é proposto um índice similar, porém adaptado para ilhas predominantemente bidimensionais sendo depositadas em substratos planos, como mostra a Equação 6.1:

$$\psi = \frac{A^{\frac{1}{2}}}{P} \quad \text{Eq. 6.1}$$

onde A é a área do substrato coberta pelo filme e P é o perímetro total do filme depositado.

Tal índice, doravante denominado grau de compactação, é maior para um filme mais compacto, e menor para ilhas com maior razão de aspecto ou com mais ramificações.

### 6.1. Evolução do filme

Para analisar o comportamento do filme no regime submonocamada, o arranjo dos átomos no substrato foi observado para diferentes coberturas efetivas.

A Figura 6.1 mostra a formação de ilhas a 400 K, com taxa de deposição de 0,1 ML/s para a condição de energias A. Nos diferentes instantes de deposição apresentados, podemos observar ilhas com aparência fractal. O crescimento ocorre de forma tridimensional, característico do modo Volmer-Weber. As ilhas nucleadas nas

camadas superiores possuem formato similar àquelas nucleadas no substrato. Esse fato é um indicador de que, para essa condição de crescimento, as interações com os vizinhos laterais apresentam maior influência na definição do formato das ilhas.

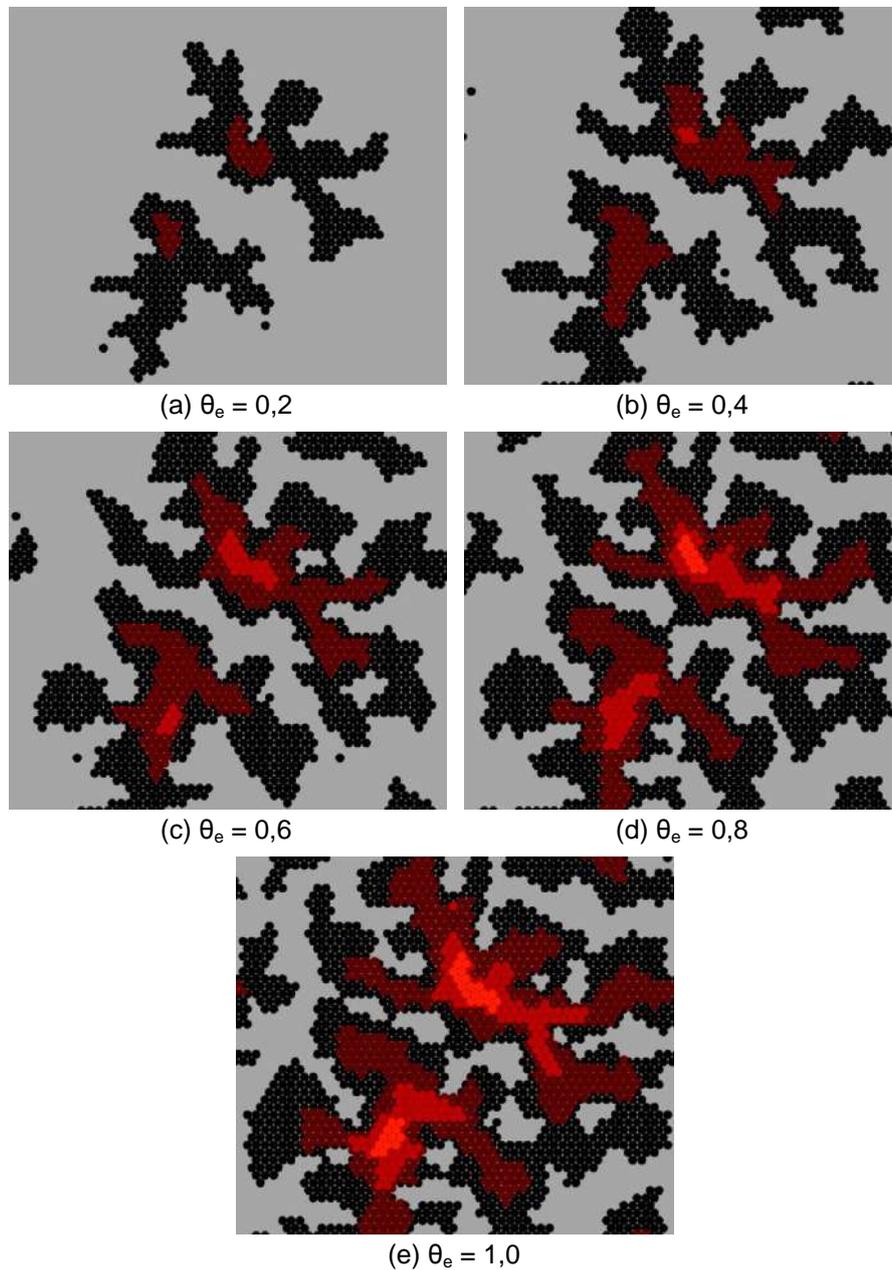


Figura 6.1: Evolução da morfologia das ilhas em diferentes estágios do processo de crescimento.  $T = 400$  K,  $R = 0,1$  ML/s,  $\lambda = 0,2$  eV e  $E_B = 0,4$  eV.

Ao considerarmos o limiar de percolação como sendo a condição em que as ilhas entram em contato, é possível realizar uma análise qualitativa e perceber que, as ilhas

só entram em contato em valores de cobertura efetiva próximos de 0,8, consideravelmente mais altos que o limiar de percolação para redes triangulares, que é de 0,5 (SYKES e ESSAM, 1964). Podemos atribuir a discrepância nesse valor ao modo de crescimento tridimensional, deixando expostas porções do substrato.

A Figura 6.2 retrata ilhas depositadas nas mesmas condições de deposição utilizadas na figura 6.1, porém aplicadas a uma combinação de energias B.

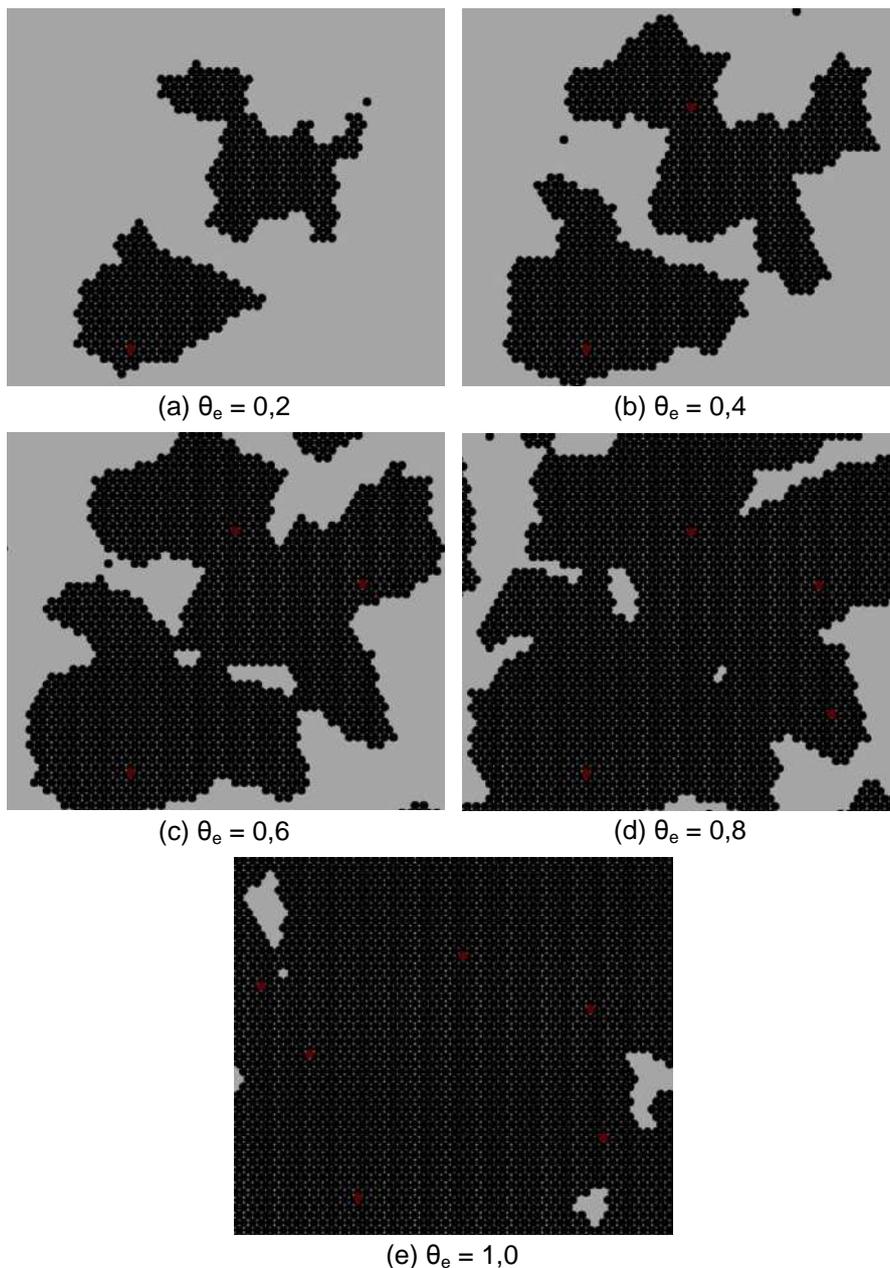


Figura 6.2: Evolução da morfologia das ilhas em diferentes estágios do processo de crescimento.  $T = 400$   
 $K, R = 0,1$  ML/s,  $\lambda = 0,4$  eV e  $E_B = 0,2$  eV.

Para essa combinação de energia, podemos observar o crescimento de ilhas bidimensionais durante o período de deposição analisado, em contraste com a Figura 6.1. Além da dimensionalidade, as ilhas também apresentam formatos distintos daqueles observados anteriormente, se distanciando da morfologia fractal e tendendo a ilhas mais compactas. O reflexo da morfologia assumida nesse caso é uma aparente redução do limiar de percolação, estimado entre 0,4 e 0,6 monocamadas depositadas, aproximando-se do limiar de percolação da rede triangular.

A Figura 6.3 nos permite visualizar a evolução da morfologia das ilhas através da variação do grau de compactação ao longo da primeira monocamada depositada, para as combinações A e B.

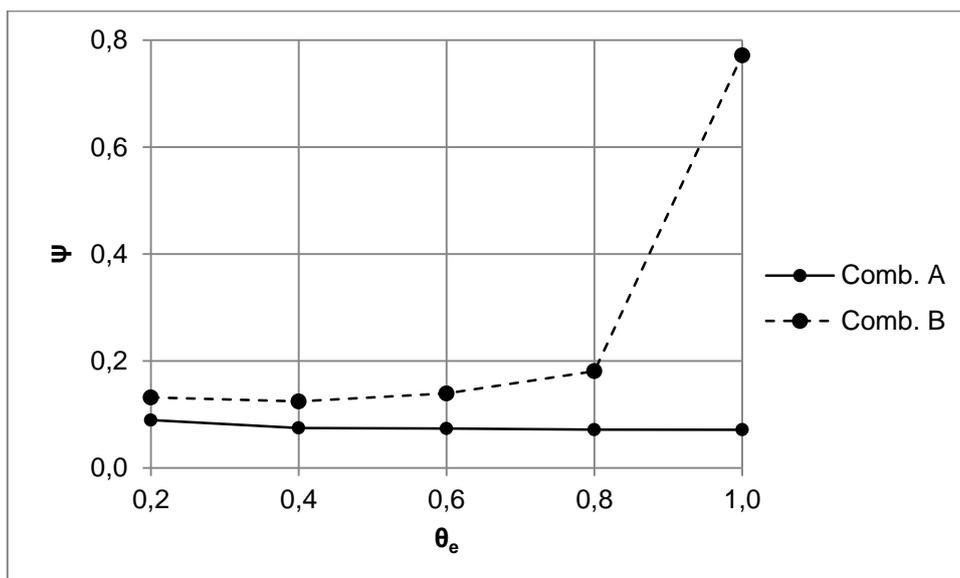


Figura 6.3: Evolução do grau de compactação  $\psi$  em diferentes estágios do processo de crescimento, para as combinações de energia A e B, com  $T = 400$  K.

Por meio da análise da Figura 6.3, comprovamos as diferenças na morfologia das ilhas durante o início da deposição: enquanto na condição A as ilhas tendem a manter o mesmo padrão em sua forma, na condição B há uma tendência á formação de ilhas mais compactas ao longo do tempo.

A Figura 6.4 nos permite avaliar a variação da rugosidade do filme para as diferentes coberturas efetivas.

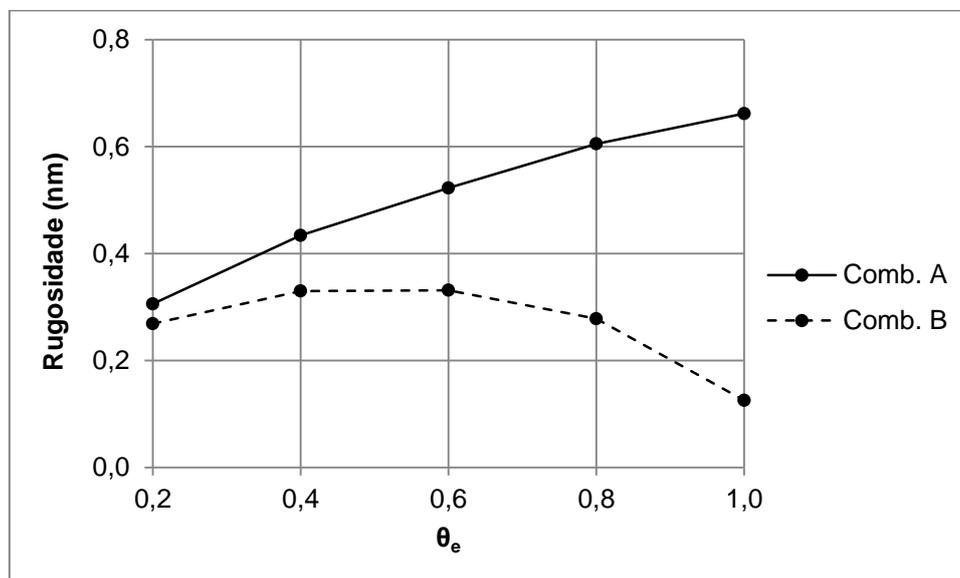


Figura 6.4: Evolução da rugosidade em diferentes estágios do processo de crescimento, para as combinações de energia A e B, com  $T = 400$  K.

Novamente, os valores calculados corroboram a análise feita por meio das imagens: a combinação A, caracterizada por apresentar um crescimento tridimensional, apresenta rugosidade crescente com o avanço da cobertura efetiva; em contrapartida, a combinação B apresenta evolução da rugosidade característica do crescimento de monocamadas, tendo seu valor máximo próximo da cobertura intermediária e decaindo conforme a primeira monocamada vai sendo formada.

## 6.2. Influência da temperatura do substrato

### 6.2.1. Análise da morfologia

Como descrito na seção anterior, o crescimento do filme foi estudado para cinco temperaturas distintas. A Figura 6.5 mostra a morfologia do filme obtido para uma cobertura de 0,2.

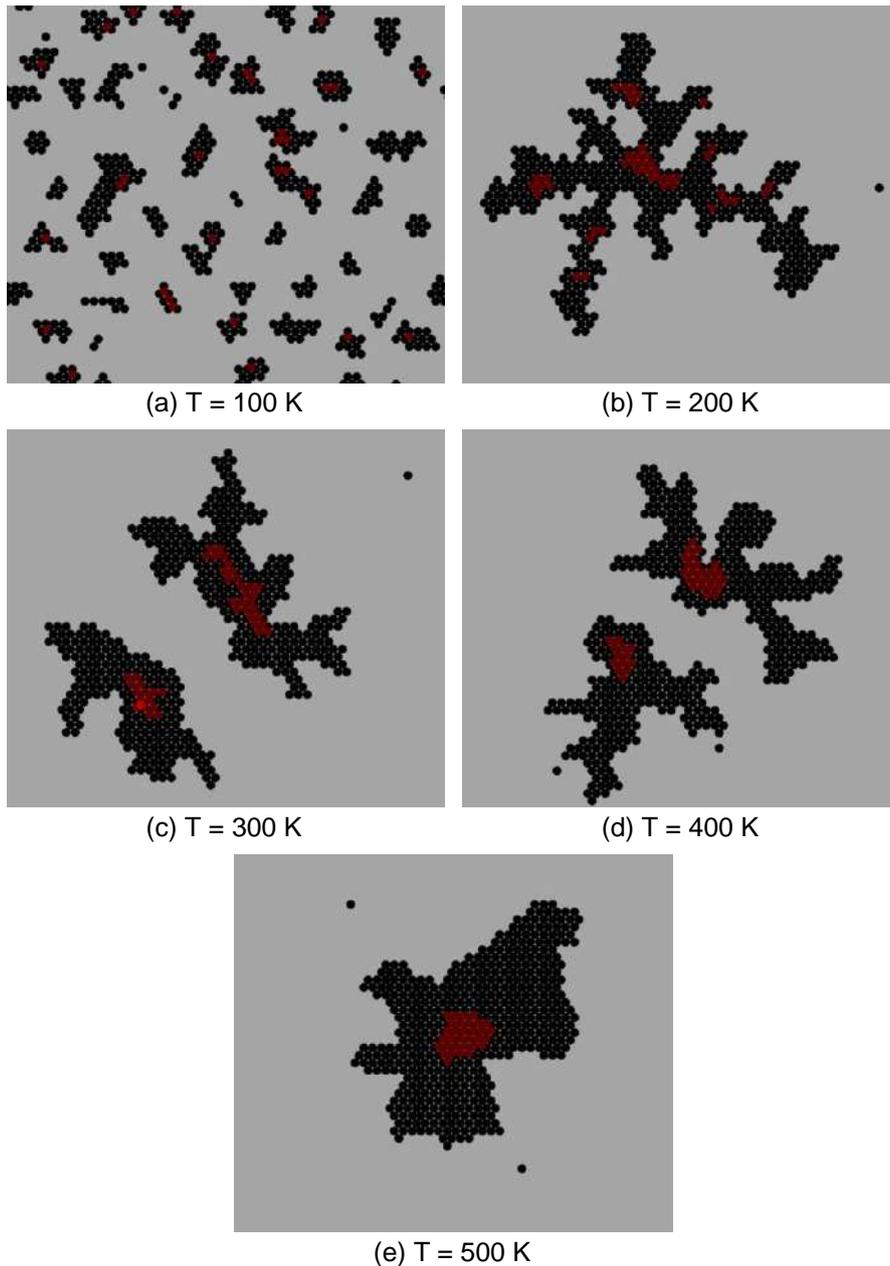


Figura 6.5: Deposições realizadas em diferentes temperaturas.  $\lambda = 0,2$  eV,  $E_B = 0,4$  eV e  $R = 0,1$  ML/s.

Para uma temperatura de 100 K os átomos se encontram com baixíssima mobilidade. Como consequência, os núcleos se tornam estáveis com um menor número de átomos e pequenas ilhas são formadas.

Ao se elevar a temperatura para 200 K, o aumento do número de eventos de difusão sofridos pelos átomos do filme causa uma drástica mudança na morfologia observada. A diminuição do número de ilhas associado ao aumento de tamanho das mesmas é uma tendência vastamente observada na literatura (ZHU e RONG, 2010;

ZHANG *et al.*, 2005; BHUIYAN *et al.*, 2011a). Para o caso em questão, esse fenômeno é amplificado pelo baixo valor atribuído a  $\lambda$ , que intensifica a movimentação dos átomos pelo substrato quando comparado a valores maiores utilizados em outros trabalhos.

Uma vez que ilhas maiores são formadas, as diferenças na morfologia do filme tornam-se mais sutis. É possível observar uma diminuição no comprimento dos ramos das ilhas depositadas a 300 K e 400 K, indicando uma tendência no aumento da difusão pelas bordas das ilhas. Verifica-se uma mudança mais significativa na condição de 500 K, quando é possível observar o início de uma transição para formas mais compactas. De uma forma geral, a transição para ilhas compactas é observada em temperaturas inferiores a 500 K (COX *et al.*, 2005). Entretanto, é possível que método adotado para a determinação da energia de ativação para a difusão e o valor escolhido para  $E_B$  tenham resultados em valores de barreira maiores que os utilizados usualmente, dificultando essa transição.

A Figura 6.6 representa o caso oposto ao retratado na Figura 6.5, representando um material cuja energia de interação com o substrato é maior do que a energia de ligação entre os átomos do filme (condição B).

Do mesmo modo que foi observado na Figura 6.5, o tamanho das ilhas obtidas aumenta com aumento da temperatura, assim como número de ilhas diminui. Entretanto, se tratando de um material com valor de  $\lambda$  maior do que o utilizado na condição anterior, o aumento das ilhas ocorre de forma mais gradual, que pode ser percebido ao se elevar a temperatura de 100 para 200 K.

Outra consequência da inversão dos valores de energia está na temperatura em que ilhas compactas começam a ser observadas: a 400 K as ilhas se encontram mais densas e a 500 K é possível observar bordas regulares.

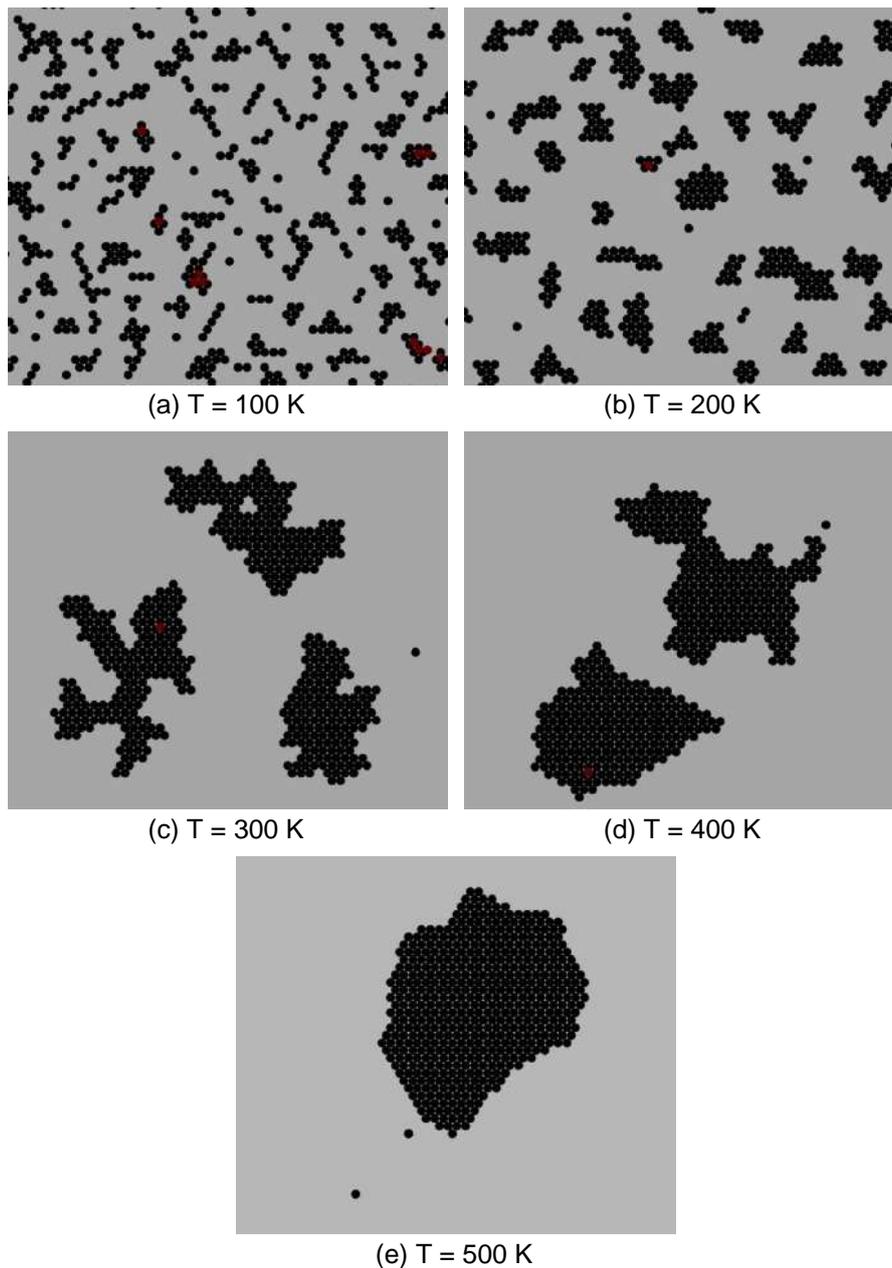


Figura 6.6: Deposições realizadas em diferentes temperaturas.  $\lambda = 0,4 \text{ eV}$ ,  $E_B = 0,2 \text{ eV}$  e  $R = 0,1 \text{ ML/s}$ .

A Figura 6.7 mostra a variação do grau de compactação das ilhas com a temperatura para as duas condições de energia.

De uma forma geral, para ambas as combinações, o aumento da temperatura causa um aumento no grau de compactação, fato que também foi constatado na análise das figuras acima. Além disso, é possível observar dois regimes de temperaturas: abaixo de 300 K, as ilhas da combinação A são mais compactas, devido a sua baixa interação com o substrato, que permite que os átomos difundam com mais

facilidade em temperaturas menores; para temperaturas acima de 300 K, a difusão dos átomos nas bordas das ilhas e entre as camadas do filme passam a ter mais relevância. Nesse caso, as ilhas da combinação B passam a ser mais compactas, pois a baixa energia de ligação entre os átomos do filme favorece tais eventos.

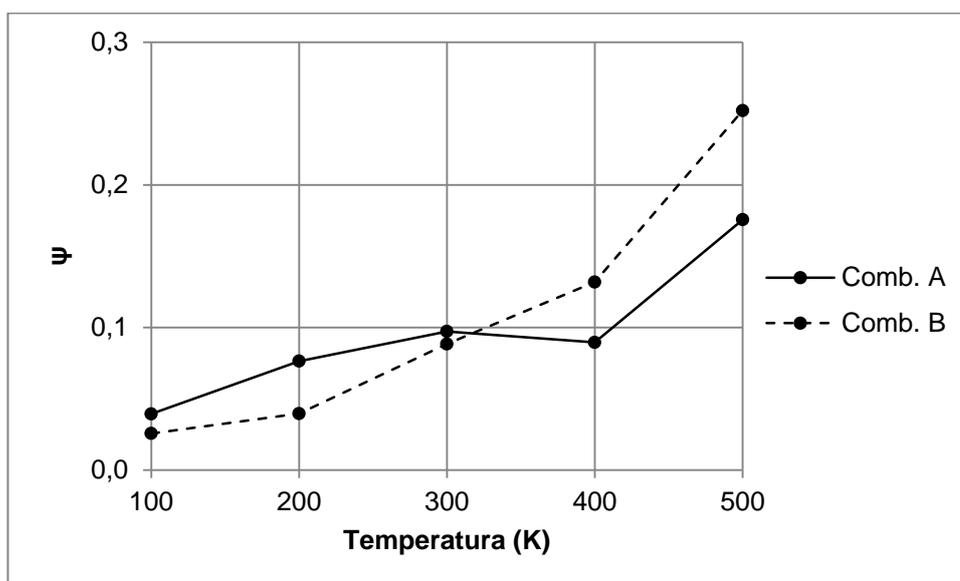


Figura 6.7: Evolução do grau de compactação  $\psi$  de acordo com a temperatura, para as combinações de energias A e B.

### 6.2.2. Influência da temperatura na reevaporação dos átomos do filme

Como visto no capítulo 4, alguns trabalhos sobre crescimento de filmes não consideram os eventos de reevaporação atômica, alegando que este fenômeno só é significativo em temperaturas muito elevadas.

Foi analisada a quantidade de eventos de reevaporação que foram executados durante a deposição da primeira monocamada nas condições descritas na seção 5.7. A porcentagem de átomos reevaporados é para cada condição é descrita na Tabela 6.1. Nas temperaturas de 100, 200 e 300 K não ocorreram eventos de evaporação para nenhuma das condições.

Tabela 6.1: Fração de átomos evaporados do filme.

Temperatura	Combinação A	Combinação B	Combinação C	Combinação D
400 K	0,0%	2,8%	0,0%	0,0%
500 K	0,3%	10,1%	0,0%	0,4%

Pela Tabela 6.1, é possível perceber que a relevância da reevaporação para o crescimento do filme está associada à intensidade das ligações entre os átomos, como esperado. Para o caso C, que apresenta um filme mais fortemente ligado, a reevaporação não aconteceu em nenhuma das temperaturas estudadas. Por outro lado, no caso B, mais de 10% do filme foi reevaporado quando depositado a 500 K. A consequência desse efeito para a morfologia do filme é mostrada na Figura 6.8.

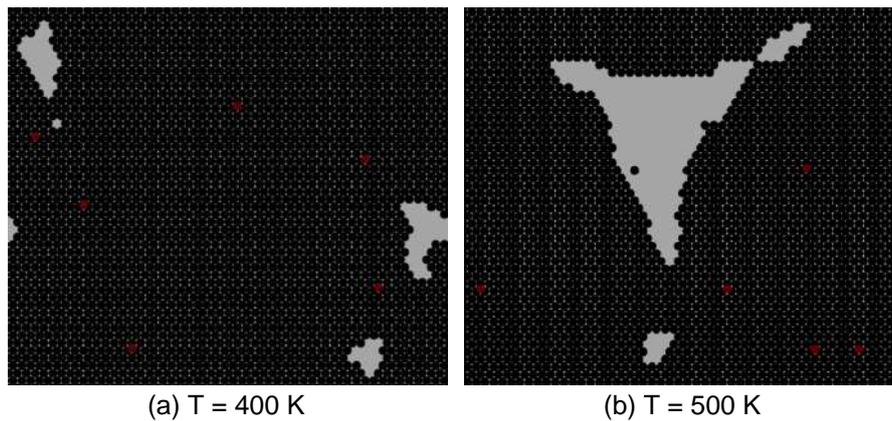


Figura 6.8: Filme depositado na condição B, com  $R = 0,1$  ML/s.

### 6.2.3. Análise da Rugosidade

Como descrito na seção 5.6, para cada condição descrita foram calculados os valores de rugosidade do filme. A Figura 6.9 mostra o comportamento da rugosidade nas cinco temperaturas simuladas, para as condições A e B.

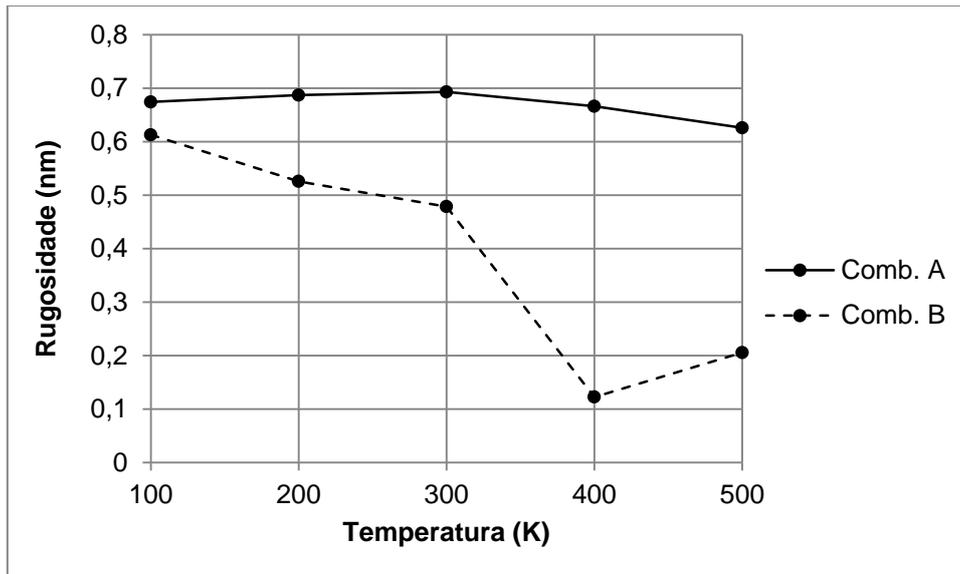


Figura 6.9: Variação da rugosidade média em função da temperatura para os filmes simulados nas combinações A e B para  $\theta_e = 1$ .

Para  $\lambda < E_B$  (combinação A), a variação de rugosidade é discreta, devido ao modo de crescimento tridimensional. O aumento na rugosidade observado a princípio pode ser conferido ao aumento do tamanho das ilhas na primeira camada, resultando no aumento da probabilidade de um átomo da segunda camada ser adsorvido em um sítio mais estável. Prosseguindo com o aumento da temperatura, a rugosidade decresce devido a maior uniformização do filme.

Na condição em que  $\lambda > E_B$  (combinação B), a rugosidade diminui com o aumento da temperatura para todos os casos, apresentando uma queda brusca em 400 K, condição em que não existem mais átomos na segunda camada. O aumento da rugosidade observado de 400 K para 500 K é atribuído à reevaporação dos átomos, discutida na seção anterior.

Da mesma maneira ao que foi constatado em relação ao grau de compactação, filmes mais fracamente ligados apresentam maior sensibilidade a temperatura no processo de deposição, visto que tanto a difusão nas bordas das ilhas quanto a difusão através das diferentes camadas é fortemente dependente da ligação de um átomo com seus vizinhos.

### 6.3. Variação do substrato e dos átomos do filme

#### 6.3.1. Relação entre as energias do filme e do substrato

Foram realizadas comparações buscando investigar o crescimento de filmes em condições em que os átomos depositados são mais fortemente ligados aos átomos do filme do que ao substrato (combinações A e C) e em condições onde os átomos depositados são mais fortemente ligados ao substrato do que aos átomos do filme (combinações B e D).

A primeira comparação foi realizada entre as combinações de energia A e B para temperaturas de 200 K (Figura 6.10) e 400 K (Figura 6.11).

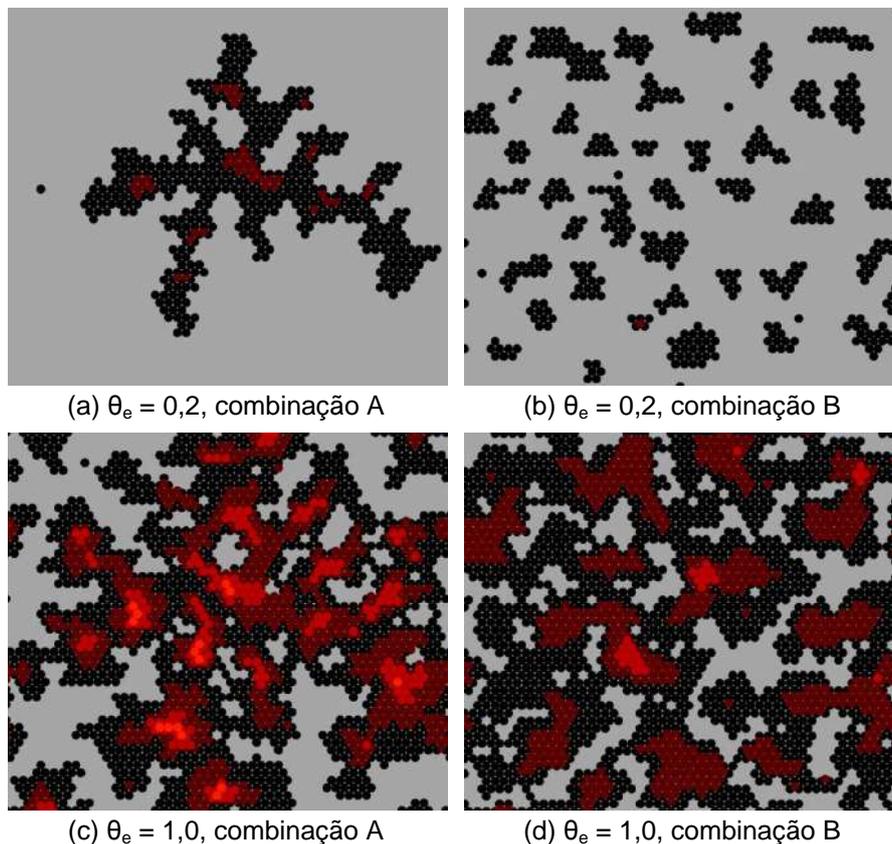


Figura 6.10: Imagens de filmes depositados à temperatura de 200 K a diferentes condições.

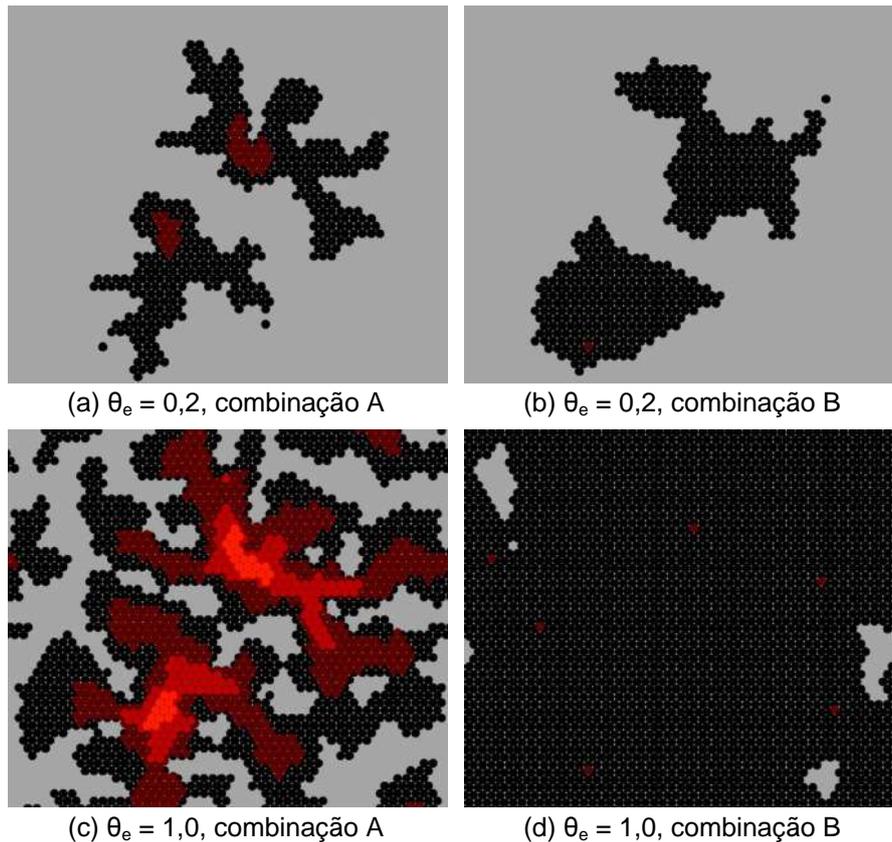


Figura 6.11: Imagens de filmes depositados à temperatura de 400 K a diferentes condições.

A Figura 6.10(a,b) representa o início do crescimento dos filmes, e evidencia um contraste entre as duas condições: no primeiro caso são obtidas ilhas maiores (combinação A), ao passo que o seguinte apresenta um maior número de ilhas (condição B). Com a evolução da deposição, vista na Figura 6.10(c,d), é possível observar que o filme da condição A tende a crescer preferencialmente de forma tridimensional, possuindo um maior número de átomos nas camadas superiores quando comparado à condição B, que cresce de forma a cobrir o substrato. Essa diferença na morfologia dos filmes torna-se clara ao observamos na Figura 6.11(c,d) a condição de  $\theta_e = 1$  para 400 K, onde dois modos de crescimento distintos são apresentados: a condição A cresce de acordo com modelo Volmer-Weber, enquanto a condição B segue o modelo Frank-van der Merwe.

A diferença entre as relações de energia também pode ser avaliada através da medida da rugosidade do filme. A Tabela 6.2 compara a rugosidade dos filmes apresentados nas figuras acima.

Tabela 6.2: Comparação entre os valores de rugosidade para filmes depositados a 200 e 400 K, com  $\theta_e = 0,2$  e  $1,0$ , combinações A e B.

Temperatura (K)	Cobertura efetiva	Rugosidade A (nm)	Rugosidade B (nm)
200	0,2	0,325	0,270
	1,0	0,687	0,526
400	0,2	0,306	0,269
	1,0	0,666	0,122

A comparação entre as combinações C e D é apresentada na Figura 6.12 (para  $T = 200$  K) e na Figura 6.13 (para  $T = 400$  K).

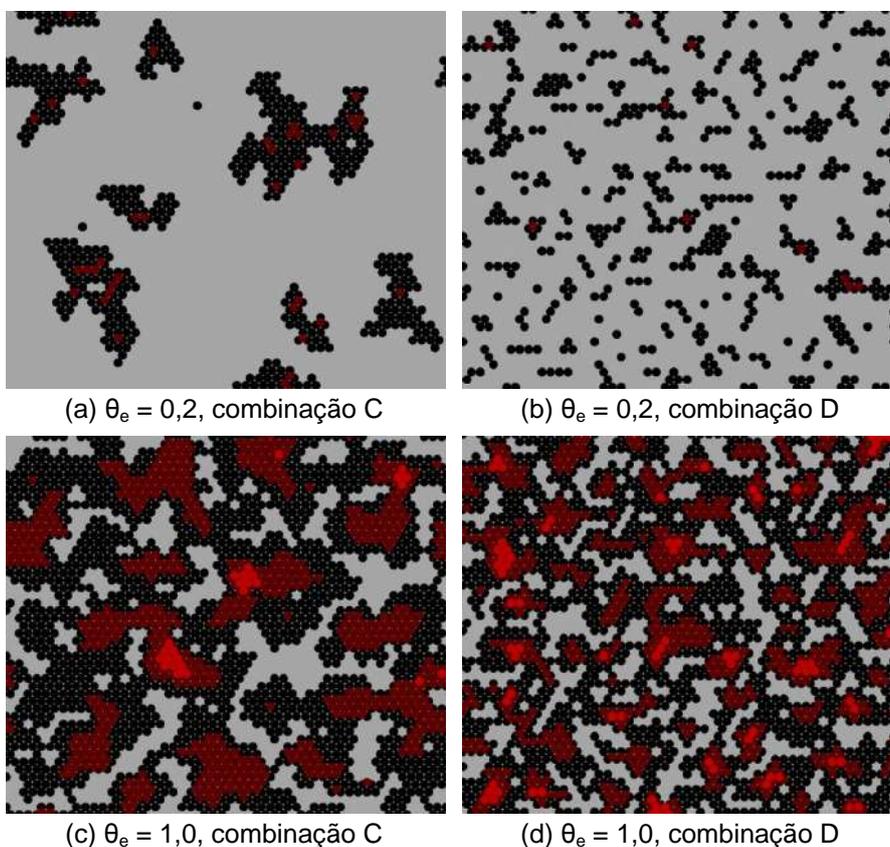


Figura 6.12: Imagens de filmes depositados à temperatura de 200 K a diferentes condições.

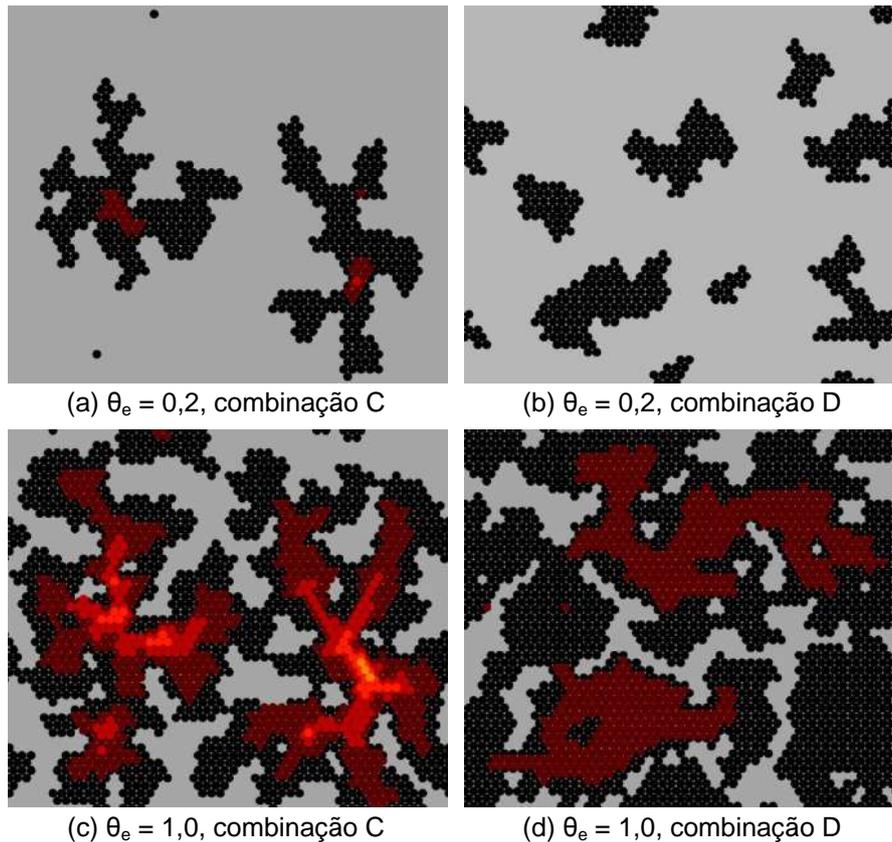


Figura 6.13: Imagens de filmes depositados à temperatura de 400 K a diferentes condições.

Em relação aos primeiros momentos da deposição ( $\theta_e = 0,2$ ), a análise dos filmes depositados nas condições C e D confirmam a tendência observada nas condições A e B: quando os átomos apresentam maior interação com o substrato, as ilhas obtidas são menores e mais numerosas (Figura 6.12(b) e Figura 6.13(b)); para átomos com energias de ligação maiores, são observadas ilhas maiores, com a presença de átomos na segunda camada já no começo da deposição (Figura 6.12(a) e Figura 6.13(a)).

Conforme o crescimento do filme tem continuidade, ainda é possível observar as diferenças entre as duas combinações de energia, porém de forma não tão pronunciada como no caso anterior. Ao comparar as imagens (c) e (d) da Figura 6.13, temos que os átomos do filme relativo à combinação C ocupam até a quarta camada, enquanto a combinação D não vai além da segunda camada. Esse fato é uma consequência da difusão entre as camadas, que é dificultada pela forte interação entre

os átomos na combinação C. O reflexo disso pode ser visto nos valores de rugosidade desses filmes, mostrados na Tabela 6.3.

Tabela 6.3: Comparação entre os valores de rugosidade para filmes depositados a 200 e 400 K, com  $\theta_e = 0,2$  e  $1,0$ , combinações C e D.

Temperatura (K)	Cobertura efetiva	Rugosidade A (nm)	Rugosidade B (nm)
200	0,2	0,331	0,295
	1,0	0,686	0,605
400	0,2	0,305	0,267
	1,0	0,678	0,463

### 6.3.2. Efeito do aumento da energia

As simulações realizadas de acordo com a seção anterior visavam comparar situações em que a energia predominante no sistema é pertencente ao filme ou ao substrato. De forma similar, podemos comparar dois materiais são mais fortemente ligados ao substrato do que ao filme (e vice-versa), porém com energias de intensidades diferentes. A Figura 6.14 mostra a morfologia obtida para as condições A e C, para  $T = 300$  K e coberturas efetivas de  $0,2$  e  $1,0$ .

Como nas duas combinações os átomos são mais fortemente ligados uns aos outros do que ao substrato, o crescimento tridimensional com ilhas em formato fractal pode ser observado. Como consequência de tais similaridades no crescimento, os filmes depositados nas duas condições possuem valores de rugosidade próximos, em contraste com as comparações mostradas na seção 6.3.1.

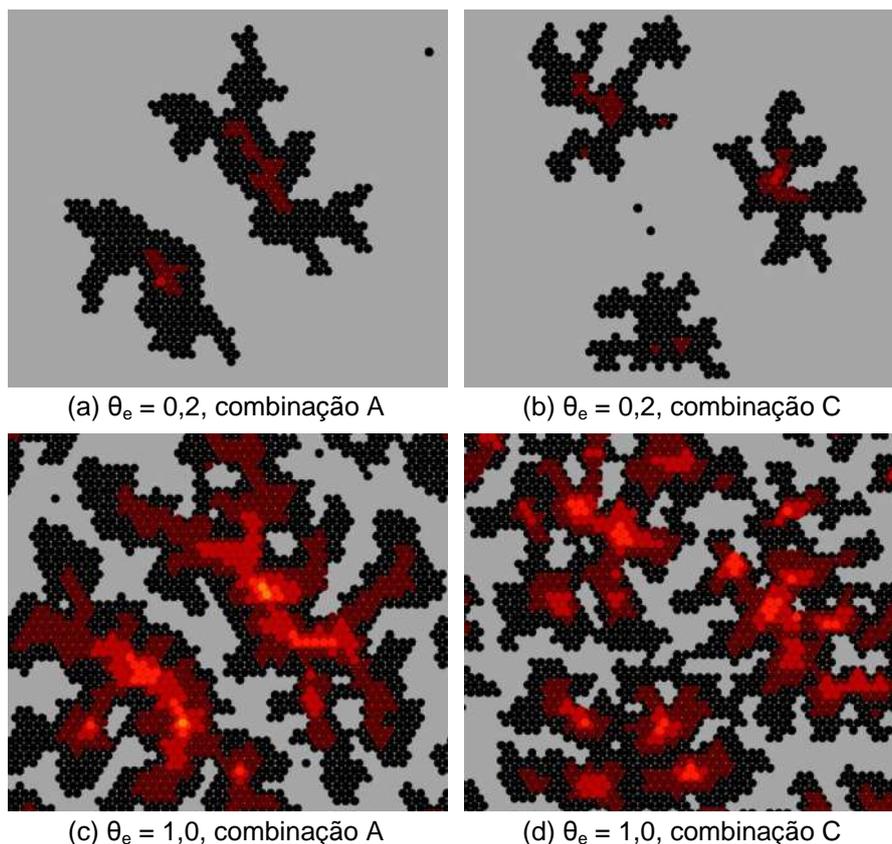


Figura 6.14: Imagens de filmes depositados à temperatura de 300 K a diferentes condições.

Apesar disso, é possível observar que, para átomos mais fortemente ligados, as irregularidades nos formatos das ilhas são mais pronunciadas, devido a maior limitação da difusão nas bordas das mesmas. Tal fato pode ser verificado por meio do grau de compactação calculado para as duas condições, apresentado na Tabela 6.4.

Tabela 6.4: Comparação entre os valores de grau de compactação para filmes depositados a 300 K, com  $\theta_e = 0,2$  e  $1,0$ , combinações A e C.

Cobertura efetiva	Combinação	Grau de compactação	Rugosidade
0,2	A	0,097	0,318
	C	0,071	0,325
1,0	A	0,073	0,693
	C	0,059	0,686

Em relação à rugosidade, vemos que as duas condições apresentam valores similares, devido ao modo de crescimento tridimensional que ocorre em ambas as condições na temperatura observada.

Da mesma forma, podemos comparar as condições em que o filme possui uma interação maior com o substrato, porém com intensidades diferentes. A Figura 6.15 mostra a morfologia obtida para as condições B e D, para  $T = 300$  K e coberturas efetivas de 0,2 e 1,0.

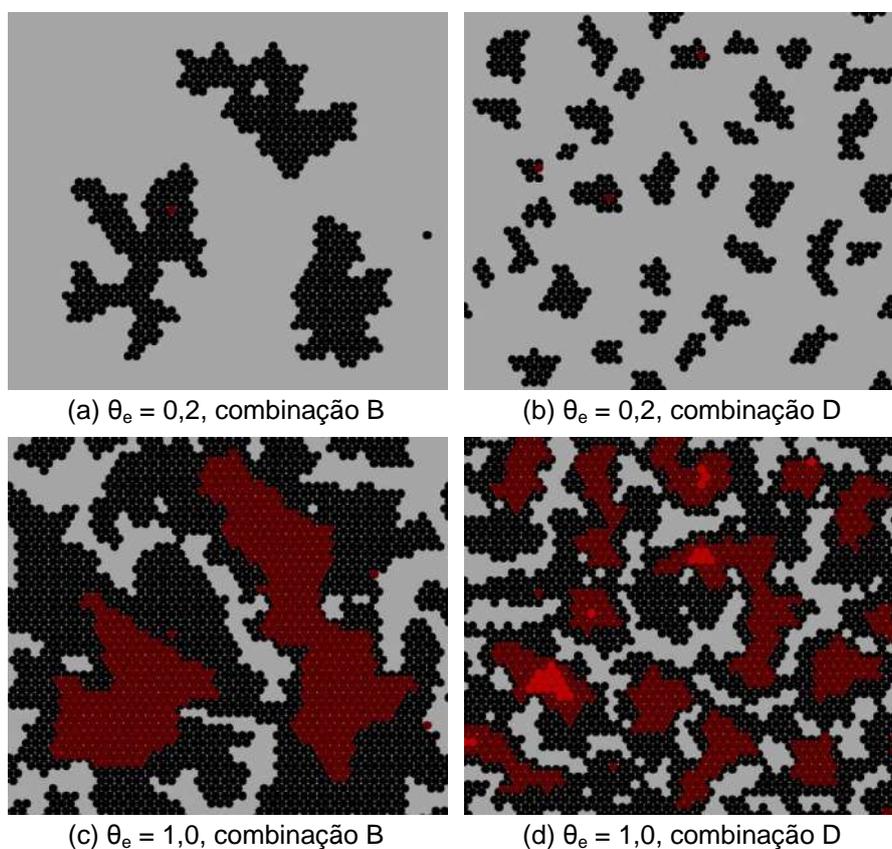


Figura 6.15: Imagens de filmes depositados à temperatura de 300 K a diferentes condições.

Podemos ver que, devido as suas energias maiores, as ilhas da combinação D (Figura 6.15(b)) são menores e mais numerosas do que aquelas obtidas através da combinação B (Figura 6.15(a)). Com o crescimento do filme (Figura 6.15(c,d)), a mesma tendência no tamanho das ilhas é mantida, fato que também pode ser

observado através do grau de compactação das duas amostras, como visto na Tabela 6.5.

Tabela 6.5: Comparação entre os valores de grau de compactação para filmes depositados a 300 K, com  $\theta_e = 0,2$  e  $1,0$ , combinações B e D.

Cobertura efetiva	Combinação	Grau de compactação	Rugosidade
0,2	B	0,088	0,269
	D	0,042	0,274
1,0	B	0,095	0,479
	D	0,058	0,526

Em relação à rugosidade, vemos que o fato dos átomos da condição B serem mais fracamente ligados em comparação aos átomos da condição D resulta em valores menores de rugosidade, devido à menor barreira para a difusão dos átomos.

#### 6.4. Variação da taxa de deposição

O efeito da taxa de deposição foi analisado para três temperaturas distintas (100 K, 300 K e 500 K), em diferentes combinações de energia. Para a temperatura de 100 K, nenhuma mudança foi observada entre as condições, provavelmente devido à limitação na mobilidade dos átomos por causa da baixa temperatura.

As figuras a seguir mostram as diferentes morfologias para as simulações realizadas nas três diferentes taxas de deposição, às temperaturas de 300 K e 500 K, para energias da combinação B (Figura 6.16) e da combinação C (Figura 6.17). A Figura 6.18 mostra a variação do grau de compactação para os casos retratados pelas figuras anteriores.

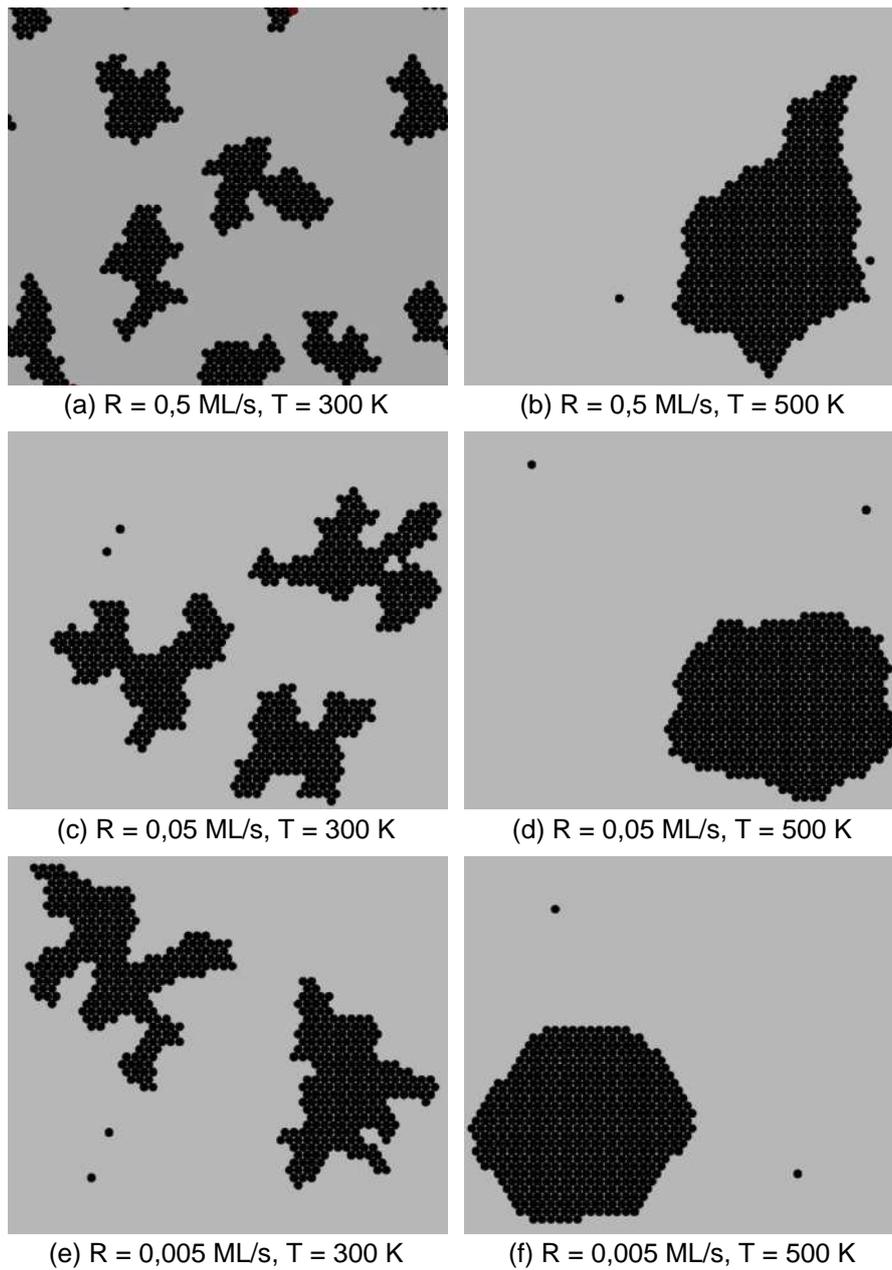
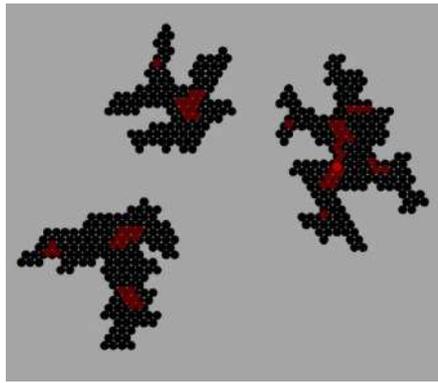
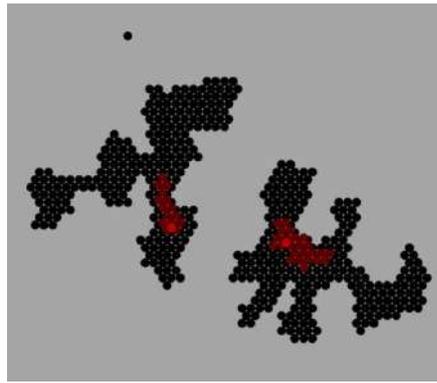


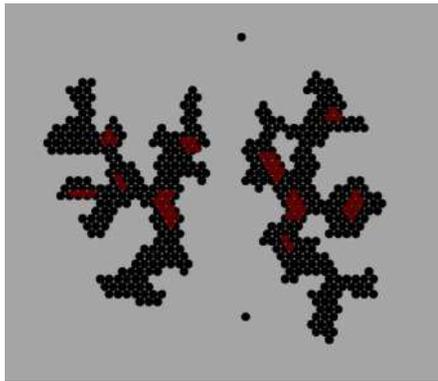
Figura 6.16: Imagens do filme com combinação de energias  $B$ , depositado às temperaturas de 300 K e 500 K para diferentes taxas de deposição.



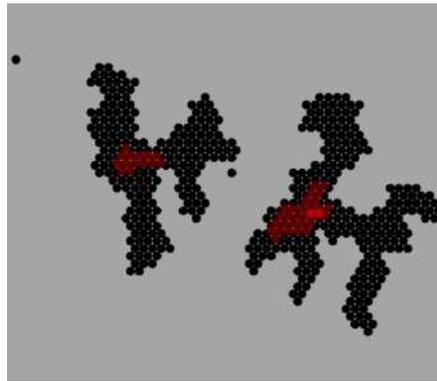
(a)  $R = 0,5 \text{ ML/s}$ ,  $T = 300 \text{ K}$



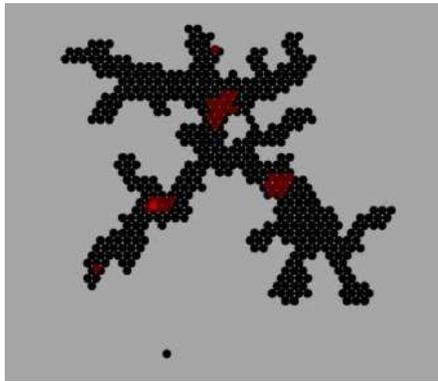
(b)  $R = 0,5 \text{ ML/s}$ ,  $T = 500 \text{ K}$



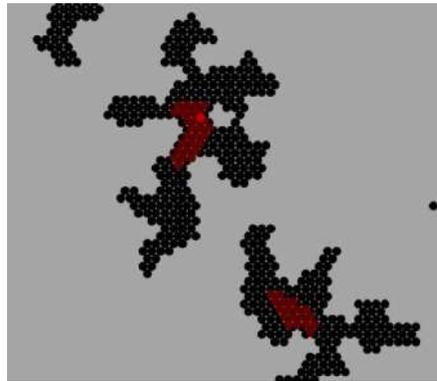
(c)  $R = 0,05 \text{ ML/s}$ ,  $T = 300 \text{ K}$



(d)  $R = 0,05 \text{ ML/s}$ ,  $T = 500 \text{ K}$



(e)  $R = 0,005 \text{ ML/s}$ ,  $T = 300 \text{ K}$



(f)  $R = 0,05 \text{ ML/s}$ ,  $T = 500 \text{ K}$

Figura 6.17: Imagens do filme com combinação de energias  $B$ , depositado às temperaturas de 300 K e 500 K para diferentes taxas de deposição.

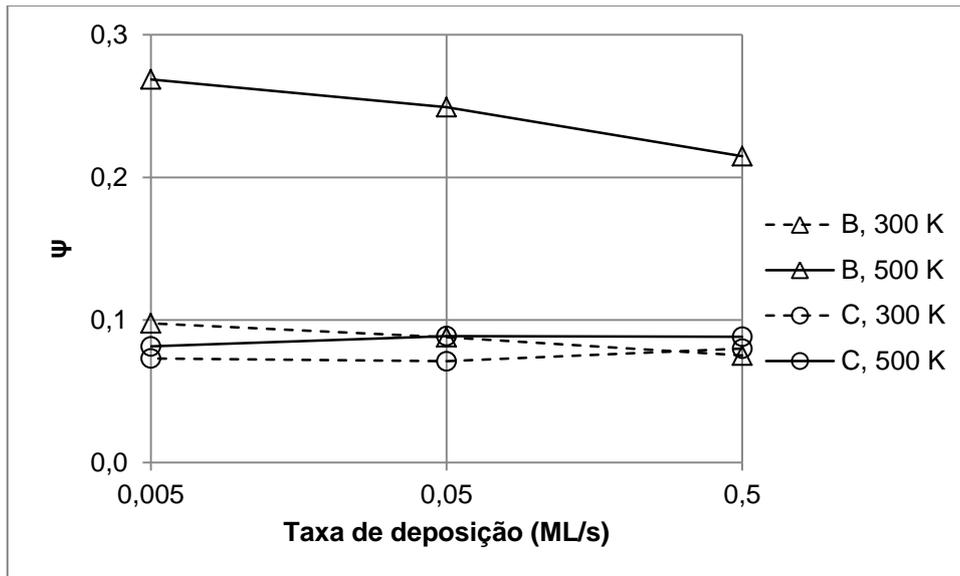


Figura 6.18: Variação do grau de compactação para as diferentes taxas de deposição simuladas.

A primeira observação que pode ser feita a respeito da influência da taxa de deposição diz respeito ao número de ilhas formadas. Para  $T = 300\text{ K}$ , nota-se que com a diminuição da taxa de deposição também ocorre a redução do número de ilhas, acompanhado do aumento do tamanho das mesmas. Tal fato está de acordo com os resultados encontrados na literatura (ZHU e WANG, 2015; BHUIYAN *et al.*, 2011a) e pode ser justificado pela teoria da nucleação, que relaciona um maior fluxo de átomos sobre o substrato a um maior número de núcleos formados. Entretanto, para a condição de  $T = 500\text{ K}$ , tal variação não é encontrada. É possível supor que, para temperaturas mais altas, os eventos de difusão ganhem proporções muito superiores, fazendo com que as baixas taxas de deposição utilizadas não sejam suficientes para afetar a quantidade de núcleos formados.

Ao observarmos a morfologia das ilhas, vimos que, para o caso da combinação C, onde o filme é mais fortemente ligado, observamos ilhas com formatos fractais para todas as condições simuladas, com quase nenhuma variação em sua morfologia. Esse fato é confirmado pelo grau de compactação, que praticamente não sofre alterações significativas. Em contrapartida, para a combinação B, o grau de compactação aumenta para taxas de difusão mais lentas. Analisando a diferença entre essas duas

combinações, podemos inferir que a taxa de difusão apenas influencia no formato das ilhas quando associada a condições que favoreçam a difusão ao longo da borda das ilhas, como temperaturas elevadas e baixos valores de energia de ligação entre os átomos do filme.

Foi observado que a taxa de deposição não possui um efeito significativo nos valores de rugosidade, que se mantêm constante para as taxas de deposição observadas.

## 7. Conclusão

- Foi possível simular diferentes condições de crescimento de filmes finos utilizando um algoritmo próprio baseado no modelo de Monte Carlo cinético, e observar morfologias variadas decorrentes das combinações de parâmetros utilizados;
- Acerca da influência da temperatura, constatou-se que:
  - O aumento da temperatura do substrato resulta em um maior grau de compactação das ilhas, devido ao aumento da ocorrência de fenômenos de difusão entre os átomos de suas bordas. Esse fato pode ser representado pela transição no formato das ilhas ou apenas pelo aumento de tamanho das mesmas;
  - Para filmes mais fracamente ligados ( $E_B$  igual a 0,2 e 0,3 eV), é possível observar a diminuição da rugosidade com o aumento da temperatura, devido ao transporte de átomos entre as camadas do filme. Para combinações com valores maiores de  $E_B$  ( $E_B$  igual a 0,4 e 0,6 eV), seriam necessárias simulações em faixas de temperaturas mais elevadas para a melhor observação da variação de rugosidade;
  - Para filmes simulados com valores de  $E_B = 0,2$  eV (condição B) ocorre a reevaporação de cerca de 10% dos átomos do filme. Para as demais combinações testadas, a reevaporação não é um fenômeno relevante para a formação e crescimento dos filmes;
- Com relação à taxa de deposição, foi verificado que:
  - Para as temperaturas de 300 K e 500 K, a redução da taxa de deposição causa um aumento no grau de compactação das ilhas;
  - Para a temperatura de 300 K também nota-se um efeito no número de ilhas formadas: taxas de deposição mais lentas resultam em um menor número de núcleos, fato condizente com a teoria de nucleação. Entretanto, essa tendência não foi observada para temperatura de 500 K;

- De um modo geral, as taxas de deposição analisadas apresentam impacto menor na morfologia do filme, quando comparadas a variação de temperatura;
- Sobre as diferentes energias adotadas, observou-se que:
  - Dois modos de crescimentos distintos (Volmer-Weber e Frank-van der Merwe) podem ser observados para uma mesma condição de deposição, variando-se apenas as interações entre os materiais: para  $T > 400$  K, filmes com  $E_B = 0,2$  eV (condição B) crescem em monocamadas (FM), enquanto filmes com  $E_B = 0,4$  eV (condição A) resultam em ilhas 3D (VW).
  - O crescimento de filmes a partir de materiais com combinações de maiores energias faz com que as condições onde  $E_B = 0,6$  eV (condição C) e  $E_B = 0,3$  eV (condição D) sejam menos afetadas pelos eventos de difusão se comparados às suas condições respectivas de menores energias. Sendo assim, torna-se necessária a realização de testes com faixas maiores de temperaturas para essas condições.

## **8. Sugestões para trabalhos futuros**

- Utilização de um potencial de muitos corpos para calcular as interações entre os átomos do filme;
- Realização da simulação em faixas de temperatura mais elevadas;
- Quantificar a cobertura para qual ocorre a percolação das ilhas durante o crescimento;
- Fazer uso das equações da teoria da nucleação para calcular os expoentes de crescimento do filme;
- Comparar os resultados obtidos no modelo com filmes depositados experimentalmente sob as mesmas condições.

## 9. Referências bibliográficas

- ANTCZAK, G., EHRLICH, G., 2010, *Surface Diffusion: Metals, Metal Atoms, and Clusters*. Cambridge, UK, Cambridge University Press.
- ASHBY, M., 1992, "Physical modelling of materials problems", *Materials Science and Technology*, v. 8, pp. 102-111.
- BECHSTEDT, F., 2003, *Principles of Surface Physics*. Berlin, Germany, Springer-verlag Berlin Heidelberg.
- BHUIYAN, A., DEW, S., STEPANOVA, M., 2011a, "Kinetic Monte Carlo Simulation of Metallic Nanoislands Grown by Physical Vapor Deposition", *Communications in Computational Physics*, v. 9, pp. 49-67.
- BHUIYAN, A., DEW, S., STEPANOVA, M., 2011b, "Controlled Self-Assembly of Nanocrystalline Arrays Studied by 3D Kinetic Monte Carlo Modeling", *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, pp. 19557-19568.
- BINDER, K., 1997, "Applications of Monte Carlo methods to statistical physics", *Reports of Progress in Physics*, v. 60, pp. 487-559.
- BRUSCHI, P., CAGNONI, P., NANNINI, A., 1997, "Temperature-dependent Monte Carlo simulations of thin metal film growth and percolation", *Physical Review B*, v. 55, pp. 7955-7963.
- BRUSCHI, P., NANNINI, A., PIERI, F., 2000, "Monte Carlo simulation of polycrystalline thin film deposition", *Physical Review B*, v. 63, pp. 354061-354068.
- BURTON, W., CABRERA, N., FRANK, F., 1951, "The Growth of Crystals and the Equilibrium Structure of their Surfaces", *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, v. 243, pp. 299-358.
- CHEN, S., LIANG, J., ZHU, Y., *et al.*, 2012, "Growth mode transition of Ni thin films on nanopatterned substrate: Kinetic Monte Carlo simulations", *Applied Surface Science*, v. 258, pp. 4857-4860.
- CLAASSENS, C., TERBLANS, J., HOFFMAN, M., *et al.*, 2005, "Kinetic Monte Carlo simulation of monolayer gold film growth on a graphite substrate", *Surface and Interface Analysis*, v. 37, pp. 1021-1026.
- COX, E., LI, M., CHUNG, P., *et al.*, 2005, "Temperature dependence of island growth shapes during submonolayer deposition of Ag on Ag(111)", *Physical Review B*, v. 71, pp. 1154141-1154149.
- ELSHOLZ, F., SCHÖLL, E., ROSENFELD, A., 2007, "Kinetic Monte Carlo Simulations of Amorphous Thin-Film Growth", *Physica Status Solidi (b)*, v. 244, pp. 3639-3646.

HAILE, J., 1992, *Molecular dynamics simulation, elementary methods*. Chichester, England, John Wiley & Sons.

HUANG, H., GILMER, G., RUBIA, T., 1998, "An atomistic simulator for thin film deposition in three dimensions", *Journal of Applied Physics*, v. 84, pp. 3636-3649.

KITTEL, C., 2005, *Introduction to Solid State Physics*. 8 ed. New York, USA, John Wiley & Sons, Inc.

KRATZER, P., 2009, "Monte Carlo and Kinetic Monte Carlo Methods - A Tutorial". In: *Multiscale Simulation Methods in Molecular Sciences*, v. 42, NIC Series, John von Neumann Institute for Computing, pp. 51-76.

LEAVER, K., CHAPMAN, B., 1971, *Thin Films*. London, England, Wykeham Publications.

LESAR, R., 2013, *Introduction to Computational Materials Science*. New York, USA, Cambridge University Press.

LÜTH, H., 2001, *Solid Surfaces, Interfaces and Thin films*. 4 ed. Berlin, Germany, Springer-verlag Berlin Heidelberg.

MASIN, M., KOTRLA, M., YANG, B., *et al.*, 2013, "Multiscale modeling of submonolayer growth for Fe/Mo (110)", *The European Physical Journal B*, v. 86, pp. 359-366.

MICHELY, T., KRUG, J., 2004, *Islands, Mounds and Atoms*. New York, USA, Springer-verlag Berlin Heidelberg.

MOORTHY, S., 2015, *Thin Film Structures in Energy Applications*. Cham, Switzerland, Springer International Publishing AG.

OHRING, M., 2001, *Materials Science of Thin Films*. 2 ed. San Diego, USA, Academic Press.

SCHWOEBEL, R., SHIPSEY, E., 1966, "Step Motion on Crystal Surfaces", *Journal of Applied Physics*, v. 37, pp. 3682-3686.

SYKES, M., ESSAM, W., 1964, "Exact Critical Percolation Probabilities for Site and Bond Problems in Two Dimensions", *Journal of Mathematical Physics*, v. 5, pp. 1117-1127.

TRINGIDES, M., 1997, *Surface Diffusion: Atomistic and Collective Processes*. New York, USA, Springer Science+Business Media.

VENABLES, J., SPILLER, G., HANBÜCKEN, M., 1984, "Nucleation and growth of thin films", *Reports on Progress in Physics*, v. 47, pp. 399-459.

WADELL, H., 1935, "Volume, Shape, and Roundness of Quartz Particles", *The Journal of Geology*, v. 43, pp. 250-280.

WITTEN, T., SANDER, L., 1981, "Diffusion-Limited Aggregation, a Kinetic Critical Phenomenon", *Physical Review Letters*, v. 47, pp. 1400-1403.

- ZEPEDA-RUIZ, L., GILMER, G., WALTON, C., *et al.*, 2010, "Surface morphology evolution during sputter deposition of thin films –lattice Monte Carlo simulations", *Journal of Crystal Growth*, v. 312, pp. 1183-1187.
- ZHANG, Z., CHEN, X., LAGALLY, M., 1994, "Bonding-Geometry Dependence of Fractal Growth on Metal Surfaces", *Physical Review Letters*, v. 73, pp. 1829-1832.
- ZHANG, Z., LAGALLY, M., 1997, "Atomistic Processes in the Early Stages of Thin-Film Growth", *Science*, v. 276, pp. 377-383.
- ZHANG, P., ZHENG, X., HE, D., 2005, "Kinetic Monte Carlo Simulation of Nucleation at the Initial Stage of Thin Film Growth", *Journal of the Korean Physical Society*, v. 46, pp. S92-S95.
- ZHU, Y., PAN, X., 2014, "Kinetic Monte Carlo simulation of 3-D growth of NiTi alloy thin films", *Applied Surface Science*, v. 321, pp. 24-29.
- ZHU, Y., RONG, H., 2010, "Kinetic Monte Carlo Simulations of Submonolayer Growth of NiTi Alloy Thin Films", *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, v. 7, pp. 1469-1474.
- ZHU, Y., WANG, T., 2015, "Kinetic Monte Carlo simulation of the initial growth of Ag thin films", *Applied Surface Science*, v. 324, pp. 831-836.