

Edwin Edgar Mozo Luis

SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DO RECOZIMENTO EM
PONTAS METÁLICAS

Salvador-Bahia, Brasil
2016

Universidade Federal da Bahia
Instituto de Física

Edwin Edgar Mozo Luis

SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DO RECOZIMENTO EM
PONTAS METÁLICAS

Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Física como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Thiago Albuquerque de Assis

Salvador-Bahia, Brasil
2016

Agradecimentos

Ao Prof. Thiago Albuquerque de Assis pela orientação durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos Profs. Fábio Aarão Reis e José Garcia pelas discussões frutíferas acerca do modelo Clarke-Vvdensky e da metodologia DFA. Aproveito também para agradecer o suporte computacional do Prof. Fernando Brito.

Finalmente, mas não menos importante, agradeço ao Grupo de Física de Superfícies e Materiais (GSUMA), ao programa de Pós-Graduação em Física e à CAPES pelo suporte financeiro. Agradeço aos meus colegas de mestrado e aos meus colegas Colombianos.

Resumo

A fabricação experimental de pontas para microscópios de corrente de tunelamento (Scanning Tunneling Microscope-**STM**) e de força atômica (Atomic Force Microscope -**AFM**) é um tema de relevância científica, que ainda apresenta questões a serem respondidas. Uma delas consiste em saber qual é o tempo de recozimento necessário para que rugosidades superficiais indesejadas sejam atenuadas, persistindo a estrutura protuberante. Para a produção de pontas, em geral, consideram-se três etapas principais: na primeira, as pontas são fabricadas por erosão eletroquímica ou corte mecânico; na segunda etapa, as pontas fabricadas por erosão eletroquímica, por exemplo, são submetidas a um processo de limpeza com produtos químicos. Na terceira etapa, para algumas situações, é necessário aplicar-se o recozimento que é realizado para temperaturas nas quais a taxa de difusão superficial dos átomos é o mecanismo microscópico dominante. Neste trabalho, se apresentam simulações computacionais desta última etapa, considerando pontas com formas piramidais, em duas situações distintas. Na primeira, o recozimento é simulado usando o modelo Clarke-Vvedensky (**CV**), sem deposição, em $2 + 1$ dimensões. Consideramos, ademais, a presença de uma barreira de Ehrlich-Schwöebel (**ES**). Para caracterizar como evolui a morfologia/geometria que representa a condição inicial durante as simulações, considerou-se a medida da rugosidade local (w), que quando medida no referencial do substrato, indica apenas como a geometria da ponta varia. Implementou-se uma medida para calcular a rugosidade local (DFA_N), baseada na análise de flutuações destendenciadas (Detrended Fluctuations Analysis-**DFA**), que permite observar as flutuações de altura, em pequenas escalas, na superfície da ponta. Ademais, em largas escalas espaciais e temporais, a diminuição da rugosidade global é acompanhada de uma diminuição da razão de aspecto à medida que o tempo de recozimento aumenta. Com objetivo de validar a medida DFA_N , se apresentam, primeiramente, os resultados da comparação das medidas w e DFA_N , para uma condição inicial plana, usando modelos de rede com deposição bem conhecidos na literatura, a saber: modelo de erosão (**Etching**) e sólido sobre sólido restritivo (Restrictec Solid on Solid-**RSOS**), que se acreditam pertencer à classe de universalidade Kardar-Parisi-Zhang (**KPZ**), e o modelo **CV**, cujos resultados da literatura sugerem pertencer à classe de universalidade Villan-Lai das Sarma (**VLDS**). Os resultados indicam que os expoentes de rugosidade locais efetivos para superfícies autoafins, são consistentes com aqueles encontrados a partir da medida de w , considerando-se os efeitos de tempo finito, porém mais próximos àqueles esperados pela correspondente classe de universalidade. Para o caso onde a condição inicial é de forma piramidal, a medida DFA_N captura as flutuações em pequenas escalas, sugerindo ser uma medida relevante, quando aplica-se o processo de recozimento em uma estrutura de comprimento característico (forma piramidal), com aplicações em microscopia de prova. Finalmente,

os resultados sugerem a existência de um tempo característico em que a forma de ponta é preservada no processo de recozimento quando não se considera a barreira **ES**.

Palavras-chave: Microscopia de prova, Recozimento e Rugosidade local.

Abstract

The experimental manufacture of metal tips for Scanning Tunneling Microscope-**STM** and Atomic Force Microscope-**AFM** is an issue of scientific relevance and still has issues to be solved and answered. One of them is to know the annealing time required for troublesome roughness to be attenuated, persisting the protruding structure. For the production of tips, it is generally considered three main stages: first, the tips are manufactured by electrochemical etching or mechanical cutting; in the second step, the tips fabricated by electrochemical etching, for example, are subjected to a cleaning process with chemicals. In the third step, for some situations, it is necessary to apply the annealing which is performed at temperatures, in which the surface diffusion rate of the datoms is the leading mechanism. In this work, we present computer simulations of this last step, considering tips with pyramidal forms in two different situations. First us, annealing is simulated using the Clarke-Vvedensky (**CV**) model, without deposition, in $2 + 1$ dimensions. Moreover, we consider the presence of a Ehrlich-Schwöebel (**ES**) barrier. To characterize how the geometry that represents the initial condition for the simulations evaluates, it is considered the of local roughness (w), that, when measured evolution to substrate, indicates how the tip geometry varies. It was implemented a measure to calculate the local roughness ($DFAN$), based on Detrended Fluctuations Analysis-**DFA**, which allows to observe the fluctuations in small scales. In addition, in wide spatial and temporal ranges, the decrease of the overall roughness is concomitant with in the aspect ratio as the annealing time increases. In order to validate the measured $DFAN$, first it is presented, the results of the comparison of the quantites w and $DFAN$, for a flat initial condition using deposition lattice models well known in the literature, namely: Etching model and Restrictec Solid on solid (**RSOS**), which are believed to belong to the universality class Kardar-Parisi-Zhang (**KPZ**), and the **CV** model that, according to the literature the belongs to the universality class Villan-Lai das Sarma (**VLDS**). The results indicate that the exponents of local roughness, are consistent with those found from the measurement w , considering the effects of finite time, but closer to those expected for the corresponding universality class. In the case at pyramidal initial condition, the quantities $DFAN$ capturer fluctuations at small scales, suggesting a suitable measure when the annealing process is applied in structure with characteristic length (shape pyramidal), with applications in microscopy probe. Finally, the results suggest the existence of a characteristic time where the tip shape is preserved in the annealing process as the **ES** barrier is not considered.

Keywords: Probe microscopy, Annealing and Local roughness.

Sumário

1	Introdução	1
2	Fabricação experimental de pontas metálicas	6
2.1	Erosão eletroquímica (Etching)	6
2.2	Recozimento em pontas metálicas	8
2.3	Consequências do processo de recozimento na morfologia das pontas	9
3	Conceitos de escala, modelos de crescimento, formulação do problema e metodologia	11
3.1	A equação de Kardar, Parisi e Zhang (KPZ)	11
3.2	Equação MBE e a classe-VLDS	13
3.3	Conceitos de escala	16
3.3.1	Rugosidade global	16
3.3.2	Rugosidade local	20
3.3.3	Inclinação quadrática média	21
3.4	Deposição randômica (DR)	21
3.5	Modelo de Etching	22
3.6	Deposição sólido sobre sólido restritivo (Restritec Solid on Solid-RSOS)	23
3.7	Modelo de Clarke-Vvedensky (CV)	24
3.8	Formulação do problema	26
3.8.1	Metodologia DFA para calcular a rugosidade local DFA_N	26
3.8.2	Parâmetros para a simulação computacional em pontas	27
4	Resultados	29
4.1	Comparação de w e DFA_N usando os modelos de Etching, RSOS e CV com deposição	29
4.2	Comparação de w e DFA_N para diferentes geometrias	31
4.3	Simulação do recozimento em uma ponta utilizando o modelo CV conservativo	33
4.4	Recozimento em pontas com o modelo CV em presença de barreiras ES	43
4.4.1	Recozimento em presença de uma barreira ES nula	43
4.4.2	Recozimento na ponta em presença de barreiras ES considerando $E_b = 3.10^{-5}eV$ e $E_b = 5.10^{-5}eV$	46
5	Conclusões e Perspectivas	56
	Apêndice A Comparação de w, DFA_1 e DFA_N	58

Referências Bibliográficas

59

Lista de Figuras

1.1	Imagens obtidas de TEM do ápice da ponta: a) geometria da ponta antes de usar a técnica de PIIID (raio do ápice da ponta $5nm$); b) estrutura da ponta após usar a técnica de PIIID (raio do ápice da ponta $7nm$); c) ponta após o recozimento à temperatura $1373K$ para um tempo aproximado de $100s$ (raio do ápice da ponta $6.5nm$).	2
1.2	Imagens obtidas de TEM correspondentes a uma seção transversal (silício): a) após usar a técnica de PIIID ; b) após do recozimento para uma temperatura de $1373K$; c) imagem de alta resolução que mostra a morfologia após recozimento.	3
1.3	Imagens de microscópio eletrônico de varredura-(SEM) das pontas da liga de Platina-Íridio: a) sem recozimento; b) com recozimento a uma temperatura de $773K$; c) com recozimento a uma temperatura de $873K$ e d) com recozimento a uma temperatura de $973K$. nos casos b, c e d, o ambiente considerado está a uma pressão de $1atm$	3
1.4	Imagens obtidas por SEM . a) Ponta de tungstênio após sua fabricação com erosão eletroquímica; b) ponta após o recozimento.	4
2.1	Representação da estação de erosão eletroquímica.	6
2.2	Imagem de uma ponta de tungstênio obtida por STM , após a sua fabricação, usando a técnica de erosão eletroquímica.	7
2.3	Imagem de uma ponta de tungstênio observada com um microscópio ótico, após um novo processo de erosão eletroquímica.	8
2.4	Imagem ampliada de uma ponta de irídio observada com um microscópio ótico, após um novo processo de erosão eletroquímica.	8
3.1	Representação geométrica da origem do termo não linear na equação KPZ	13
3.2	Representação da altura média da interface.	16
3.3	Figura ilustrativa representando a evolução temporal da rugosidade global para as três diferentes etapas de crescimento.	17
3.4	Evolução temporal da rugosidade global para diferentes valores de tamanhos laterais $L = 64, 128$ e 256 , usando o modelo de deposição RSOS . Considerou-se os resultados para 20 realizações independentes.	18
3.5	Comportamento das curvas quando se faz a transformação $W \mapsto W/L^\alpha$ para diferentes valores de tamanho laterais $L = 64, 128$ e 256 , usando o modelo de deposição RSOS . Considerou-se os resultados para 20 realizações independentes.	19

3.6	Comportamento das curvas quando se faz as transformações $t \mapsto t/L^z$ e $W \mapsto W/L^\alpha$ com diferentes valores de tamanho lateral $L = 64, 128$ e 256 , usando o modelo de deposição RSOS . Considerou-se os resultados para 20 realizações independentes.	19
3.7	Situação típica onde se verifica escala anômala para filmes experimentais.	20
3.8	Figura ilustrativa representando o modelo deposição randômica.	21
3.9	Modelo de Etching com deposição em uma dimensão para λ positivo (ver equação 3.5).	23
3.10	Figura que ilustra o modelo de deposição RSOS para o caso onde $M = 1$. A partícula destacada em vermelho não será adsorvida.	24
3.11	Figura que ilustra a diferença entre a forma usual de calcular \bar{h} e \bar{y}	27
3.12	Figura ilustrativa representando a geometria usada para construir a condição inicial do problema de recozimento. Para simulações deste trabalho considerou-se $\alpha = \pi/4$	28
4.1	Comportamento das rugosidades locais w e DFA_N , como função de r , para $t = 2 \cdot 10^3$ monocamadas, no modelo de Etching	30
4.2	Comportamento das rugosidades locais w e DFA_N , como função de r , para $t = 2 \cdot 10^3$ monocamadas, no modelo de RSOS	30
4.3	Comportamento de w como função de r , para diferentes tempos, usando o modelo CV com deposição.	31
4.4	Comportamento de DFA_N como função de r , para diferentes tempos, usando o modelo CV com deposição.	31
4.5	Superfícies com diferentes geometrias.	32
4.6	Comparação da rugosidade local w para as diferentes geometrias.	32
4.7	Comparação da rugosidade local DFA_N para as diferentes geometrias.	33
4.8	a-f) Figura que ilustra a evolução temporal do processo de recozimento em uma ponta com forma de pirâmide (rugosa no ápice) para o tempo $0u.t. \leq t \leq 10u.t.$	34
4.9	a-f) Figura que ilustra a evolução temporal do processo de recozimento em uma ponta com forma de pirâmide para o tempo $20u.t. \leq t \leq 100u.t.$	35
4.10	a-f) Figura que ilustra a evolução temporal do processo de recozimento em uma ponta com forma de pirâmide para o tempo $115u.t. \leq t \leq 145u.t.$	36
4.11	a-f) Figura que ilustra a evolução temporal do processo de recozimento em uma ponta com forma de pirâmide para o tempo $320u.t. \leq t \leq 715u.t.$	37
4.12	a-f) Figura que ilustra a evolução temporal do processo de recozimento em uma ponta com forma piramidal, para o tempo $1135u.t. \leq t \leq 2110u.t.$	38
4.13	Figura que ilustra a existência do tempo característico t_c , para cortes laterais de $x = 126$ (imagem superior) e $y = 41$ (imagem inferior) respectivamente (ver figuras 4.8-4.10).	39
4.14	Imagens de AFM . a) Condição inicial sem recozimento; b) recozimento para $573K$; c) recozimento para $723K$; d) recozimento para $923K$; de e) a h) apresenta-se a forma do ponto quântico para estas temperaturas de recozimento.	39
4.15	a-f) Ilustra a evolução temporal do processo de erosão da ponta com forma de pirâmide para o tempo $10ML \leq t \leq 120ML$	40

4.16	Comportamento de $DF A_N$ para diferentes tempos, com o modelo de Etching	41
4.17	Comportamento de w para diferentes tempos, para o recozimento.	41
4.18	Comportamento de $DF A_N$ para diferentes tempos, para o recozimento.	42
4.19	Mostra a evolução temporal da inclinação quadrática para a destruição da ponta usando o modelo CV	42
4.20	Processo de deposição para a construção da pirâmide enrugada no ápice utilizando o modelo RSOS	43
4.21	a-f) Figuras que ilustram a evolução temporal do processo de recozimento de uma ponta em forma de pirâmide para $0u.t. \leq t \leq 100u.t.$	44
4.22	Rugosidade local utilizando a medida w para diferentes tempos com o modelo CV	45
4.23	Rugosidade local utilizando a medida $DF A_N$ para diferentes tempos com o modelo CV	45
4.24	Figura que mostra a evolução temporal da inclinação quadrática usando o modelo CV	46
4.25	a-f) Figuras que ilustram a evolução do processo de recozimento de uma ponta em forma de pirâmide para diferentes tempos considerando a presença da barreira ES ($E_b = 3.10^{-5}eV$).	47
4.26	a-f) Figuras que lustram a evolução do processo de recozimento de uma ponta em forma de pirâmide para diferentes tempos considerando a presença da barreira ES ($E_b = 5.10^{-5}eV$).	48
4.27	Comparação dos cortes laterais para $x = 126$ (imagem superior) e $y = 41$ (imagem inferior), com diferentes energias de barreiras de ES para $t = 10u.t.$	49
4.28	Comparação dos cortes laterais para $x = 126$ (imagem superior) e $x = 41$ (imagem inferior), com diferentes energias de barreiras de ES para $t = 40u.t.$	49
4.29	Rugosidade local, utilizando a medida w para diferentes tempos, incluindo uma barreira ES considerando ($E_b = 3.10^{-5}eV$).	50
4.30	Rugosidade local, utilizando a medida $DF A_N$ para diferentes tempos, incluindo uma barreira ES considerando ($E_b = 3.10^{-5}eV$).	50
4.31	Mostra a evolução temporal da inclinação quadrática, usando uma barreira ES considerando ($E_b = 3.10^{-5}eV$).	51
4.32	Rugosidade local, utilizando a medida w para diferentes tempos, na presença ES ($E_b = 5.10^{-5}eV$).	51
4.33	Rugosidade local, utilizando a medida $DF A_N$ para diferentes tempos, na presença da barreira ES ($E_b = 5.10^{-5}eV$).	52
4.34	Figura que mostra a evolução temporal da inclinação quadrática, na presença da barreira ES ($E_b = 5.10^{-5}eV$).	52
4.35	Rugosidade local, utilizando a medida $DF A_N$ para $t = 10u.t.$, em presença de barreiras ES	53
4.36	Rugosidade local, utilizando a medida $DF A_N$ para $t = 100u.t.$, em presença de barreiras ES	54

4.37 a-h) Evolução temporal do recozimento para uma ponta com forma de pirâmide para $0u.t. \leq t \leq 40u.t.$, na presença de uma barreira ES considerando $E_b = 5.10^{-4}eV$	55
A.1 Ilustração das regras de difusão do modelo WV em 1 + 1 dimensões	58
A.2 Apresentação de w , DFA_1 e DFA_N , para o modelo WV em 2 + 1 dimensões.	59

CAPÍTULO 1

Introdução

A geometria de uma ponta (por exemplo metálica ou semicondutora) é um fator relevante que influencia diretamente na interpretação das imagens e na resolução dos microscópios de corrente de tunelamento (Scanning Tunneling Microscope-**STM**) e de força atômica (Atomic Force Microscope -**AFM**). A rigidez mecânica da ponta, a sua razão de aspecto e a limpeza feita após a sua fabricação, podem influenciar a sua geometria e, portanto, devem ser considerados na interpretação das imagens e para obter-se a resolução desejada nestes tipos de microscópios [1]. Alguns materiais usados para a fabricação de pontas são: tungstênio, platina, silício, íridio, ouro e ligas de platina-íridio. As pontas fabricadas com tungstênio ou íridio, com formas tipicamente cônicas [2], são construídas usando a técnica de erosão eletroquímica. Para outros materiais, é possível fazer pontas com forma de pirâmide (usando como procedimento o corte mecânico) que são limitadas pelos planos cristalográficos do material [3]. Estudos mostram que nanotubos de carbono são úteis para obtenção de pontas com uma elevada razão de aspecto [4, 5, 6].

Concluída a etapa de fabricação das pontas, usando-se, por exemplo, a erosão eletroquímica, estas são submetidas a um processo de limpeza e, em seguida, algumas são submetidas a um processo de recozimento (Annealing)¹[7]. Neste último, procura-se eliminar os poros na superfície da ponta, que foram gerados pelo processo de erosão eletroquímica, reduzindo-se, portanto, as imperfeições no material. Este processo pode resultar no aumento do tamanho do grão, melhorando as propriedades elásticas que constituem a estrutura protuberante [8]. Contudo, o tempo de recozimento pode comprometer a estrutura protuberante, tornando esta inutilizável para fins envolvendo microscopias de prova. Com o objetivo de motivar como o processo de recozimento pode afetar a morfologia de uma ponta, descreveremos, a seguir, alguns trabalhos experimentais recentes:

i) O trabalho experimental de *Lantz et. al* [9] mostra os efeitos do processo de recozimento em pontas de silício. Na figura 1.1, ilustram-se as imagens de alta resolução, obtidas por um microscópio eletrônico de transmissão (**TEM**). Na figura 1.1a, é apresentada a ponta antes de ser aplicada a técnica de implantação de íon por plasma de imersão e deposição (Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition-**PIIID**). Na figura 1.1b, apresenta-se a ponta depois de usar a técnica **PIIID**, na qual são implantados íons de carbono,

¹Annealing: Processo no qual, em uma de suas etapas, um metal ou semicondutor é submetido a um aquecimento com uma temperatura constante durante um intervalo de tempo.

durante um tempo aproximado de 60 minutos. O efeito do uso desta técnica na ponta é uma diminuição de sua razão de aspecto. Na figura 1.1c, mostra-se a ponta após o recozimento. Este procedimento acelera a interdifusão dos átomos de silício e de carbono, convertendo a superfície da ponta em carbureto de silício. Este experimento foi realizado a uma temperatura de $1373K$ e um tempo aproximado de $100s$, percebendo-se o aumento da razão de aspecto da ponta quando comparamos com a figura 1.1b (diminuição do raio do ápice de $7nm$ para $6.5nm$). As temperaturas típicas para um recozimento rápido (tempos entre $10s$ e $1000s$) estão no intervalo de $[1073 - 1473]K$. A figura 1.2a, ilustra a seção transversal do silício, após usar a técnica de **PIIID** no vácuo, onde percebe-se que a distância entre camadas sobre a superfície é da ordem de $20nm$ de espessura. Na figura 1.2b, ilustra-se a redução da espessura de $20nm$ para $15nm$, devido ao recozimento realizado a uma temperatura de $1373K$, com um tempo aproximado de $100s$. Na figura 1.2c, tem-se uma imagem da camada de espessura $15nm$, a qual revela a formação de pequenas regiões de nanocristais, que são formados pelo processo de recozimento (círculos vermelhos).

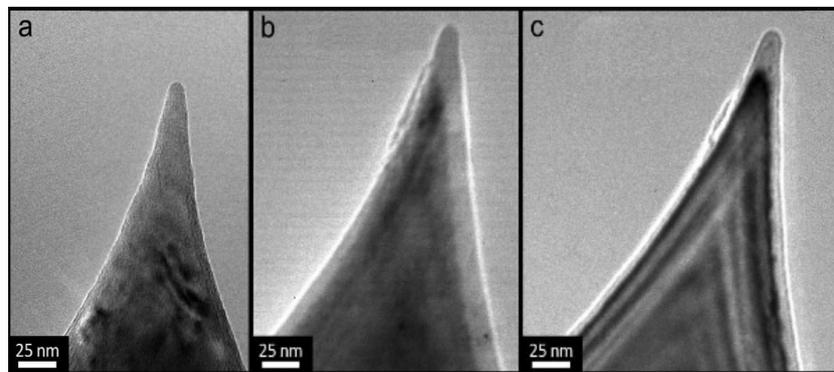


Figura 1.1: Imagens obtidas de **TEM** do ápice da ponta: a) geometria da ponta antes de usar a técnica de **PIIID** (raio do ápice da ponta $5nm$); b) estrutura da ponta após usar a técnica de **PIIID** (raio do ápice da ponta $7nm$); c) ponta após o recozimento à temperatura $1373K$ para um tempo aproximado de $100s$ (raio do ápice da ponta $6.5nm$). Figura extraída da referência [9].

ii) O trabalho experimental de *Wojtyniak et .al* [10], usou pontas formadas por uma liga de platino-íridio, fabricadas por corte mecânico e revestidas com silício, as quais são tratadas com recozimento para diferentes temperaturas em um ambiente com pressão de $1atm$ (figura 1.3)². A figura 1.3a corresponde a uma ponta com forma piramidal, constituindo-se a condição inicial para o recozimento. A figuras 1.3b-d, correspondem ao recozimento da condição inicial, para temperaturas de $773K$, $873K$ e $973K$, para um tempo aproximado de 30 minutos. A comparação entre a condição inicial e as pontas com recozimento mostram uma mudança na morfologia, que depende da temperatura do recozimento.

²atm: Unidade de medida para a pressão, onde $1atm \approx 1.013 \cdot 10^5$ Pa.

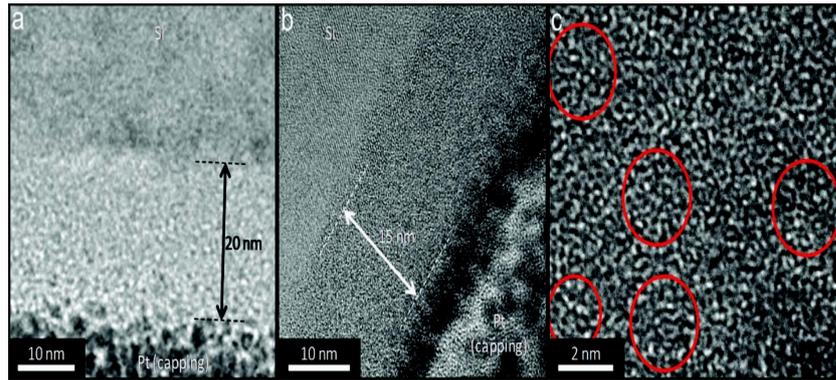


Figura 1.2: Imagens obtidas de **TEM** correspondentes a uma seção transversal (silício): a) após usar a técnica de **PIIID**; b) após do recozimento para uma temperatura de $1373K$; c) imagem de alta resolução que mostra a morfologia após recozimento. Figura extraída da referência [9].

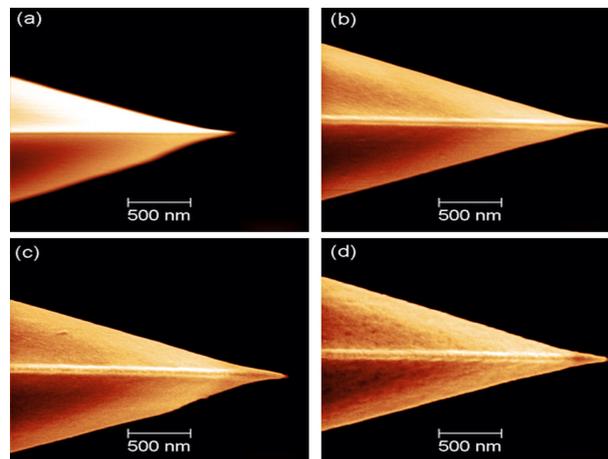


Figura 1.3: Imagens de microscópio eletrônico de varredura-(**SEM**) das pontas da liga de Platina-Íridio: a) sem recozimento; b) com recozimento a uma temperatura de $773K$; c) com recozimento a uma temperatura de $873K$ e d) com recozimento a uma temperatura de $973K$. nos casos b, c e d, o ambiente considerado está a uma pressão de $1atm$. Figura extraída da referência [10].

iii) O trabalho experimental de *Eder et. al* [11] apresenta uma ponta de tungstênio fabricada por erosão eletroquímica, na qual a diminuição da razão de aspecto durante o processo de recozimento depende da forma microscópica inicial da ponta, a qual é incontrollável e influenciada pela erosão eletroquímica durante a sua fabricação. Neste experimento usou-se o efeito Joule para uma voltagem típica de $1kV$, que pode levar a correntes de emissão da ordem de $1mA$. As imagens 1.4a e 1.4b foram obtidas por **SEM**. As mesmas correspondem a uma ponta de tungstênio para **STM**, onde a primeira imagem representa a ponta antes do recozimento. A figura 1.4b, por sua vez, representa a ponta após o recozimento, utilizando uma voltagem de $1.5kV$, com uma corrente de $1.5mA$ durante um tempo aproximado de $5min$. Fazendo uma comparação da superfície

da ponta antes e após do recozimento, encontra-se que esta sofre uma diminuição de sua razão de aspecto. Apesar da dificuldade em medir parâmetros gerais relacionados à geometria da condição inicial para o recozimento em pontas, neste trabalho é indicado que o ângulo do cone da ponta é inferior a 25° (ver figura 1.4b, linha tracejada), com o qual o recozimento não diminui de maneira considerável a razão de aspecto da ponta [11].

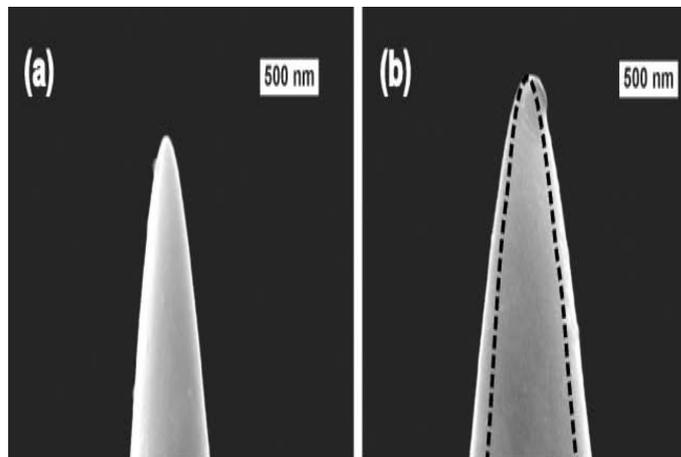


Figura 1.4: Imagens obtidas por **SEM**. a) Ponta de tungstênio após sua fabricação com erosão eletroquímica; b) ponta após o recozimento.

Figura extraída da referência [11].

Motivado pelos trabalhos acima mencionados, se propõe, nesta dissertação, simular computacionalmente o processo de recozimento em pontas considerando a forma da ponta a ser simulada piramidal, similar àquela apresentada no trabalho [10]. A ponta simulada é rugosa no seu ápice e o enrugamento é produzido com o modelo de deposição *Restritect Solid On Solid* **RSOS** [12], com a restrição $M = 1$ (ver seção 3.6), que garante que as superfícies laterais da pirâmide fiquem suaves. O recozimento é simulado usando o modelo de Clarke-Vvedensky (**CV**)[13] conservativo (sem deposição), com e sem a barreira de Ehrlich-Schwoebel (**ES**) [14]. O propósito é entender o efeito produzido durante o recozimento na morfologia/geometria da ponta. Naturalmente, os mecanismos microscópicos a serem considerados na simulação dependerão da temperatura de recozimento. De fato, cada material tem uma temperatura acima da qual observa-se uma competição entre a taxa de difusão e a taxa de evaporação de átomos (temperaturas tipicamente superiores a 70% da temperatura de fusão, T_m [2]). Por outro lado, quando a temperatura é tal que $T < 0.7T_m$, a dinâmica difusiva é o principal ingrediente que influencia a morfologia da superfície. Consideramos esta última condição ao longo deste trabalho e apresentaremos medidas semi-quantitativas para descrever a morfologia da ponta durante o processo de recozimento.

Esta dissertação está organizada da seguinte forma: no capítulo 1, se fará uma breve descrição do processo experimental de fabricação de pontas usando erosão eletroquímica e as consequências do recozimento na morfologia superficial da ponta. No capítulo 2, discuti-

remos os conceitos necessários para obter a solução do problema proposto e descreveremos os diferentes modelos de rede utilizados para fazer a comparação da rugosidade local w e da medida baseada no método **DFA** (DFA_N). Ademais, formulamos o problema de como se simula uma ponta. No capítulo 3, com o objetivo de comparar as medidas de w e DFA_N , simula-se modelos estatísticos com deposição, partindo-se de condições iniciais planas como os modelos de **Etching**, **RSOS** e **CV**. Ademais, discutimos os resultados semiquantitativos do processo de recozimento com e sem a presença da barreira **ES**. No capítulo 4, encontram-se as conclusões e as perspectivas deste trabalho.

CAPÍTULO 2

Fabricação experimental de pontas metálicas

Neste capítulo, descreve-se, através de uma revisão da literatura, o processo de erosão eletroquímica e as consequências do processo de recozimento, observadas experimentalmente, na morfologia de uma ponta metálica.

Erosão eletroquímica (Etching)

A erosão eletroquímica é uma técnica utilizada para a fabricação de pontas, na qual um fio metálico, com forma cilíndrica e diâmetros da ordem de $10^{-1}mm$, é submerso em uma solução eletrolítica, como é ilustrado na figura 2.1. Neste, é aplicado uma diferença de potencial alternada ou contínua entre os eletrodos resultando em uma corrente alternada (AC) ou contínua (DC) até que o fio apresente uma elevada razão de aspecto na extremidade imersa na solução. A voltagem aplicada entre os dois eletrodos depende do material usado para fabricação da ponta.

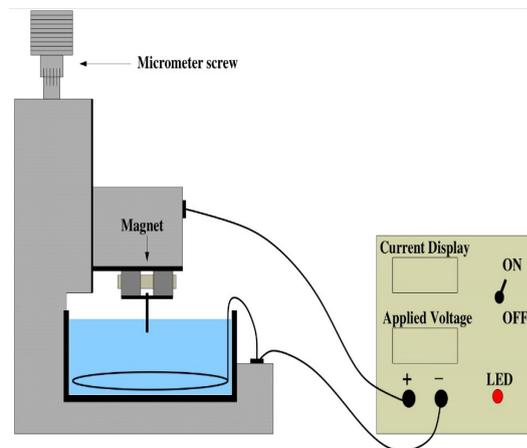
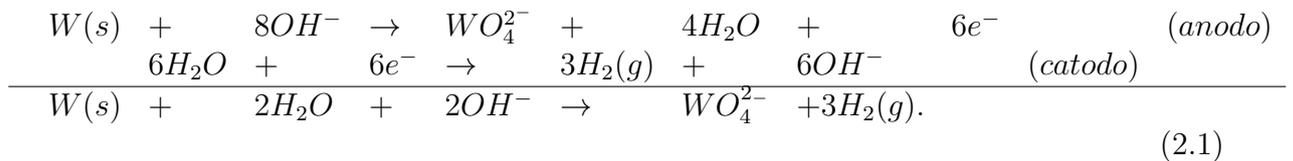


Figura 2.1: Representação da estação de erosão eletroquímica. Figura adaptada da referência [2].

Um dos metais mais usados na fabricação das pontas é o tungstênio, porque poucas realizações na etapa de erosão eletroquímica são suficientes para obter-se pontas com uma elevada razão de aspecto. Em particular, para entender o que ocorre durante a reação eletrolítica, deve-se recorrer à equação que governa a erosão eletroquímica que é representada por:



A erosão se manifesta na interface entre o ar e a solução eletrolítica. O tungstênio sólido se dividirá em ânions de WO_4^{2-} , os quais são solúveis em água. No cátodo, as moléculas de água se reduzem em borbulhas de gás de hidrogênio e íons de OH^- .

A forma de cone da ponta se deve às forças capilares que dão preferência à formação de meniscos ao redor do fio, quando este é imerso na solução eletrolítica. A forma dos meniscos é importante para que a ponta final tenha uma elevada razão de aspecto. Quando o processo anterior é concluído, a ponta é submetida a um processo de limpeza, durante poucos segundos, onde se utiliza água destilada, etanol e acetona, removendo-se impurezas geradas durante o processo de erosão eletroquímica. Se todas as fases anteriores forem bem sucedidas, a ponta apresenta uma morfologia similar à ilustrada na figura 2.2.

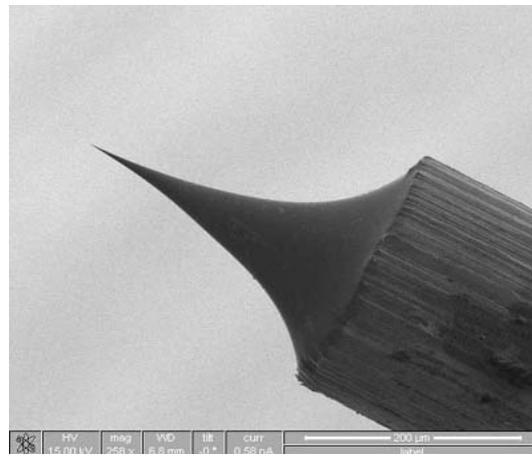


Figura 2.2: Imagem de uma ponta de tungstênio obtida por **STM**, após a sua fabricação, usando a técnica de erosão eletroquímica.

Figura extraída da referência [15].

Algumas pontas, após concluída a sua fabricação, são tratadas com um novo processo de erosão eletroquímica. Em seguida, como consequência de uma posterior limpeza com água destilada, etanol e acetona, observa-se um aspecto brilhante da ponta (quando observada através de um microscópio ótico), como ilustrado na figura 2.3 [16]. A figura 2.4 ilustra

uma ponta de íridio, a qual foi submetida a todas as etapas descritas anteriormente. Porém, nem todas as pontas podem ser vistas como aquelas apresentadas nas figuras 2.3 e 2.4, já que cerca de 40% destas se desprezam pois não atingem as características requeridas para a sua utilização como provas em microscopias [17, 18].

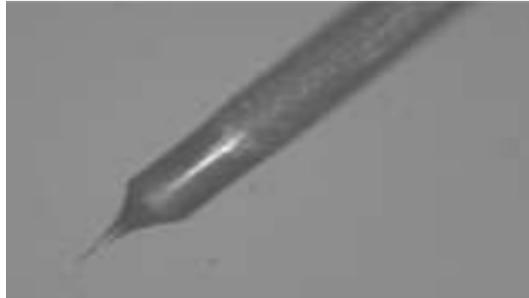


Figura 2.3: Imagem de uma ponta de tungstênio observada com um microscópio ótico, após um novo processo de erosão eletroquímica. Figura extraída da referência [2].



Figura 2.4: Imagem ampliada de uma ponta de íridio observada com um microscópio ótico, após um novo processo de erosão eletroquímica. Figura extraída da referência [2].

Recozimento em pontas metálicas

Uma técnica utilizada para tratar pontas fabricadas com erosão eletroquímica é o recozimento. Este procedimento é usado também para limpar a ponta da contaminação que não pode ser removida durante o processo de limpeza realizado com água, acetona

e etanol. No processo experimental do recozimento, eleva-se a temperatura da ponta em um ambiente de ultra-alto vácuo-**UHV**[19]. Esta técnica é efetiva para remover a contaminação de uma monocamada na superfície da ponta. Para o caso de tungstênio, quando as temperaturas são maiores de $1000K$, a seguinte reação química acontece[20, 21]:



Na reação química (2.2), o trióxido de tungstênio WO_3 que faz o revestimento da ponta, reagirá com o tungstênio puro, para formar dióxido de tungstênio WO_2 , que é volátil em uma temperatura de $1075K$ [20, 22]. Outra importante vantagem do recozimento é que este ajuda na reparação de defeitos cristalográficos e de poros que são gerados durante a fabricação da ponta com erosão eletroquímica [23], resultando em uma suavização da morfologia superficial.

Consequências do processo de recozimento na morfologia das pontas

Durante o processo de recozimento de uma ponta, em um ambiente **UHV**[19], a morfologia da ponta é determinada, essencialmente, por dois mecanismos microscópicos:

1. difusão superficial de átomos;
2. evaporação de átomos na superfície da ponta [7].

A difusão na superfície da ponta é devido às forças capilares que resultam na migração de átomos do ápice para a base da ponta, incrementando (para certas escalas de tempo) o raio de curvatura do ápice, resultando em uma menor razão de aspecto. Por outro lado, a evaporação permite um aumento na razão de aspecto da ponta [7, 24]. Intuitivamente, a taxa de variação do raio do ápice (R) durante o recozimento pode ser interpretado como a superposição da taxa de variação do raio com respeito ao tempo devido à difusão e à taxa de variação do raio devido à evaporação dos átomos. Deste modo, tem-se que [24]:

$$\left(\frac{dR}{dt}\right)_{total} = \left(\frac{dR}{dt}\right)_{difusão} - \left(\frac{dR}{dt}\right)_{evaporação}. \quad (2.3)$$

Para os metais, é possível verificar uma temperatura característica que identifica os mecanismos microscópicos que dominam na superfície da ponta. O valor desta temperatura é da ordem de $0.7T_m$, onde T_m é definida como a temperatura de fusão do metal usado na fabricação da ponta [7]. Para o caso onde a temperatura é $T > 0.7T_m$, a forma/morfologia da ponta é o resultado da competição entre a difusão superficial e a evaporação de átomos. Deste modo, a relação 2.3 é a que prevê mudanças no raio de curvatura da ponta. Para o caso de $T < 0.7T_m$, a difusão superficial de átomos domina e o termo $\left(\frac{dR}{dt}\right)_{evaporação}$ na relação 2.3 pode ser desprezado[7, 24], já que a evaporação é importante apenas para altas temperaturas. Desta forma, obtém-se

$$\left(\frac{dR}{dt}\right)_{total} = \left(\frac{dR}{dt}\right)_{difusão}. \quad (2.4)$$

No caso em que $T > 0.7T_m$, há a possibilidade de diminuição do raio da ponta. A relação 2.3 sugere a existência de um raio limite, que é alcançado quando há um equilíbrio entre a taxa de difusão superficial e a taxa de evaporação dos átomos na ponta. Então,

$$\left(\frac{dR}{dt}\right)_{total} = 0. \quad (2.5)$$

Somente as pontas que começam com um raio de curvatura acima deste limite ficam com uma elevada razão de aspecto durante o processo de recozimento a altas temperaturas, mas o raio final não alcançará valores abaixo deste limite[2]. Trabalhos experimentais têm mostrado que o raio limite existe, e seu valor exato depende do material, da temperatura de recozimento e da geometria inicial da ponta [2, 7, 24]. Ademais, estudos experimentais descrevem como evolui o raio da ponta quando o mecanismo microscópico dominante é a difusão superficial de átomos ($T < 0.7T_m$). Resultados da literatura revelam que o raio de curvatura do ápice se incrementará (resultando em uma menor razão de aspecto) com a duração do tratamento térmico (t), seguindo a relação de escala[2],

$$R \sim t^{1/4}. \quad (2.6)$$

Contudo, como uma importante contribuição desta dissertação, mostraremos que mesmo nestas condições ($T < 0.7T_m$), a razão de aspecto poderá sofrer um aumento para uma condição inicial de forma piramidal, definindo-se, portanto, um tempo característico para o processo de simulação computacional do recozimento, em que uma ponta com mais protuberante poderá ser obtida.

CAPÍTULO 3

Conceitos de escala, modelos de crescimento, formulação do problema e metodologia

Neste capítulo são discutidas as equações **KPZ** e **VLDS** e conceitos de escala que caracterizam a morfologia das superfícies. Descrevem-se alguns modelos de rede que se acreditam pertencer às classes de universalidade **KPZ** e **VLDS**. Finalmente, descreve-se as medidas de rugosidade superficial que serão usadas neste trabalho para caracterizar a morfologia de estruturas protuberantes.

A equação de Kardar, Parisi e Zhang (KPZ)

Uma das primeiras equações contínuas utilizadas no estudo do crescimento de interfaces, em situações fora do equilíbrio, foi a equação linear de Edwards-Wilkinson (**EW**) [25]. Posteriormente, guiados por ideias de universalidade, M. Kardar, G. Parisi e Y. C. Zhang [26] ampliaram a teoria linear **EW** para fazer a inclusão de termos não lineares na descrição da evolução temporal de interfaces. Levou-se em conta a forma mais simples possível da equação diferencial estocástica não-linear aplicável ao problema de crescimento, desde então conhecida como equação **KPZ**. Para deduzir a equação **KPZ**, é possível desenvolver um conjunto de argumentos de simetria, que levam à teoria linear, e depois usar princípios físicos para justificar a adição do termo não-linear. A ideia é que a equação, cuja solução determina como evolui a altura da interface, seja compatível com as simetrias do problema. Então, parte-se de uma equação geral da forma

$$\frac{\partial h(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = G(h, \mathbf{x}, t) + \eta(\mathbf{x}, t), \quad (3.1)$$

onde $G(h, \mathbf{x}, t)$ é uma função geral que depende da altura da superfície h (no referencial do substrato), da posição \mathbf{x} , e do tempo t , e $\eta(\mathbf{x}, t)$ é o termo de ruído.

Uma possível simetria do problema é a **invariância sob translação temporal**; isto significa que a relação 3.1 deve ser preservada após a transformação $t \rightarrow t + \delta t$; esta carac-

terística exclui qualquer dependência temporal explícita em G . Outra simetria consiste na **invariância sob translação ao longo da direção de crescimento**. Nestas condições, G não deve apresentar dependência explícita com h , sendo invariante sob a transformação do tipo $h \rightarrow h + \delta h$. Isto permite que a equação 3.1 seja construída a partir de combinações de ∇h , $\nabla^2 h \dots$, $\nabla^n h$. Outra simetria é a **invariância por translação na direção perpendicular à direção de crescimento**; esta última implica na invariância da equação 3.1 sob a transformação $\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x} + \delta \mathbf{x}$, excluindo de G qualquer dependência explícita com a posição \mathbf{x} . Também pode-se citar a simetria por **rotação de inversão em relação à direção de crescimento**, onde transformações de tipo $\mathbf{x} \rightarrow -\mathbf{x}$ não devem modificar a relação 3.1. Essa condição faz com que as derivadas ímpares com respeito às coordenadas espaciais, ou seja, termos tais como ∇h e $\nabla(\nabla^2 h)$, não sejam incluídos. Por último, se considera a simetria de **reflexão**, onde as flutuações de altura levam à invariância sob a transformação $h \rightarrow -h$. Nesta classe de simetria, se excluem as potências pares de h e termos não lineares tais como $(\nabla h)^2$ ou $(\nabla h)^4$, mas se permitem termos como $\nabla^2 h$. Com a consideração destas simetrias, é possível escrever a equação para descrever as flutuações de uma interface tal que

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \nu \nabla^2 h + \eta, \quad (3.2)$$

conhecida como a equação **EW**. O termo ν tem a interpretação de tensão superficial. A equação **EW** apresenta um mecanismo de translação uniforme para avançar uma superfície [27]. Para compensar esse efeito, se faz necessário a adição de um termo não-linear à equação 3.2.

A simetria de **reflexão** pode ser quebrada por uma força aplicada perpendicularmente à interface, que seleciona uma direção particular de crescimento para esta [25]. Ademais, o crescimento lateral ocorre, usualmente, na presença de não-linearidades.

A velocidade de crescimento v é local e normal à interface, gerando um aumento δh ao longo do eixo h , como é ilustrado na figura 3.1. Assim,

$$\delta h = \sqrt{(v\delta t)^2 + (\delta x)^2} = \sqrt{(v\delta t)^2 + (v\delta t \nabla h)^2} = v\delta t \sqrt{1 + (\nabla h)^2}, \quad (3.3)$$

com, $\tan \theta = \frac{\delta x}{v\delta t} \simeq \frac{\delta h}{\delta t}$ e $\nabla h \simeq \frac{\delta h}{\delta t}$. Se o termo $|\nabla h| \ll 1$ (aproximação para pequenas inclinações locais), pode-se proceder com a expansão:

$$\frac{\partial h(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = v + \frac{v}{2}(\nabla h)^2 + \dots, \quad (3.4)$$

sugerindo um termo não-linear proporcional a $(\nabla h)^2$, que deve estar presente na equação de crescimento, refletindo-se a situação em que ocorre crescimento lateral. Somando esse termo à equação 3.2, obtem-se a equação **KPZ**,

$$\frac{\partial h(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = \nu \nabla^2 h + \frac{\lambda}{2}(\nabla h)^2 + \eta(\mathbf{x}, t). \quad (3.5)$$

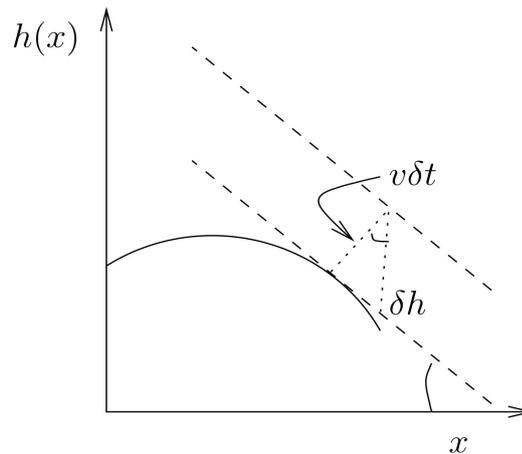


Figura 3.1: Representação geométrica da origem do termo não linear na equação **KPZ**.

O primeiro termo do lado direito da equação 3.5 descreve a relaxação da interface devido à tensão superficial ν . O segundo termo $(\frac{\lambda}{2}(\nabla h)^2)$ é o termo não-linear cujo coeficiente é comumente chamado de excesso de velocidade. O ruído $\eta(\mathbf{x}, t)$ (com amplitude $\sqrt{2D}$) tem uma distribuição Gaussiana com média nula, $\langle \eta(\mathbf{x}, t) \rangle = 0$, e é decorrelacionado espacial e temporalmente, ou seja:

$$\langle \eta(\mathbf{x}, t) \eta(\mathbf{x}', t') \rangle = 2D \delta^d(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \delta(t - t'). \quad (3.6)$$

Com uma escolha apropriada do sistema de coordenadas em movimento, a equação KPZ pode ser reescrita como,

$$\frac{\partial h(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = v_0 + \nu \nabla^2 h + \frac{\lambda}{2} (\nabla h)^2 + \eta(\mathbf{x}, t), \quad (3.7)$$

onde v_0 é uma velocidade constante .

Para a equação **KPZ**, em uma dimensão, os expoentes de escala β (expoente de crescimento global), α (expoente de rugosidade global) e z (expoente dinâmico), são dados por (ver seção 3.3) [26]:

$$\alpha = 1/2 \quad , \quad \beta = 1/3 \quad \text{e} \quad z = 2/3, \quad (3.8)$$

sendo que estes valores estão no limite $v \nabla^2 h \ll \lambda (\nabla h)^2$, no qual domina o termo não-linear [25]. Para dimensões superiores, os expoentes são obtidos por soluções numéricas. Na seguinte seção, se fará uma descrição de outra importante equação estocástica (esperada representar como evolui a morfologia da interface quando o mecanismo microscópico dominante é a difusão), que é denominada de **VLDS**.

Equação MBE e a classe-VLDS

Em processos de crescimento de interfaces, tais como os experimentos de crescimento de filmes finos por **MBE** (*Molecular Beam Epitaxy*), um mecanismo físico relevante é a di-

fusão de partículas. A difusão gera uma corrente macroscópica $\mathbf{j}(\mathbf{x}, t)$ que é a responsável pelas mudanças locais na morfologia. Considerando a difusão de partículas nestes processos, onde não ocorre a formação de vacâncias ou a evaporação, deve-se ter conservação de massa e, assim, o crescimento deve obedecer à seguinte equação de continuidade:

$$\frac{\partial h(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = \nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{x}, t). \quad (3.9)$$

A corrente superficial tem o sentido contrário ao da maior variação do potencial químico local $\mu(\mathbf{x}, t)$, que reflete uma difusão para fora de regiões de maior concentração de partículas, ou seja,

$$\mathbf{j}(\mathbf{x}, t) \propto -\nabla \mu(\mathbf{x}, t). \quad (3.10)$$

Uma equação que se ajusta a este comportamento é a equação de *Mullins Herring*[28], na qual o potencial químico é proporcional à curvatura local da interface $\nabla^2 h(\mathbf{x}, t)$. Esta última assume a forma

$$\frac{\partial h(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = -k \nabla^4 h(\mathbf{x}, t) + \eta(\mathbf{x}, t). \quad (3.11)$$

A equação (3.11) foi uma das primeiras a descrever os processos de crescimento envolvidos em experimentos como o **MBE**[29, 30, 31]. Para obter-se os expoentes de escala, se utilizam argumentos de escala ou a transformada de Fourier (ver, por exemplo, a referência [25]). Os valores que se obtêm são (ver seção 3.3) $\beta = \frac{(4-d)}{8}$, $\alpha = \frac{(4-d)}{2}$ e $z = 4$ [25]. Como $z = 4$, a saturação da rugosidade global é esperada ocorrer em tempos longos dificultando, portanto, a extração dos expoentes de rugosidade (globais) a partir da simulação computacional de modelos de rede, nos quais os mecanismo de difusão são dominantes. Durante o crescimento, aparecem flutuações que levam as interfaces a serem caracterizadas por grandes diferenças de altura e formação de platôs separados por grandes degraus. No caso onde o expoente de rugosidade $\alpha > 1$ (em 1 + 1 dimensões), a superfície desenvolve significativas flutuações verticais. Utilizando as simetrias de invariância sob translação na direção de crescimento, a invariância rotacional e a conservação do número de partículas na superfície, a questão do elevado expoente de rugosidade é solucionado introduzindo um termo não linear de forma que [29]:

$$\frac{\partial h(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = -k \nabla^4 h(\mathbf{x}, t) + \lambda_1 \nabla^2 (\nabla h(\mathbf{x}, t))^2 + \eta(\mathbf{x}, t). \quad (3.12)$$

O termo $\nabla^2 (\nabla h(\mathbf{x}, t))^2$ corresponde à situação em que partículas das regiões de maiores inclinações difundem para as de menores, assim descrevendo processos que incluem a difusão de partículas. Estes fenômenos foram estudados por *W. Villan* e [30] *Z. W. Lai e S. Das Sarma* **VLDS** [29]. A equação 3.12 exibe um termo de ruído não conservativo (da forma apresentada na equação 3.6). Para o caso onde o ruído é de caráter conservativo $\eta_c(\mathbf{x}, t)$, o número de átomos do substrato não muda. No entanto, a altura é esperada sofrer alterações devido à difusão dos átomos na superfície do substrato. Desta maneira, a integral da difusão do ruído sobre o substrato deve permanecer igual a zero para todo o tempo, ou seja

$$\int d^d \mathbf{x} \eta_c(\mathbf{x}, t) = 0. \quad (3.13)$$

A equação 3.13 é diferente de zero quando o ruído é associado com um processo de deposição. Para o caso conservativo, observa-se as seguintes propriedades:

$$\langle \eta_c(\mathbf{x}, t) \eta_c(\mathbf{x}', t') \rangle = -2D_d \nabla^2 \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \delta(t - t'), \quad (3.14)$$

$$\langle \eta_c(\mathbf{x}, t) \rangle = 0. \quad (3.15)$$

Se tal ruído domina as flutuações da interface, verifica-se, por argumentos de escala e usando técnicas de renormalização de grupo, a existência de uma dimensão crítica $d_c = 2$ [25]. Deste modo, é sabido que o termo não linear pode ser desconsiderado para a dimensão fisicamente relevante, de maneira que, para uma dinâmica conservativa, a equação estocástica que representa as flutuações de altura da interface assume a seguinte forma:

$$\frac{\partial h(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = -k \nabla^4 h(\mathbf{x}, t) + \nu \nabla^2 h + \eta_c(\mathbf{x}, t). \quad (3.16)$$

Para a equação 3.16, o regime de escala pode ser dividido considerando: (i) comprimentos onde o termo que domina na equação 3.16 é $-k \nabla^4 h$ e, portanto:

$$\frac{\partial h(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = -k \nabla^4 h(\mathbf{x}, t) + \eta_c(\mathbf{x}, t), \quad (3.17)$$

e (ii) comprimentos onde o termo que domina na equação 3.16 é $\nu \nabla^2 h$. Neste último caso tem-se

$$\frac{\partial h(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = \nu \nabla^2 h + \eta_c(\mathbf{x}, t). \quad (3.18)$$

Usando-se argumentos de escala para (i) e as equações 3.14 e 3.15, pode-se mostrar que os expoentes de escala correspondentes são tais que:

$$\alpha = \frac{2-d}{2}, \quad \beta = \frac{2-d}{8} \quad \text{e} \quad z = 4. \quad (3.19)$$

É interessante observar que para $d_c = 2$, obtém-se $\alpha = \beta = 0$ e $z = 4$ [25]. Assim, a rugosidade é esperada crescer logaritmicamente com o tempo e com o comprimento de escala. Para (ii), obtém-se os seguintes expoentes [25]:

$$\alpha = -\frac{d}{2}, \quad \beta = -\frac{d}{4} \quad \text{e} \quad z = 2. \quad (3.20)$$

Deste modo, a equação **EW** com ruído conservativo prevê expoentes de crescimento e de rugosidade negativos, implicando na suavização da morfologia da superfície.

Conceitos de escala

Rugosidade global

A formação de interfaces rugosas, em situações fora do equilíbrio, é influenciada por um grande número de fatores microscópicos que são quase impossíveis de serem distinguidos. No entanto, espera-se que uma pequena quantidade de leis básicas determinem a morfologia e a dinâmica de crescimento. Existem alguns conceitos de escala úteis para a descrição e resolução de problemas relacionados à cinética de enrugamento (ou suavização). Um conceito é a altura média da interface \bar{h} (figura 3.2) que, dentro de uma perspectiva de modelos discretos, é definida como:

$$\bar{h} \equiv \frac{1}{L^d} \sum_{i=1}^{L^d} h_i(t), \quad (3.21)$$

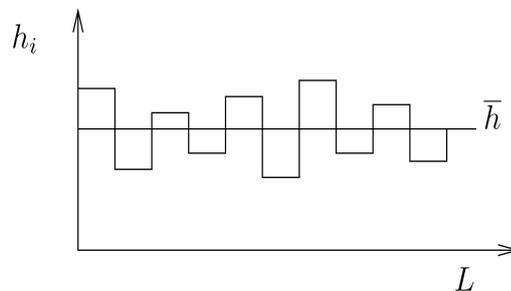


Figura 3.2: Representação da altura média da interface.

onde $h_i(t)$ é a altura de uma coluna i para um determinado tempo t . É possível definir uma unidade de tempo correspondente a deposição de L^d partículas sobre o substrato/filme, onde d é a dimensão do substrato e L o seu tamanho lateral. Se o fluxo de partículas que são depositadas no substrato é constante, espera-se usualmente que [25]:

$$\bar{h}(t) \sim t. \quad (3.22)$$

A largura de interface W (ou rugosidade global), é definida como o desvio quadrático médio das alturas das colunas, ou seja:

$$W(L, t) \equiv \left\langle \left[\overline{(h_i(t) - \bar{h})^2} \right]^{\frac{1}{2}} \right\rangle, \quad (3.23)$$

onde as barras superiores representam médias espaciais e $\langle \dots \rangle$ corresponde à média sobre várias realizações independentes. O crescimento pode começar com uma condição inicial plana e, conforme o tempo passa, verifica-se o enrugamento [25]. Trabalhos recentes têm considerado a cinética de enrugamento (ou suavização) assumindo uma condição inicial enrugada [32, 33].

O processo de crescimento da interface pode apresentar três etapas diferentes, como é apresentado na figura 3.3, que contém o tempo característico t_0 [34] e t_x (tempo de saturação). Para $t_x \gg t \gg t_0$, a rugosidade global cresce como uma lei de potência na forma

$$W(L, t) = At^\beta, \quad (3.24)$$

onde A é uma constante que depende do modelo de crescimento, e β é o expoente de crescimento global que caracteriza a dependência temporal da rugosidade global.

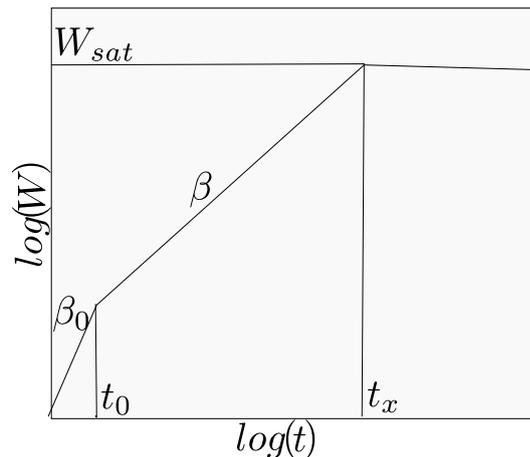


Figura 3.3: Figura ilustrativa representando a evolução temporal da rugosidade global para as três diferentes etapas de crescimento.

No intervalo $0 < t < t_0$, o expoente efetivo β_0 assume um valor próximo de $1/2$ [25], que é válido para modelos descorrelacionados (ver seção 3.4). No intervalo $t_0 < t < t_x$, há a presença de correlações na interface, e o valor de β depende da classe de universalidade a qual pertence o modelo. Nesta dissertação, serão considerados modelos que pertencem às classes de universalidade **KPZ** e **VLDS**. Para $t \gg t_x$, o sistema tende para o regime estacionário (saturação da rugosidade global) (ver figura 3.3), em que a rugosidade global apresenta um valor máximo e constante no tempo, chamada de rugosidade de saturação W_{sat} . Esta última depende do tamanho do sistema seguindo uma lei de potência dada por

$$W_{sat} = \gamma L^\alpha, \quad (3.25)$$

onde α é o expoente de rugosidade global, que depende da classe de universalidade a que pertence o modelo, e γ é uma constante que depende do modelo de crescimento[35]. Um aspecto relevante é que no caso experimental o tamanho lateral do sistema, L , costuma ser muito maior quando comparado com as dimensões da partícula adsorvida sendo, deste modo, pouco interessante a determinação do expoente de rugosidade global quando se cresce um filme. Alguns exemplos da literatura onde se consegue a saturação são: a combustão lenta de papel em $1 + 1$ dimensões [36] e o crescimento de um filme de óxido de silício SiO_2 , onde a saturação se consegue após dois dias de deposição [37].

O tempo característico t_x , é esperado exibir uma dependência com o tamanho lateral do sistema em lei de potência, de forma que

$$t_x = \eta L^z, \quad (3.26)$$

em que z é o expoente dinâmico e η é uma constante que depende do modelo de crescimento.

Para conhecer a relação que existe entre os expoentes de escala (considerando situações onde observa-se escala normal), é necessário encontrar uma função de escala que pode ser obtida com o colapso das curvas $\log_{10}(W)$ vs $\log_{10}(t)$ (figura 3.4), para diferentes tamanhos laterais do sistema. As curvas da figura 3.4 foram obtidas simulando o modelo de deposição **RSOS**, em uma dimensão, o qual é esperado pertencer à classe de universalidade **KPZ** (Ver seção 3.1). Observa-se claramente diferentes valores de W_{sat} e t_x para os diferentes tamanhos laterais do sistema.

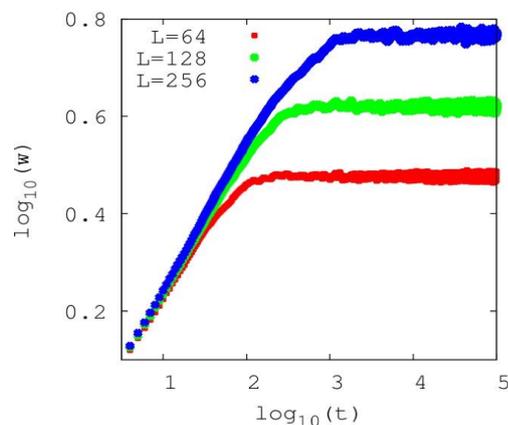


Figura 3.4: Evolução temporal da rugosidade global para diferentes valores de tamanhos laterais $L = 64, 128$ e 256 , usando o modelo de deposição **RSOS**. Considerou-se os resultados para 20 realizações independentes.

A figura 3.5 ilustra a curva $\log_{10}(W/L^\alpha)$ em função de $\log_{10}(t)$. As curvas apresentam valores de saturação iguais, independente do tamanho lateral do sistema. Os resultados apresentados na figura 3.6 consideram uma transformação no tempo $t \mapsto t/L^z$. É possível então inferir-se a seguinte relação de escala

$$\frac{W(L, t)}{W_{sat}(L)} \simeq f(t/t_x), \quad (3.27)$$

onde $f(u) \equiv f(t/t_x)$ é denominada função de escala[25].

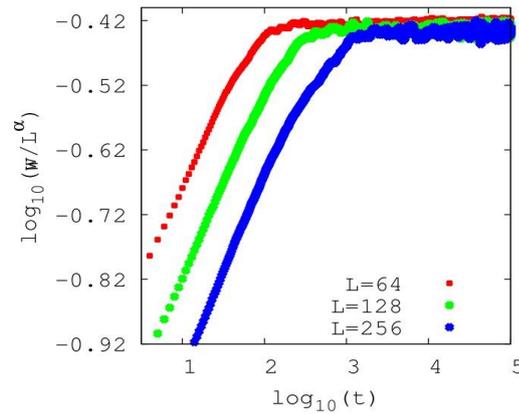


Figura 3.5: Comportamento das curvas quando se faz a transformação $W \mapsto W/L^\alpha$ para diferentes valores de tamanho lateral $L = 64, 128$ e 256 , usando o modelo de deposição **RSOS**. Considerou-se os resultados para 20 realizações independentes.

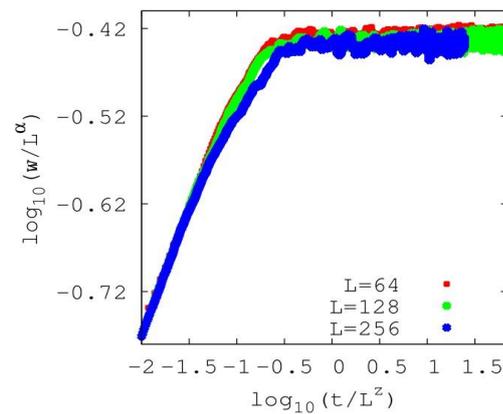


Figura 3.6: Comportamento das curvas quando se faz as transformações $t \mapsto t/L^z$ e $W \mapsto W/L^\alpha$ com diferentes valores de tamanho lateral $L = 64, 128$ e 256 , usando o modelo de deposição **RSOS**. Considerou-se os resultados para 20 realizações independentes.

Substituindo as relações 3.25 e 3.26 em 3.27, obtém-se a relação:

$$W(L, t) \simeq L^\alpha f\left(\frac{t}{L^z}\right), \quad (3.28)$$

que é chamada de relação de escala de **Family-Vicsek**[25]. A função de escala $f(u)$ pode ser descrita da seguinte maneira:

- para $u \ll 1$, a função de escala cresce seguindo uma lei de potência $f(u) \sim u^\beta$;

- para $t \rightarrow \infty$ ocorre a saturação, ou seja, a função de escala se torna constante ($f(u) = \text{const}$) para $u \gg 1$.

Substituindo as relações 3.24 e 3.25 em 3.28, para $t = t_x$, obtém-se,

$$t_x^\beta \sim L^\alpha. \quad (3.29)$$

Usando a relação (3.26), encontra-se a relação entre os expoentes de escala [25]:

$$L^{z \cdot \beta} \sim L^\alpha \Rightarrow z = \frac{\alpha}{\beta}. \quad (3.30)$$

Como os expoentes de escala não dependem dos detalhes microscópicos do sistema, é possível classificar os modelos de acordo com as correspondentes classes de universalidade [25, 38].

Rugosidade local

A rugosidade local (w) de um substrato/filme é definida como:

$$w(r, t) = \left[\langle (h - \bar{h})^2 \rangle \right]^{1/2}, \quad (3.31)$$

onde h é a altura da superfície do filme com relação ao substrato, r é o comprimento de escala sobre o qual w é medido e t corresponde à espessura do filme (proporcional ao tempo de deposição) [39]. As soluções para a relação 3.31 tem uma forma de lei de potência do tipo

$$\begin{aligned} w(r, t) &\propto r^{\alpha_l} t^\kappa && \text{para } r \ll r_c \\ w(r, t) &\propto t^{\beta + \kappa} && \text{para } r \gg r_c, \end{aligned} \quad (3.32)$$

onde α_l é chamado expoente de rugosidade local, r_c o comprimento de crossover, β o expoente de crescimento e κ é conhecido na literatura como expoente anômalo. Se κ é diferente de zero, verifica-se escala anômala [40, 41], como se ilustra na figura 3.7.

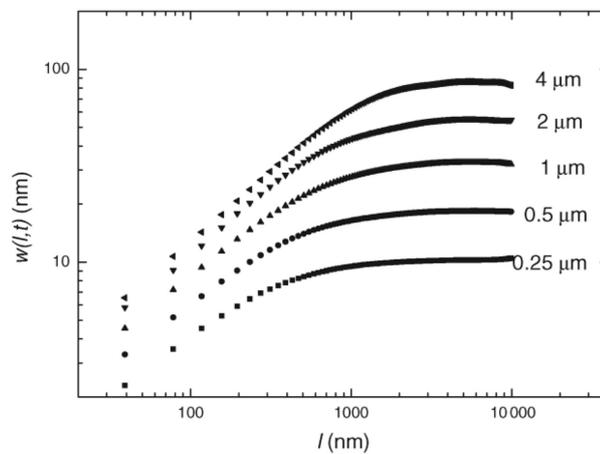


Figura 3.7: Situação típica onde se verifica escala anômala para filmes experimentais. Figura extraída da referência [41].

Inclinação quadrática média

A rugosidade é utilizada para medir as flutuações de longos comprimentos de onda sobre a superfície do filme. Uma importante medida que determina as flutuações de curtos comprimentos de onda é conhecida como a inclinação quadrática média [42, 43]. A mesma é definida por:

$$\langle (\nabla h)^2 \rangle \equiv \left\langle \overline{(h_i - h_{i+1})^2} \right\rangle, \quad (3.33)$$

onde, em uma perspectiva de modelos discretos, h_i é a altura associada á coluna i e h_{i+1} é a altura associada á coluna vizinha $i + 1$. Para escala anômala, a inclinação quadrática média diverge com o tempo, seguindo uma lei de escala da forma [44]

$$\langle |\nabla h|^2 \rangle \sim t^{2\kappa}. \quad (3.34)$$

Um valor positivo de κ , indica escala anomala. Por outro lado um valor negativo ou nulo certifica a relação de **Family-Vicsek** (relação 3.28), que descreve, ademais, a dinâmica das flutuações locais [41, 44].

Deposição randômica (DR)

O modelo de crescimento por **DR** é o mais simples. Nele, o lugar em que a partícula será depositada é escolhido aleatoriamente, e a mesma é adsorvida sobre sobre a superfície do substrato/filme, incrementando a altura da coluna em uma unidade, ou seja, $h_i(t+1) = h_i(t) + 1$ (figura 3.8). Deste modo, trata-se de um modelo descorrelacionado. A rugosidade global é esperada crescer indefinidamente com o tempo, de forma que $W \sim t^{0.5}$ [25].

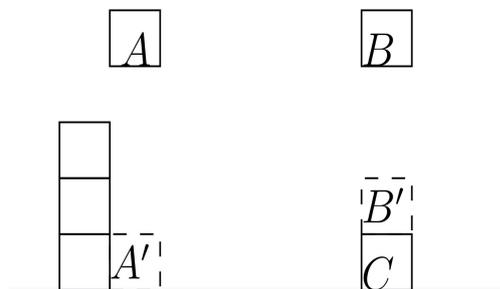


Figura 3.8: Figura ilustrativa representando o modelo deposição randômica.

No limite hidrodinâmico, a equação que descreve este modelo é:

$$\frac{\partial h(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = F + \eta(\mathbf{x}, t), \quad (3.35)$$

ou seja, as flutuações na interface são governadas pelo termo de ruído (F corresponde ao fluxo de partículas que chegam à interface e $\eta(\mathbf{x}, t)$ é um ruído, representando as flutuações aleatórias no processo de deposição). O ruído é gaussiano com média nula, ou seja

$$\langle \eta(\mathbf{x}, t) \rangle = 0. \quad (3.36)$$

Para que seja descorrelacionado no espaço e no tempo, a sua covariância é dada por:

$$\langle \eta(\mathbf{x}, t) \eta(\mathbf{x}', t') \rangle = 2D \delta^d(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \delta(t - t'), \quad (3.37)$$

onde $\sqrt{2D}$ corresponde à amplitude do ruído.

Integrando a equação 3.35 com relação ao tempo, obtém-se

$$h(\mathbf{x}, t) = Ft + \int_0^t dt' \eta(\mathbf{x}, t'). \quad (3.38)$$

Para encontrar a relação entre a rugosidade global e o tempo, calculam-se os valores médios de $h(\mathbf{x}, t)$ e $[h(\mathbf{x}, t)]^2$, de maneira que:

$$\langle h(\mathbf{x}, t) \rangle = Ft + \int_0^t dt' \langle \eta(\mathbf{x}, t') \rangle \quad (3.39)$$

e

$$\langle [h(\mathbf{x}, t)]^2 \rangle = (Ft)^2 + 2Ft \int_0^t dt' \langle \eta(\mathbf{x}, t') \rangle + \int_0^t dt' dt'' \langle \eta(\mathbf{x}, t') \eta(\mathbf{x}, t'') \rangle. \quad (3.40)$$

Usando as relações 3.36 e 3.37 nas equações 3.39 e 3.40, obtém-se:

$$\langle h(\mathbf{x}, t) \rangle = Ft, \quad (3.41)$$

e

$$\langle [h(\mathbf{x}, t)]^2 \rangle = (Ft)^2 + 2Dt. \quad (3.42)$$

Com os resultados de 3.41 e 3.42, a equação 3.23 torna-se:

$$W^2(L, t) = \langle h^2 \rangle - \langle h \rangle^2 = 2Dt, \quad (3.43)$$

mostrando que $\beta = 1/2$. Devido à ausência de correlações, não é esperada a saturação da rugosidade global.

Modelo de Etching

O modelo de erosão é um modelo sólido sobre sólido [25]. Proposto originalmente para descrever a dissolução de um sólido por um líquido [45], é baseado na suposição de que a

probabilidade por unidade de tempo de uma partícula ser removida é proporcional à área exposta e ao de número de átomos livres. Neste modelo, o substrato pode ser modelado em uma rede quadrada bidimensional exposta à dissolução. Isto é justificado pelo fato de que o número de colisões por unidade de tempo entre as moléculas do solvente e as partículas é proporcional à superfície exposta. Para as simulações numéricas em uma dimensão, com λ positivo (modelo com deposição-ver equação 3.5), os seguintes passos acontecem (figura 3.9):

- i) seleciona-se aleatoriamente uma coluna de $i = 1, 2, \dots, L$, para um instante t discreto. Então, $h_i(t+1) = h_i(t) + 1$;
- ii) se $h_{i-1}(t) < h_i(t) \rightarrow h_{i-1}(t+1) = h_i(t)$;
- iii) se $h_{i+1}(t) < h_i(t) \rightarrow h_{i+1}(t+1) = h_i(t)$.

No caso onde λ é negativo, o modelo é de erosão. Soluções numéricas dos expoentes de escala, para $1 + 1$ dimensões, indicam $\beta = 0.497(5)$, $\alpha = 0.331(3)$ e $z = 1.50(8)$ [46]. Para $2 + 1$ dimensões, $\beta = 0.244(2)$, $\alpha = 0.369(8)$ e $z = 1.61(5)$ [46] sugerindo que o modelo pertence à classe **KPZ** [45, 47].

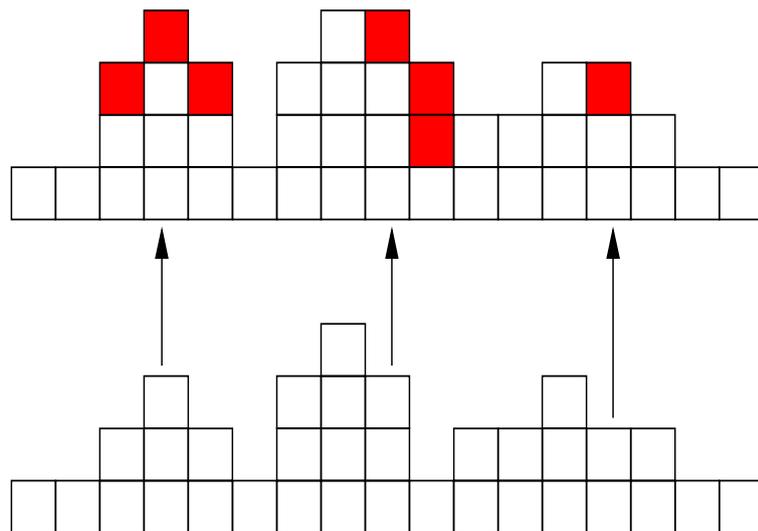


Figura 3.9: Modelo de **Etching** com deposição em uma dimensão para λ positivo (ver equação 3.5).

Deposição sólido sobre sólido restritivo (Restrítec Solid on Solid-RSOS)

O modelo **RSOS** foi proposto por **Kim** e **Kosterlitz** no ano de 1989 [12]. A característica deste modelo é a restrição a grandes flutuações entre as alturas das colunas, evitando,

assim, a formação de poros na superfície do filme. As partículas são adsorvidas seguindo a condição:

$$|\Delta h(i, t)| = |h(i, t) - h(i \pm 1, t)| \leq M, \quad (3.44)$$

onde M é um parâmetro que controla a inclinação local. Para este trabalho consideramos $M = 1$ (ver figura 3.10), e a condição para adsorção $|\Delta h(i, t)| \leq 1$. Os expoentes de escala β , α e z em $1 + 1$ dimensões são: $\beta = 1/3$, $\alpha = 1/2$ e $z = 3/2$ [25]. Para duas dimensões, simulações numéricas indicam os seguintes expoentes de escala: $\beta = 0.24 \pm 0.01$, $\alpha = 0.39 \pm 0.01$ e $z = 1.61 \pm 0.01$ [48, 49].

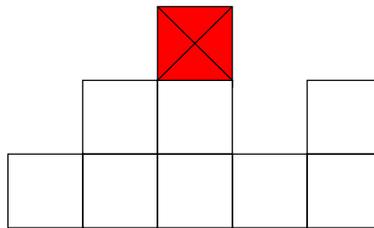


Figura 3.10: Figura que ilustra o modelo de deposição **RSOS** para o caso onde $M = 1$. A partícula destacada em vermelho não será adsorvida.

Modelo de Clarke-Vvedensky (CV)

Para compreender os processos microscópicos de crescimento epitaxial, é necessário um modelo sistemático a fim de apresentar quais são os principais mecanismos microscópicos durante o processo de crescimento de um material sobre um substrato/filme. Nas simulações, pode ser conveniente considerar dois mecanismos:

1. deposição de átomos sobre um substrato de tamanho lateral L ;
2. difusão superficial de átomos.

No entanto, nesta dissertação, usa-se o modelo **CV** sem deposição para simular o recozimento. Apesar disto, é interessante descrever o modelo **CV** com deposição. As simulações computacionais são simplificadas, considerando-se uma rede cúbica simples. Os átomos são adsorvidos em posições aleatórias sobre o substrato/filme, com um intervalo de tempo dado pela relação:

$$\delta t = \frac{1}{FA}, \quad (3.45)$$

sendo F o fluxo de átomos que são depositados sobre o substrato por unidade de área e por unidade de tempo e A a área do substrato (número de sítios da rede cúbica simples). A taxa de difusão D dos átomos no substrato/filme é assumida obedecer a relação de **Arrhenius**

$$D = \nu_0 \exp(-E_a/k_B T), \quad (3.46)$$

onde ν_0 é a frequência de salto dos átomos, E_a é a energia de ativação, que depende do material (do filme ou substrato/filme), k_B é a constante de **Boltzmann** e T a temperatura do substrato. O crescimento é sólido sobre sólido e o substrato é assumido estar em equilíbrio térmico. Os átomos da superfície são tratados como osciladores harmônicos em duas dimensões, com uma energia média de $2k_B T$. Assim, a frequência característica é dada pela relação:

$$\nu_0 = \frac{2k_B T}{h}, \quad (3.47)$$

onde h é a constante de **Planck**[13]. A energia de ativação E_a inclui a contribuição de dois termos, de forma que:

$$E_a = E_s + nE_N, \quad (3.48)$$

em que E_s é a energia de ligação dos átomos (adsorvidos) com o filme/substrato, E_N é a energia de ligação de um átomo com seus vizinhos laterais mais próximos e n representa o número de vizinhos laterais mais próximos na rede quadrada. Substituindo a relação 3.48 em 3.46, obtém-se:

$$D = \nu_0 \exp[-(E_s + nE_N)/k_B T] = D_0 \epsilon^n, \quad (3.49)$$

com

$$D_0 = \nu_0 \exp(-E_s/k_B T), \quad (3.50)$$

e

$$\epsilon = \exp(-E_N/k_B T). \quad (3.51)$$

Um parâmetro importante deste modelo é a relação entre a taxa de difusão e de deposição definida por

$$R = \frac{D_0}{F}, \quad (3.52)$$

representado, no modelo, o número de passos sobre o substrato/filme antes que a próxima partícula seja adsorvida [50]. A magnitude de ν_0 usualmente considerada nas simulações é $10^{12} s^{-1} \leq \nu_0 \leq 10^{14} s^{-1}$. Neste trabalho usou-se $\nu_0 = 10^{12} s^{-1}$. Ademais, para a simulação computacional, os seguintes parâmetros devem ser especificados:

- i) A taxa de deposição F ;
- ii) A área de substrato A ;
- iii) A temperatura do substrato T ;
- iv) A energia de ligação do substrato/filme E_s ;
- v) A energia de ligação entre vizinhos laterais E_N .

Os valores dos parâmetros F , A e T são controlados experimentalmente. Simulações numéricas com deposição, em duas dimensões, têm mostrado expoentes de escala para este modelo $\beta \approx 1/5$, $\alpha \approx 2/3$ e $z \approx 10/3$. Para classes de universalidade **VLDS**, em $2 + 1$ dimensões, resultados numéricos podem ser encontrados nas referências [51, 52]. Estudos recentes sugerem que o modelo **CV** pertence à classe de universalidade **VLDS** [50].

Para o caso onde o modelo **CV** está em presença de barreiras **ES** [25], pode-se observar a formação de superfícies com comprimentos característicos (em forma de morros), em um crescimento epitaxial. As barreiras **ES** podem ser implementadas no modelo **CV** da seguinte forma: para o caso de onde a altura do degrau atômico é tal que $\Delta h = \pm 1$, a barreira de **ES** é implementada de forma usual [25], ou seja, a energia da barreira E_b está presente na descida, mas não na subida do degrau atômico. Para o caso onde a altura do degrau atômico é $|\Delta h| \geq 2$, o problema de caminhada aleatória apresentado na referência [14] será considerado, com a probabilidade de cruzar o degrau atômico, $P_{cros} = \exp(-E_b/k_B T)$ [14].

Formulação do problema

Nesta seção, se fará a descrição da metodologia implementada neste trabalho para medir a rugosidade local $DF A_N$, baseada na análise de flutuações destenciadas **DFA**, para uma condição inicial com forma piramidal. Como será mostrado, a metodologia usual para o cálculo da rugosidade local, w , considerando o referencial do substrato, não descreve as flutuações em pequenas escalas da estrutura com forma piramidal, quando é simulado o recozimento. Ademais, descrevem-se os parâmetros usados na simulação computacional com o modelo **CV** sem deposição.

Metodologia DFA para calcular a rugosidade local $DF A_N$

Uma alternativa usada para calcular a rugosidade local, para a situação de interesse deste trabalho, se baseia no método **DFA**, onde se consideram as flutuações em torno da reta que melhor ajusta o perfil dentro de uma janela de tamanho r ; com esta metodologia, a rugosidade é definida como:

$$DF A_1(r) = \left\langle \left[\left((h_i - (ax_i + b)) \right)^2 \right]^{1/2} \right\rangle, \quad (3.53)$$

onde a e b são os coeficientes da reta que melhor se ajusta ao perfil dentro de uma janela de tamanho r e são determinados usando método dos mínimos quadrados. O método $DF A_1$ leva a melhores resultados de expoentes de rugosidade local (efetivos), ou seja, mais próximos do esperado para a correspondente classe de universalidade [53, 54]. A rugosidade local $w(r)$ é calculada usando a relação 3.31, onde o comprimento da janela varia para tamanhos tais que $r \ll L$ até $r \sim L$, em que L é o tamanho lateral do sistema. A forma de calcular \bar{h} considerando-se $w(r)$ (ver equação 3.31), no caso discreto, é dada pela relação

$$\bar{h} = \frac{1}{r} \sum_{i=1} h_i. \quad (3.54)$$

Para a metodologia proposta, muda-se \bar{h} por $\bar{y} = ax_i + b$

A partir da figura 3.11, observa-se que

$$a = \tan(\theta) \Rightarrow \theta = \arctan(a), \quad (3.55)$$

onde θ é o ângulo formado entre \bar{y} e a horizontal. Conhecendo θ , encontra-se o comprimento de h_i até a reta que melhor ajusta (\bar{y}) o perfil dentro da janela, de forma que a relação para a rugosidade local é:

$$DFA_N(r) = \left\langle \left[\left((h_i - \bar{y}) \cos(\theta) \right)^2 \right]^{1/2} \right\rangle. \quad (3.56)$$

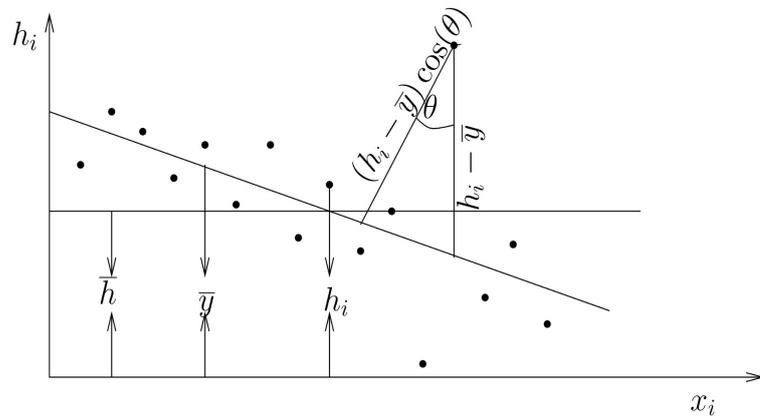


Figura 3.11: Figura que ilustra a diferença entre a forma usual de calcular \bar{h} e \bar{y} .

No apêndice A se apresentam as medidas de rugosidade local w , DFA_1 e DFA_N , usando-se o modelo de Wolf-Villain (**WV**) [55], onde-se faz a diferença destas medidas e se conclui que DFA_N é uma metodologia interessante para calcular os expoentes de rugosidade efetivos, quando a morfologia do filme tem estrutura de morros.

Parâmetros para a simulação computacional em pontas

Para a simulação computacional da ponta, considera-se uma pirâmide, truncada, de base quadrada e discretizada, seguindo a condição de que a inclinação local seja igual um. A condição $\alpha = \pi/4$ garante que o comprimento da base seja $L = 2h$, onde h é a altura da pirâmide (ver figura 3.12).

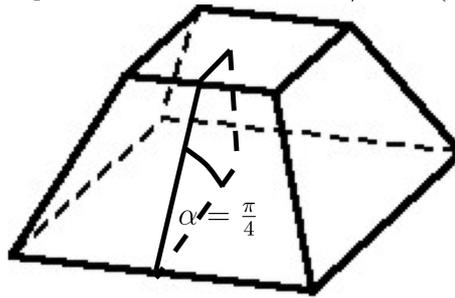


Figura 3.12: Figura ilustrativa representado a geometria usada para construir a condição inicial do problema de recozimento. Para simulações deste trabalho considerou-se $\alpha = \pi/4$.

A ponta é submetida a um processo de enrugamento no topo usando o modelo de deposição **RSOS**, com $M = 1$ (Ver seção 3.6), garantindo que o enrugamento seja limitado ao ápice. Este modelo corresponde à condição inicial para o recozimento, utilizando o modelo **CV** conservativo, com e sem barreira **ES**.

CAPÍTULO 4

Resultados

Neste capítulo, serão apresentados, primeiramente, os resultados das simulações computacionais com os modelos de deposição a saber: **Etching**, **RSOS** e **CV**, que são utilizados para validar a medida de rugosidade $DF A_N$. Apresentam-se, ademais, os resultados do processo de recozimento para a condição inicial descrita na subseção 3.8.2, usando o modelo **CV** conservativo com e sem a presença de barreiras de **ES**.

Comparação de w e $DF A_N$ usando os modelos de **Etching**, **RSOS** e **CV** com deposição

As simulações computacionais são feitas assumindo, primeiramente, uma condição inicial plana, com tamanho lateral $L = 1024$, para $2 + 1$ dimensões, e tempo máximo de simulação $t = 2 \cdot 10^3$ monocamadas, para os modelos de deposição de **Etching** e **RSOS** (resultados para 10 realizações independentes). No caso do modelo **CV** com deposição, o tamanho lateral foi considerado $L = 512$, com os parâmetros $R = 52.15$ ($E_s = 0.90eV$), $\epsilon = 0.0055$ ($E_v = 0.11eV$), $T = 442K$ sem barreira ES , para um tempo máximo de $t = 10^4$ monocamadas.

As figuras 4.1 e 4.2, mostram as rugosidades locais w e $DF A_N$, após realizar as simulações computacionais utilizando os modelos de deposição **Etching** e **RSOS**, respectivamente. Os resultados obtidos para o expoentes de rugosidade local, usando-se a medida w , com o modelo de **Etching**, foi de 0.31 ± 0.04 , para $0.84 \leq \log_{10}(r) \leq 2.39$. No modelo **RSOS**, o valor do expoente de rugosidade local encontrado foi de 0.34 ± 0.03 , no intervalo $0.95 \leq \log_{10}(r) \leq 1.78$. Os expoentes são consistentes com os encontrados na literatura, considerando-se o efeito de tempo finito [46, 56]. Com a medida $DF A_N$, o expoente de rugosidade local para o modelo de **Etching**, foi encontrado 0.35 ± 0.03 (ver figura 4.1), no intervalo de $1.20 \leq \log_{10}(r) \leq 2.58$. É possível observar que estes últimos resultados, apresentados com a medida $DF A_N$ são mais próximos daqueles expoentes de rugosidade esperados, considerando a classe de universalidade esperada para estes modelos. Este mesmo efeito ocorre para o modelo **RSOS**, onde o expoente de rugosidade local encontrado foi de 0.37 ± 0.05 (ver figura 4.2), considerando o intervalo de escala para

o ajuste linear $1.48 \leq \log_{10}(r) \leq 2.23$.

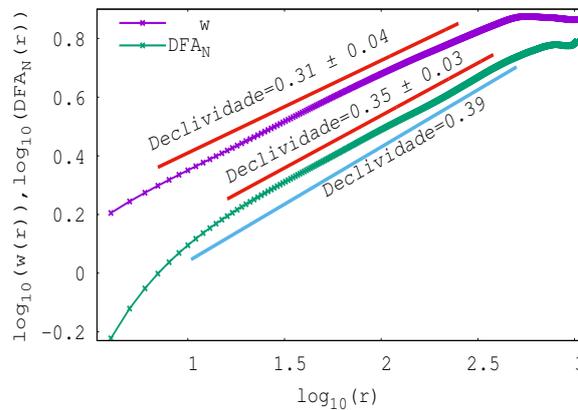


Figura 4.1: Comportamento das rugosidades locais w e DFA_N , como função de r , para $t = 2 \cdot 10^3$ monocamadas, no modelo de **Etching**.

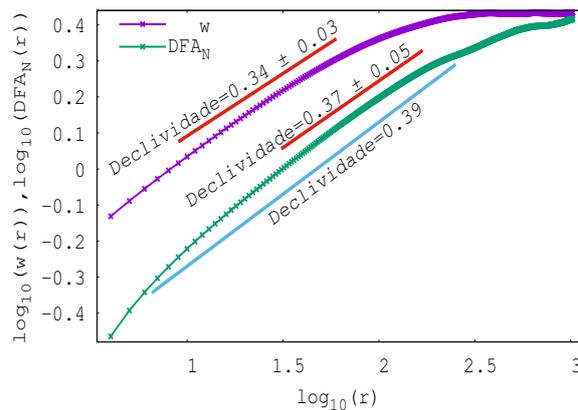


Figura 4.2: Comportamento das rugosidades locais w e DFA_N , como função de r , para $t = 2 \cdot 10^3$ monocamadas, no modelo de **RSOS**.

Para o modelo **CV** com deposição, os resultados das medidas w e DFA_N são apresentados nas figuras 4.3 e 4.4 respectivamente. Novamente, encontra-se que o expoente de rugosidade local, obtido da medida de DFA_N , é mais próximo ao valor esperado para a classe de universalidade deste modelo. Além disso, esta metodologia também consegue detectar a escala anômala aparente em tempos relativamente mais curtos (ver figura 4.4). É importante destacar que para a estimativa do expoente de rugosidade local, necessita-se de um valor maior na escala de r para garantir a condição em que $DFA_N \gg 1$. Particularmente no modelo **CV**, as simulações com valores baixos de temperatura são exigidos na simulação.

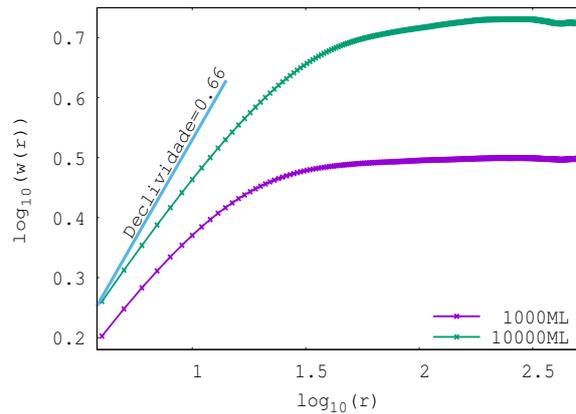


Figura 4.3: Comportamento de w como função de r , para diferentes tempos, usando o modelo CV com deposição.

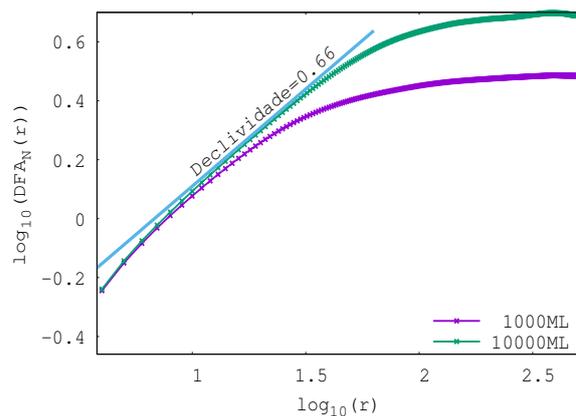


Figura 4.4: Comportamento de DFA_N como função de r , para diferentes tempos, usando o modelo CV com deposição.

Comparação de w e DFA_N para diferentes geometrias

A figura 4.5 apresenta três diferentes superfícies que têm uma base quadrada de tamanho lateral L . A pirâmide tem um tamanho lateral de $L = 257$ e uma altura de $H = 126$. Para o cone e a semiesfera, o tamanho lateral foi considerado $L = 257$ e a altura de $H = 180$. Nestas superfícies, é possível medir w e DFA_N , cujos resultados são apresentados nas figuras 4.6 e 4.7 respectivamente.

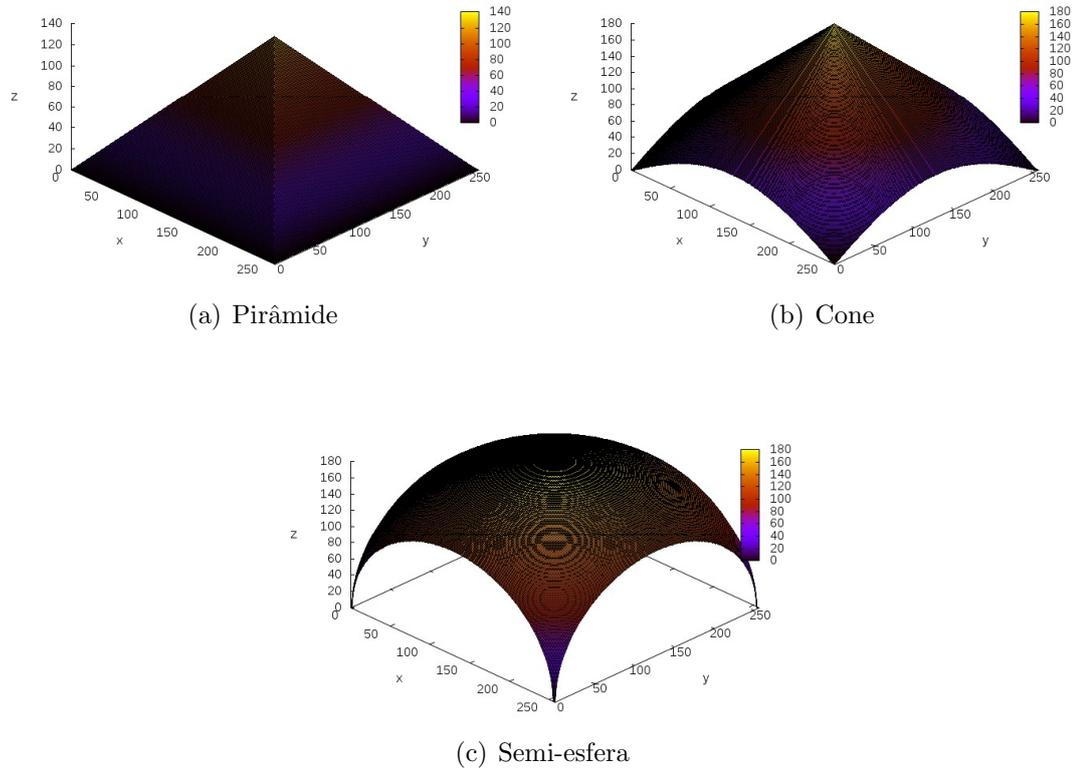


Figura 4.5: Superfícies com diferentes geometrias.

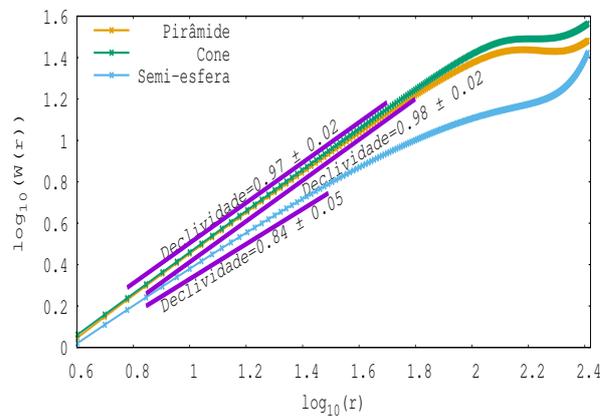


Figura 4.6: Comparação da rugosidade local w para as diferentes geometrias.

Os valores na declividade calculados com w (em função de r) (ver figura 4.6) indicam uma tendência para um valor de magnitude 1. Os resultados são consistentes com os apresentados no trabalho de *Oliveira et al* [57], para superfícies com grãos que apresentam as medidas com geometrias similares. Os resultados para a semiesfera, mostram uma

declividade menor em comparação com as superfícies em forma de cone e de pirâmide. Na figura 4.7, apresenta-se o comportamento de DFA_N em função de r , onde podemos perceber que existem diferenças importantes nos resultados, em comparação com w . Para comprimentos de escala maiores, os valores das declividades são maiores que a unidade, exibindo-se, portanto, um comportamento não trivial devido essencialmente à geometria usada, já que a reta que melhor se ajusta ao perfil dentro de uma janela é tal que verifica-se importantes flutuações.

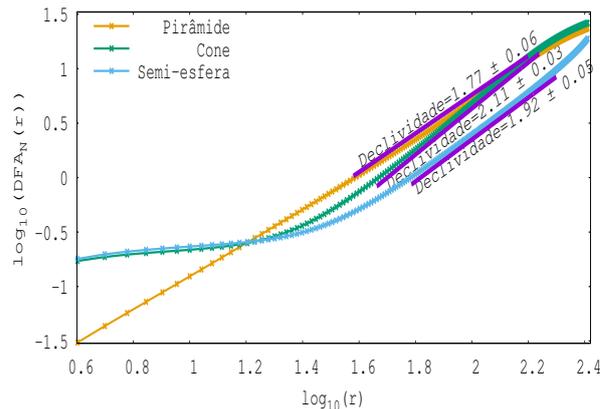


Figura 4.7: Comparação da rugosidade local DFA_N para as diferentes geometrias.

Simulação do recozimento em uma ponta utilizando o modelo CV conservativo

A simulação é realizada para uma condição inicial na forma de pirâmide de base quadrada (com altura $h = L/2$) com tamanho lateral $L = 257$. Primeiramente, se faz uma deposição, (durante um tempo de $2ML$), no ápice da pirâmide, usando o modelo **RSOS**, com $M = 1$, sem condições periódicas, o qual garante que fique rugosa na parte superior e suave nas faces laterais simulando uma ponta com ruído no ápice. A imagem da pirâmide, após aplicar o modelo **RSOS**, em 200 monocamadas ($h \approx 86$), é ilustrada na figura 4.8a, e perfis correspondentes são representados na figura 4.8b. A superfície da figura 4.8a é a condição inicial ($t = 0$) que se usa para o processo de recozimento com o modelo **CV** sem deposição. Os parâmetros fixados para o recozimento são: $E_s = 1.8eV$, $E_N = 0.1eV$, $\nu_0 = 10^{12}s^{-1}$ e $T = 1400K$. As figuras 4.8-4.12 ilustram o processo de recozimento da ponta até sua destruição (aqui entende-se por destruição a situação em que a morfologia que resulta da dinâmica superficial converge para aquela onde a condição inicial é plana). A unidade de tempo considerada é $\frac{L^2}{D_0}$, onde notaremos como $1u.t. = \frac{L^2}{D_0}$, com D_0 sendo a taxa de difusão definida na equação 3.50.

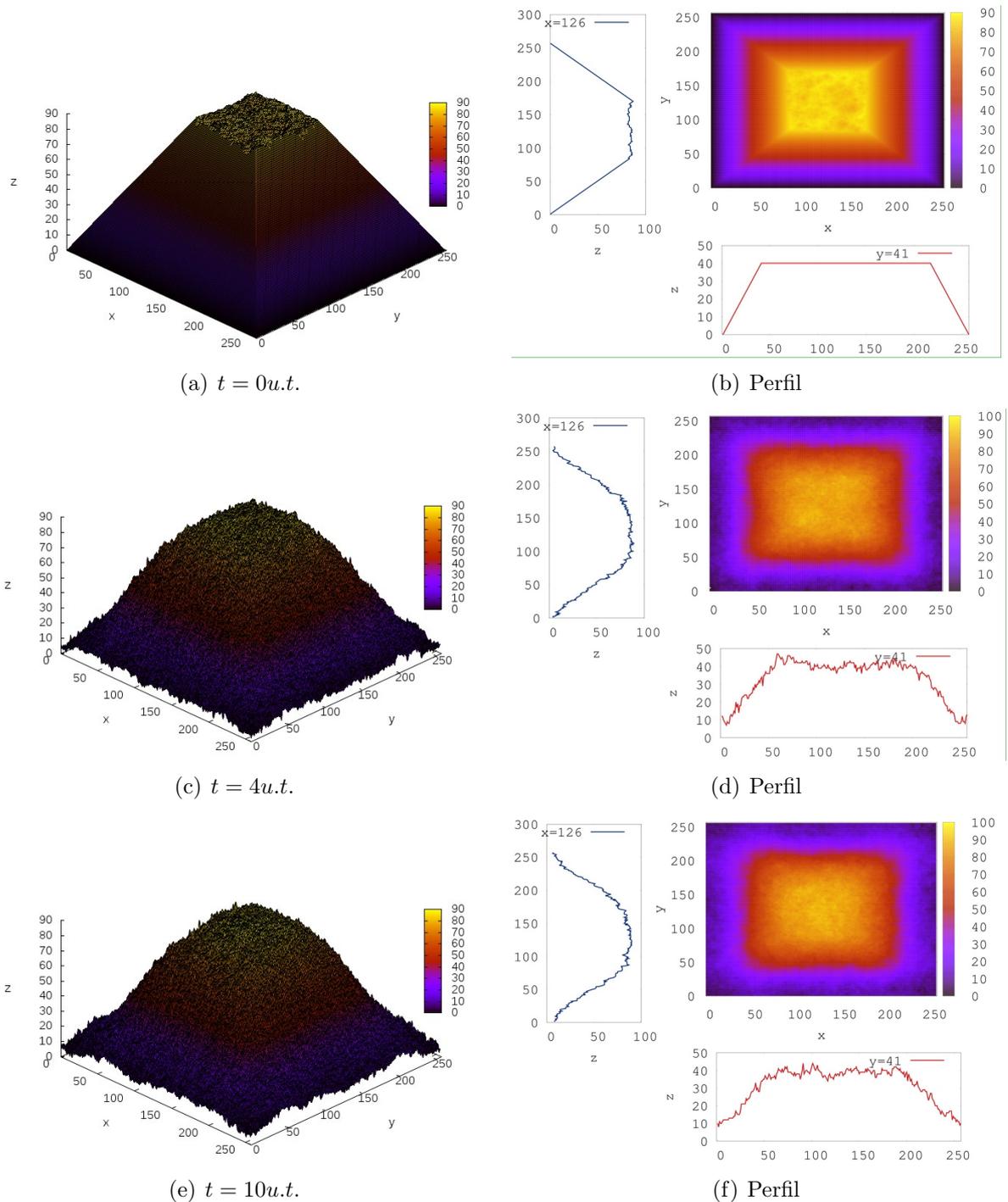


Figura 4.8: a-f) Figura que ilustra a evolução temporal do processo de recozimento em uma ponta com forma de pirâmide (rugosa no ápice) para o tempo $0u.t. \leq t \leq 10u.t.$.

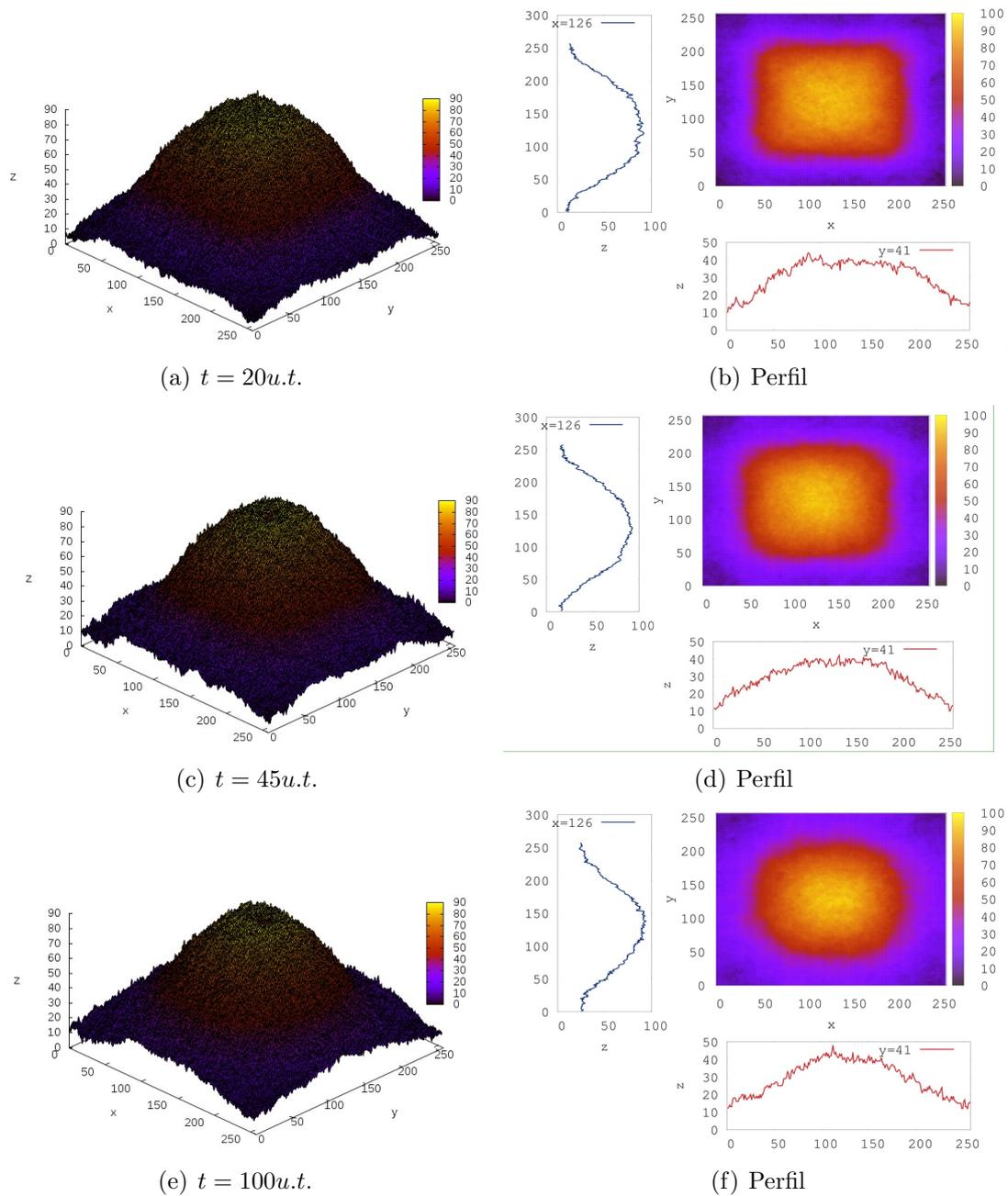


Figura 4.9: a-f) Figura que ilustra a evolução temporal do processo de recozimento em uma ponta com forma de pirâmide para o tempo $20u.t. \leq t \leq 100u.t.$.

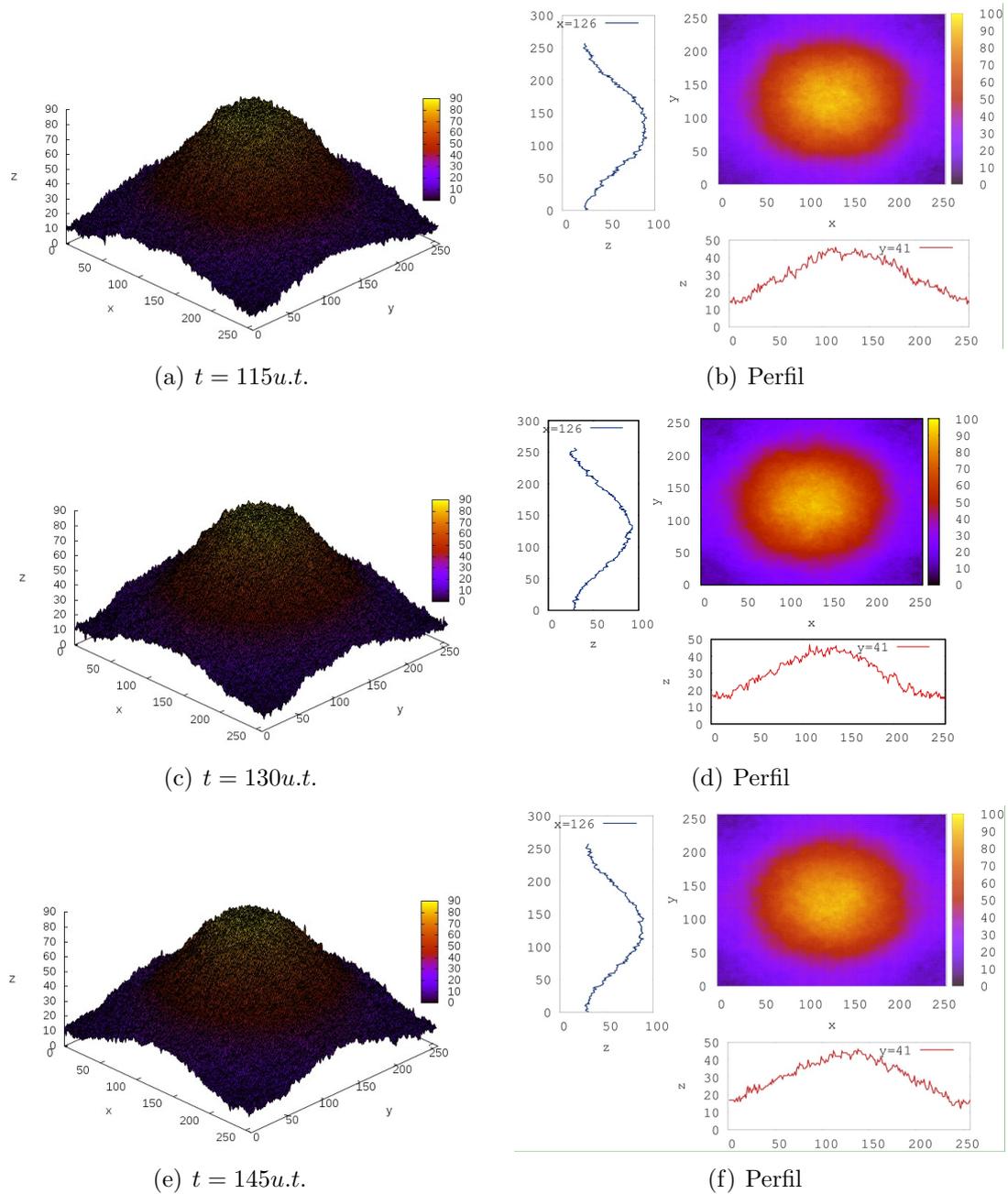


Figura 4.10: a-f) Figura que ilustra a evolução temporal do processo de recozimento em uma ponta com forma de pirâmide para o tempo $115u.t. \leq t \leq 145u.t.$.

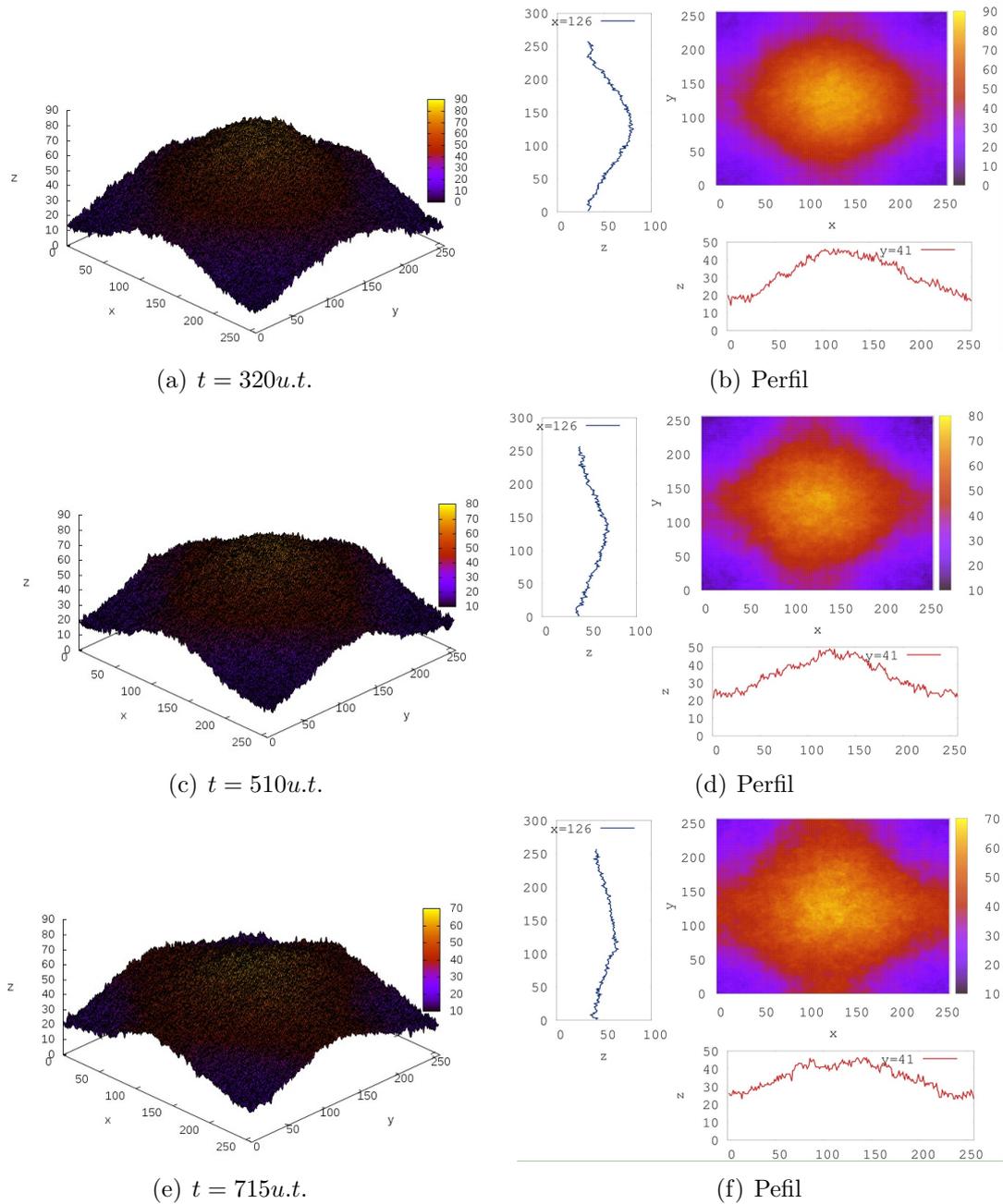


Figura 4.11: a-f) Figura que ilustra a evolução temporal do processo de recozimento em uma ponta com forma de pirâmide para o tempo $320u.t. \leq t \leq 715u.t.$.

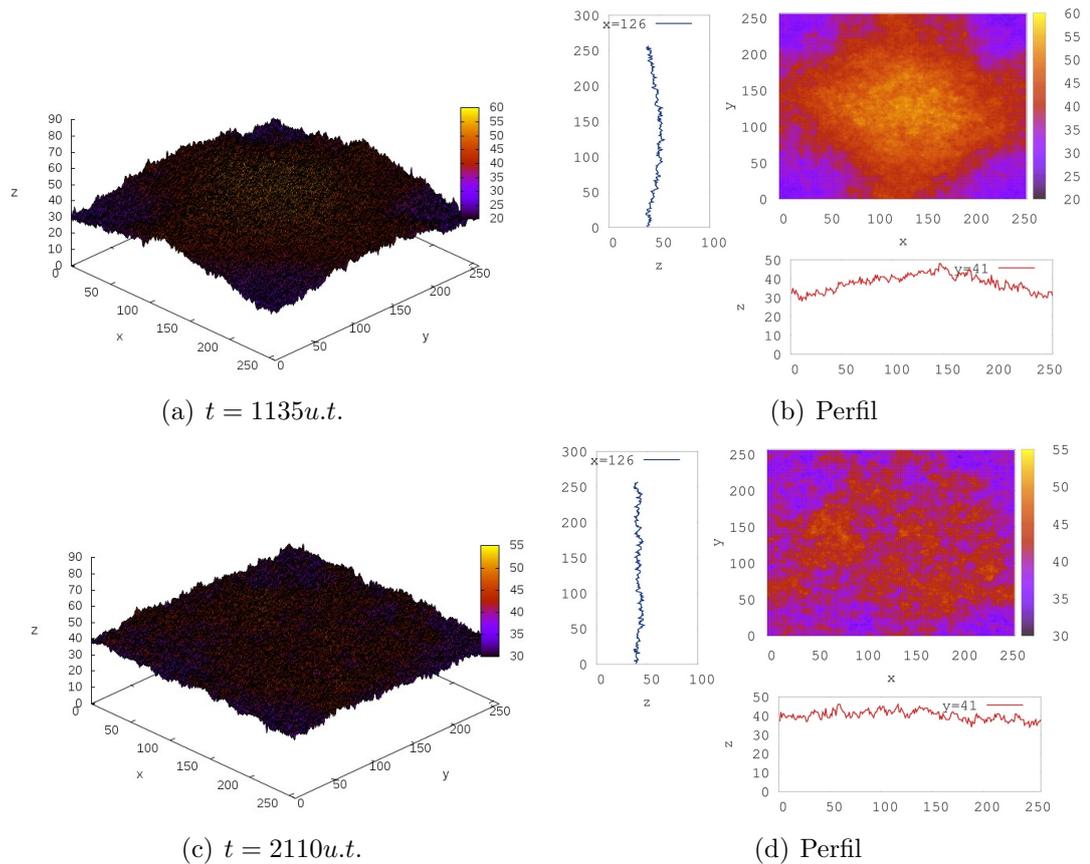


Figura 4.12: a-f) Figura que ilustra a evolução temporal do processo de recozimento em uma ponta com forma piramidal, para o tempo $1135u.t. \leq t \leq 2110u.t.$.

Um importante resultado obtido pela análise das morfologias apresentadas nas figuras 4.8-4.10, corresponde à existência de um tempo característico (t_c), em que a forma de ponta é preservada. Para os parâmetros usados na simulação $t_c \simeq 130u.t.$ (figura 4.13). Para $t > t_c$, a geometria da ponta evolui para uma forma arredondada. No caso das simulações, a forma arredondada obtém-se no intervalo de tempo de recozimento de aproximadamente $[100 - 320]u.t.$, como é ilustrado nas figuras 4.8-4.11. Esta mudança de pirâmide para a forma arredondada foi observada no trabalho experimental de *Samavati et. al* [58]. Neste último trabalho, aplica-se recozimento com diferentes temperaturas sobre um ponto quântico formado por uma liga de Germânio-Sílcio com forma de pirâmide. As temperaturas empregadas para o recozimento são de $573K$, $723K$ e $923K$. O efeito da temperatura no processo de recozimento se associa com uma mudança na morfologia da superfície do ponto quântico, como pode ser observado na figura 4.14 [58]. Para os resultados desta dissertação, observa-se que as flutuações em pequenas escalas são acompanhadas por rugosidades pequenas como será discutido ainda nesta seção. Finalmente, quando o tempo de recozimento é tal que $t \simeq 2210u.t.$, observa-se uma morfologia quase plana.

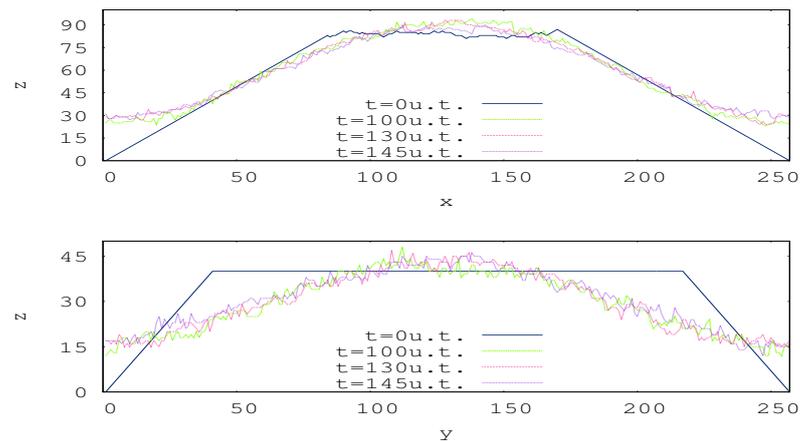


Figura 4.13: Figura que ilustra a existência do tempo característico t_c , para cortes laterais de $x = 126$ (imagem superior) e $y = 41$ (imagem inferior) respectivamente (ver figuras 4.8-4.10).

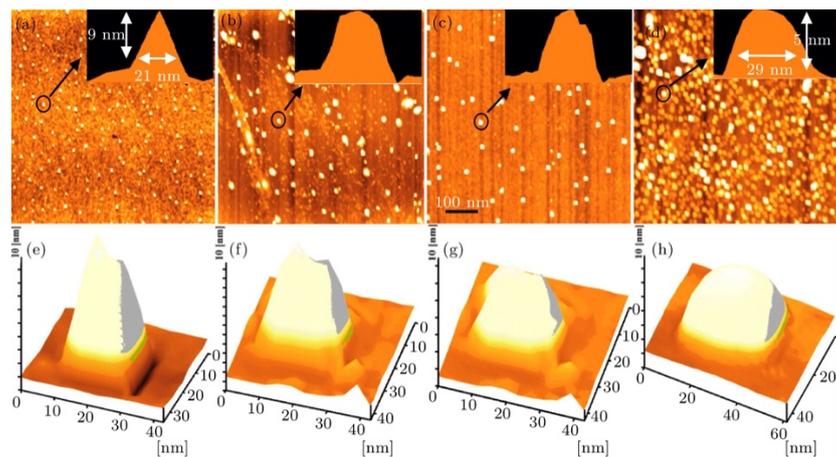


Figura 4.14: Imagens de **AFM**. a) Condição inicial sem recozimento; b) recozimento para $573K$; c) recozimento para $723K$; d) recozimento para $923K$; de e) a h) apresenta-se a forma do ponto quântico para estas temperaturas de recozimento.

Figura extraída da referência [58].

Ainda que a medida da rugosidade local w para esta problema aparente não descrever as flutuações na superfície da ponta, apresentamos os resultados para w e $DF A_N$. Nas figuras 4.17 e 4.18, apresentam-se as medidas das rugosidades locais w e $DF A_N$, respectivamente, para as superfícies apresentadas nas figuras 4.8-4.12. Ao comparar os resultados de w e $DF A_N$, observa-se nos resultados para $DF A_N$ que em escalas menores, consegue-se perceber o efeito do enrugamento que é o resultado da aplicação do modelo de deposição **RSOS** no ápice ($t = 0$), além das flutuações da superfície da ponta devido ao recozimento (para $t > 0$). Para confirmar que as flutuações na superfície da ponta, em pequenas

escalas, são capturadas com a medida de DFA_N , usou-se o modelo **Etching** ($\lambda < 0$), o qual foi aplicado sobre a condição inicial com forma piramidal (ver figura 4.15). Usando a medida para a rugosidade local DFA_N , encontra-se que o expoente de rugosidade local é próximo ao valor esperado para este modelo, em pequenas escalas, onde $DFA_N > 1$ (ver figura 4.16).

A figura 4.19 ilustra a evolução temporal da inclinação quadrática, calculada para dez realizações independentes.

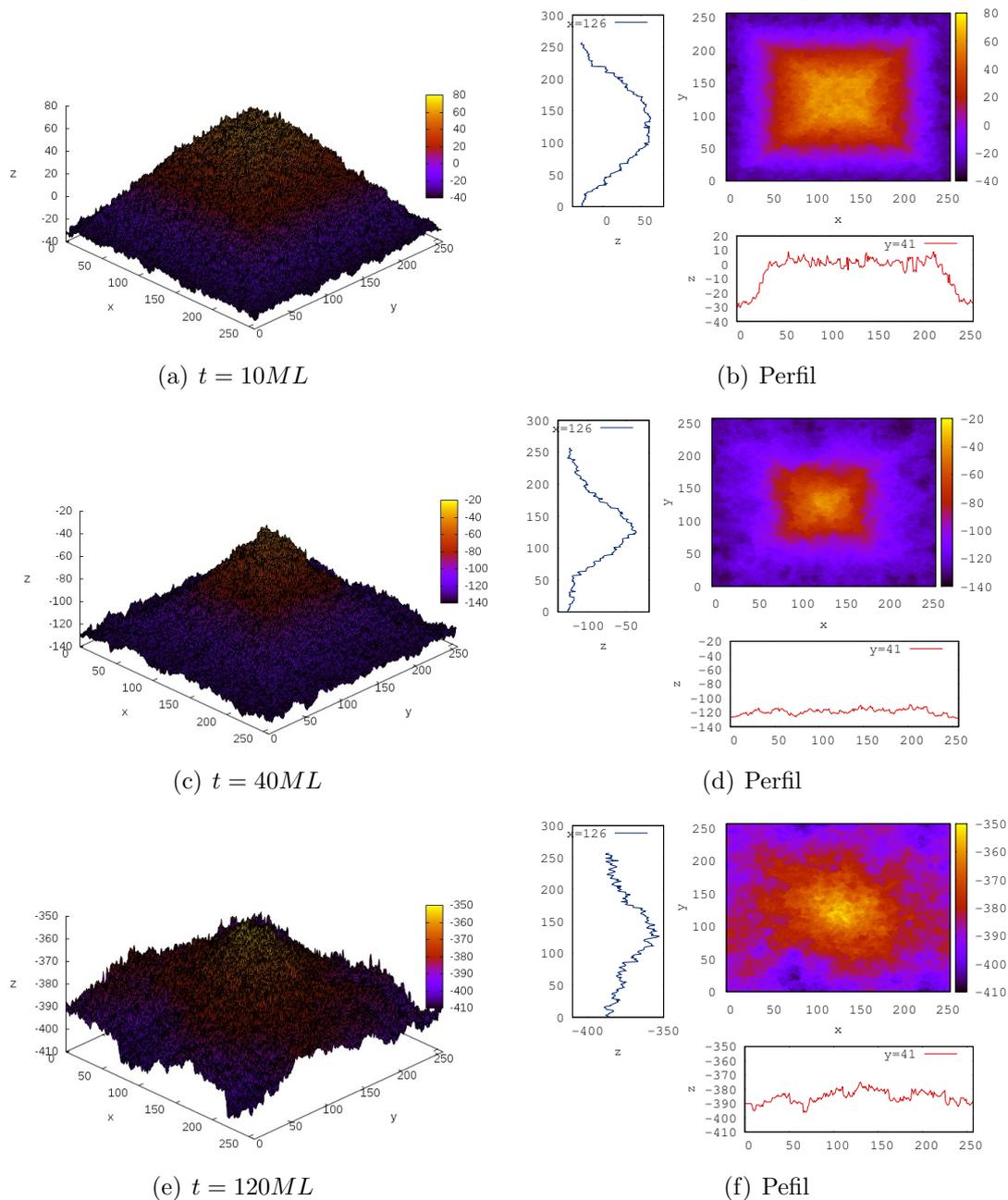


Figura 4.15: a-f) Ilustra a evolução temporal do processo de erosão da ponta com forma de pirâmide para o tempo $10ML \leq t \leq 120ML$.

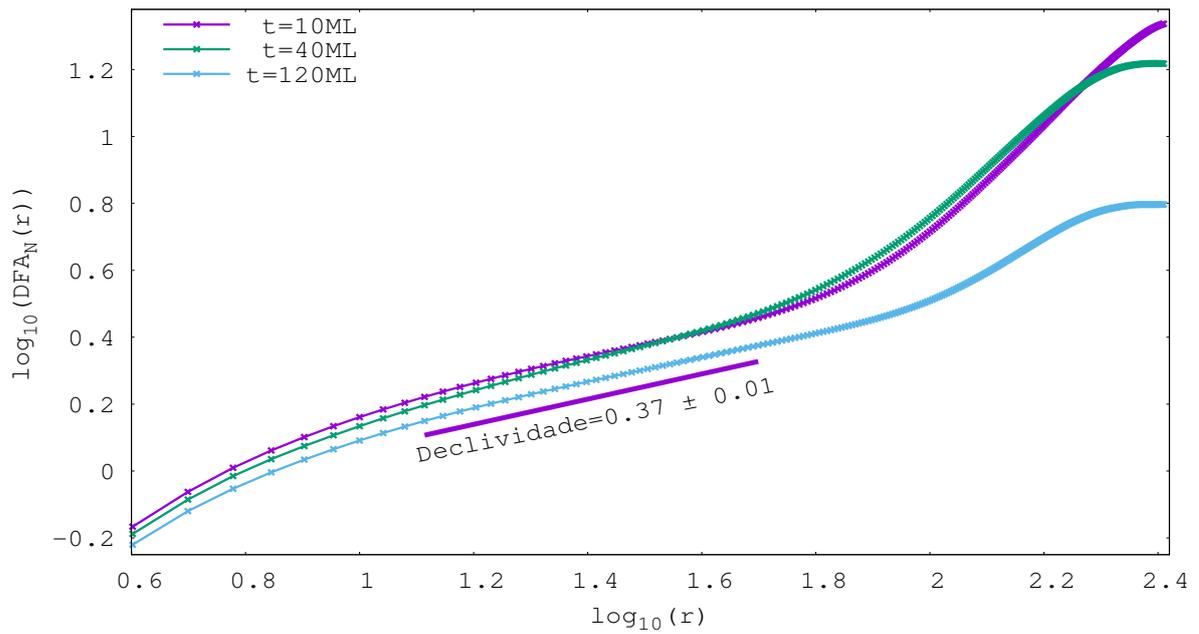


Figura 4.16: Comportamento de DFA_N para diferentes tempos, com o modelo de **Etching**.

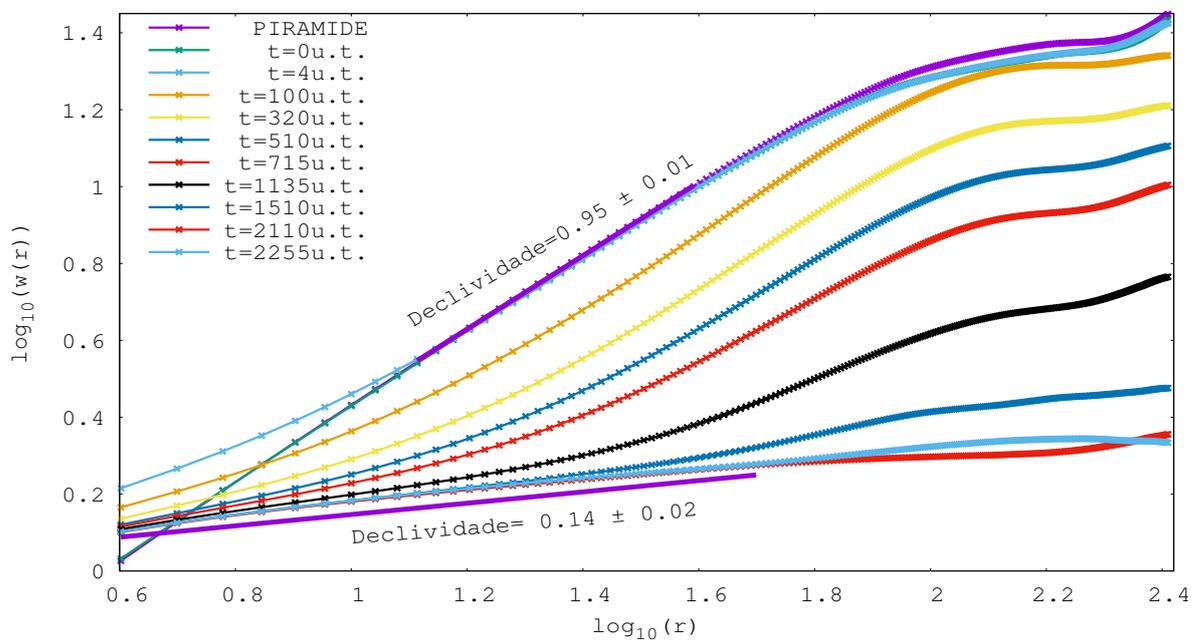


Figura 4.17: Comportamento de w para diferentes tempos, para o recozimento.

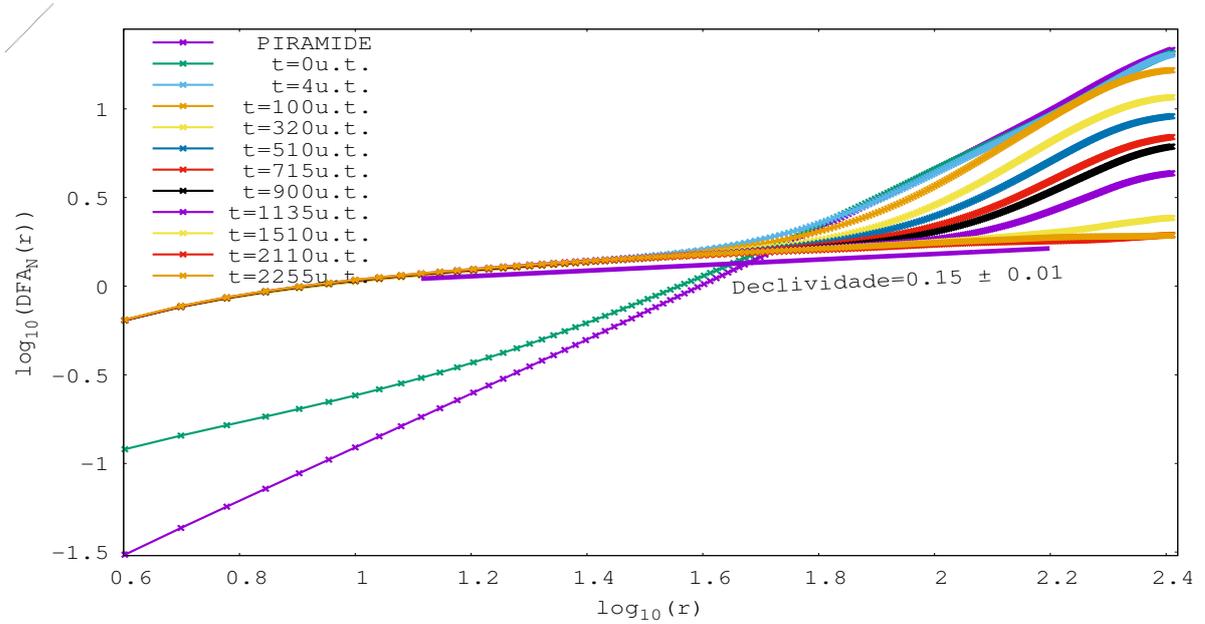


Figura 4.18: Comportamento de DFA_N para diferentes tempos, para o recozimento.

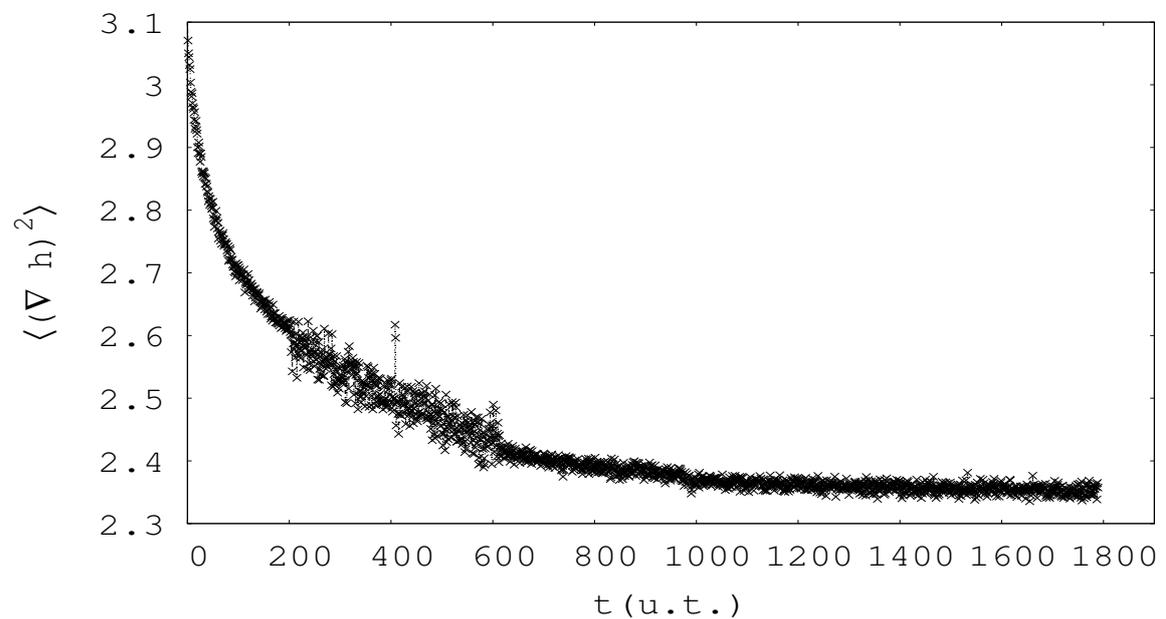


Figura 4.19: Mostra a evolução temporal da inclinação quadrática para a destruição da ponta usando o modelo **CV**.

Recozimento em pontas com o modelo CV em presença de barreiras ES

Os parâmetros usados para o recozimento, para a condição inicial em forma piramidal, são: $E_s = 1.69eV$, $E_N = 0.11eV$, um tempo máximo de simulação $t = 100u.t.$ e $T = 1430K$, com um tamanho lateral $L = 257$. A figura 4.20 mostra a ponta enrugada no ápice, após depositadas 170 monocamadas ($h \simeq 72$) com o modelo **RSOS**. Esta é a condição inicial usada para o processo de recozimento. As simulações computacionais deste último foram realizadas para os seguintes casos: (i) usando-se uma energia de barreira $E_b = 0eV$ (similar às simulações realizadas na seção anterior); (ii) $E_b = 3.10^{-5}eV$; (iii) $E_b = 5.10^{-5}eV$ e finalmente (iv) a situação $E_b = 5.10^{-4}eV$. Para os casos (i)-(iii), serão discutidos os resultados obtidos com as medidas da rugosidade local w e $DF A_N$.

Recozimento em presença de uma barreira ES nula

Na figura 4.21, apresenta-se processo o recozimento na ponta com forma piramidal. As comparações das medidas da rugosidade local w e $DF A_N$, são apresentadas nas figuras 4.22 e 4.23, onde se exibem resultados semelhantes aos discutidos na seção 4.3. Porém, é possível perceber que o tempo característico é claramente inferior, pois a condição inicial corresponde a um tronco de pirâmide cujo ápice apresenta maior superfície.

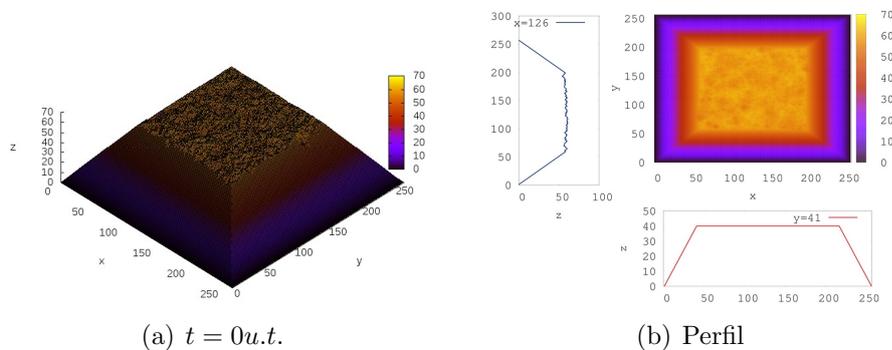


Figura 4.20: Processo de deposição para a construção da pirâmide enrugada no ápice utilizando o modelo **RSOS**.

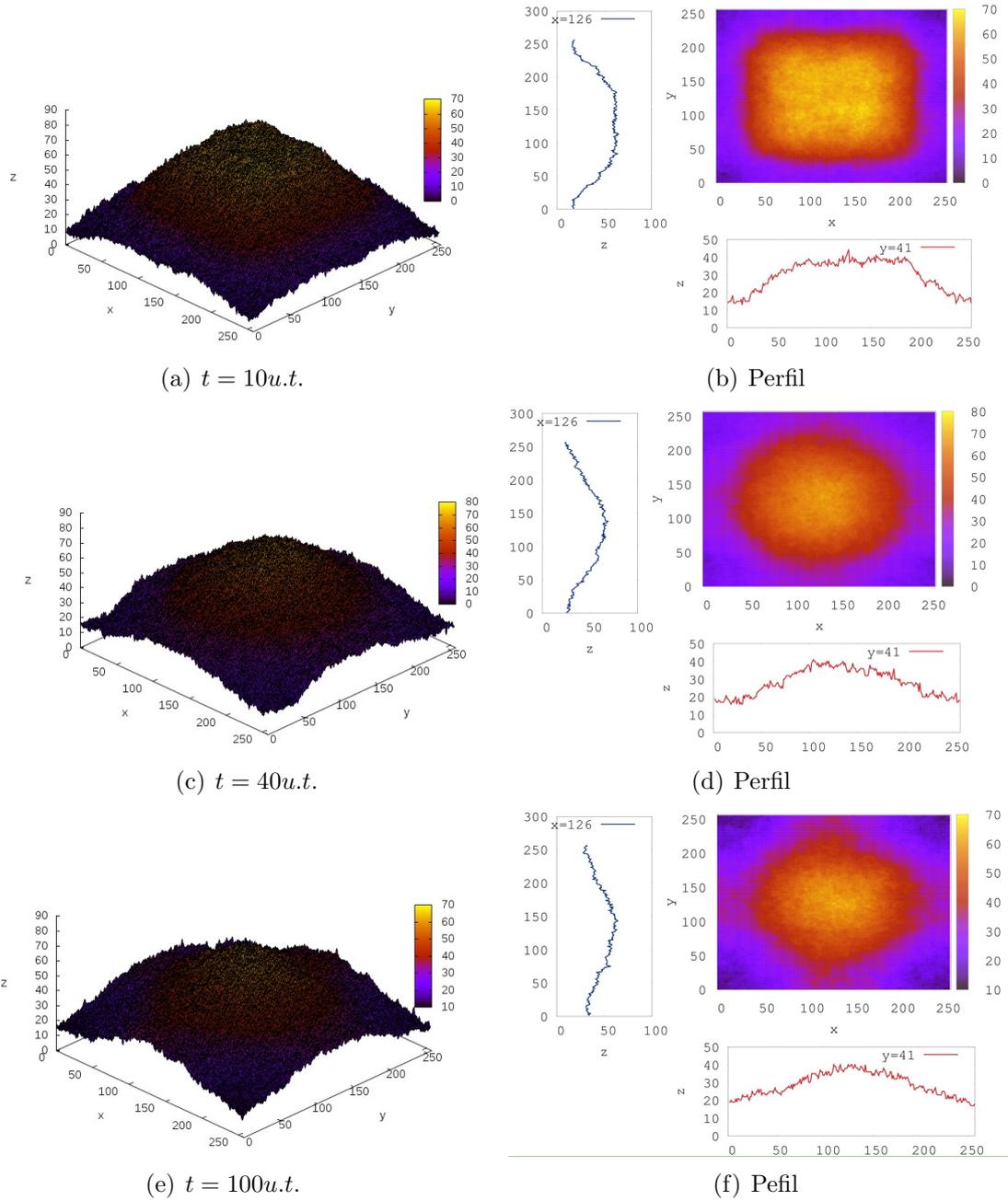


Figura 4.21: a-f) Figuras que ilustram a evolução temporal do processo de recozimento de uma ponta em forma de pirâmide para $0u.t. \leq t \leq 100u.t.$.

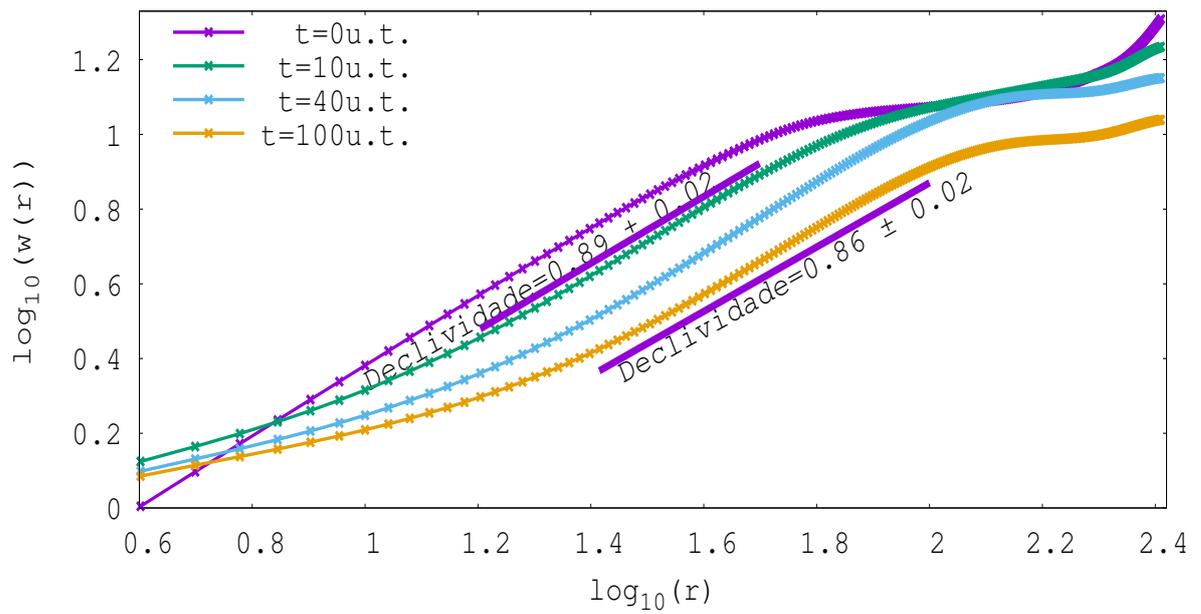


Figura 4.22: Rugosidade local utilizando a medida w para diferentes tempos com o modelo CV.

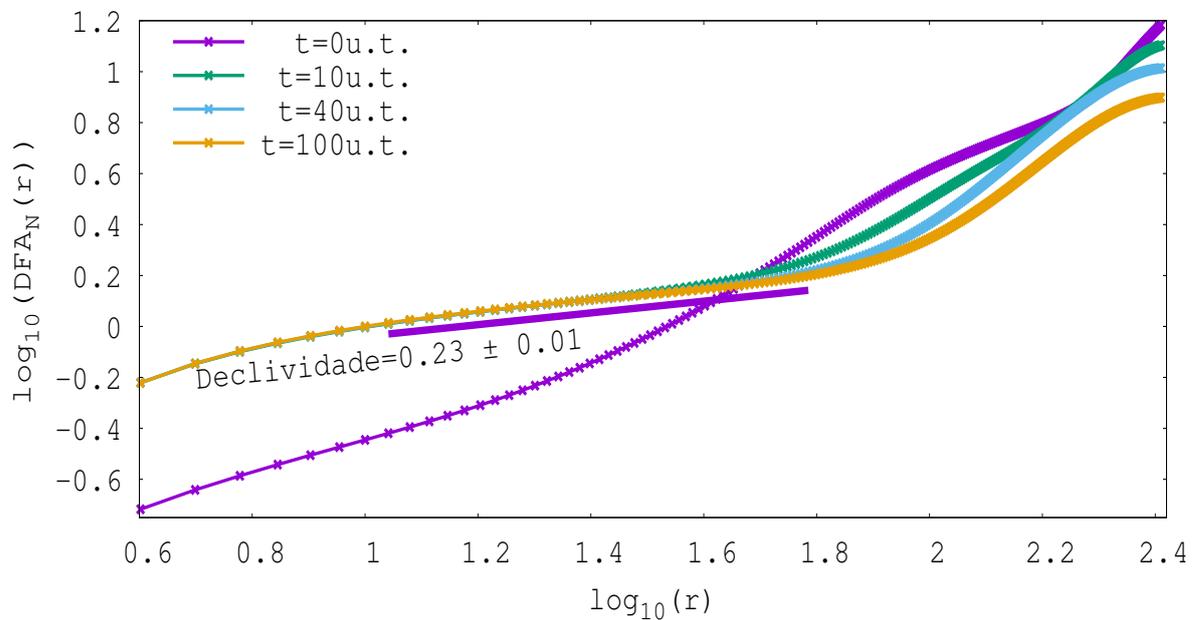


Figura 4.23: Rugosidade local utilizando a medida DFA_N para diferentes tempos com o modelo CV.

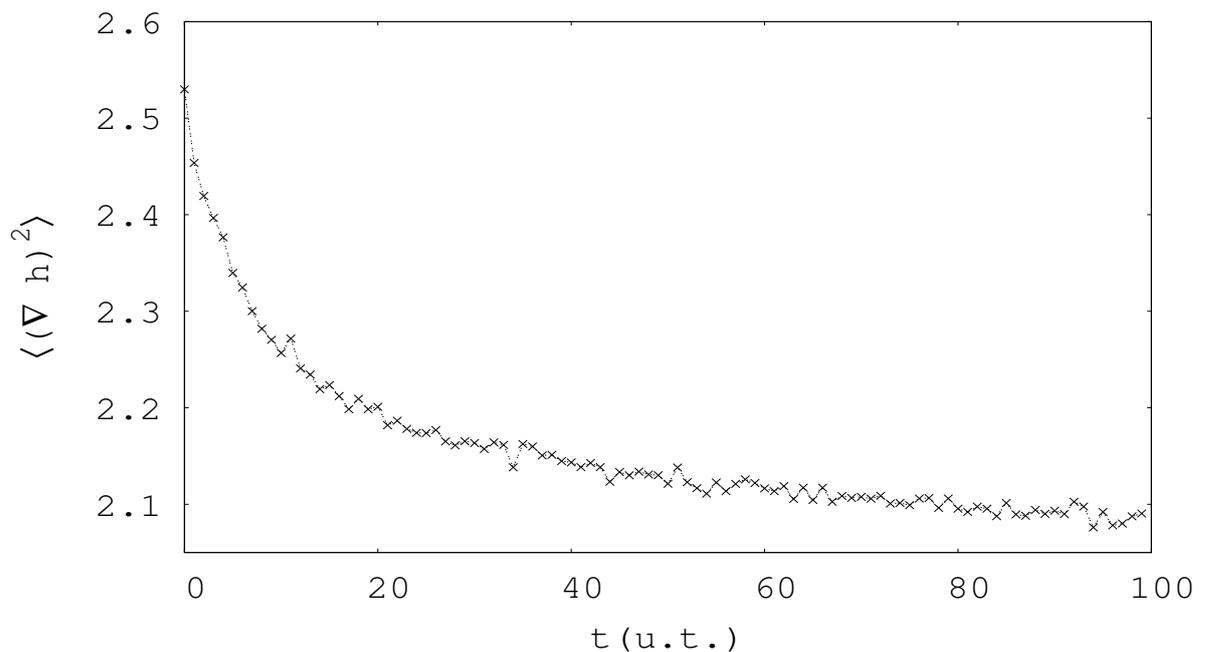


Figura 4.24: Figura que mostra a evolução temporal da inclinação quadrática usando o modelo **CV**.

Recozimento na ponta em presença de barreiras **ES** considerando

$$E_b = 3 \cdot 10^{-5} eV \text{ e } E_b = 5 \cdot 10^{-5} eV$$

As figuras 4.25 e 4.26 apresentam o recozimento em pontas com forma piramidal, na presença de barreiras de **ES**, considerando o problema de caminhada aleatória para $E_b = 3 \cdot 10^{-5} eV$ e $E_b = 5 \cdot 10^{-5} eV$, respectivamente. A inclusão deste efeito sugere que a forma de ponta aumenta, à medida que a energia E_b é aumentada. Estes resultados são apresentados nas figuras 4.27 e 4.28, para os tempos de $40u.t.$ e $100u.t.$ respectivamente. As figuras 4.29 e 4.32 apresentam rugosidade local w e as figuras 4.30 e 4.33 a rugosidade local DFA_N das pontas após do recozimento (ver figuras 4.25 e 4.26 respectivamente). Novamente observa-se que w tem uma declividade menor que a unidade, que é o tipicamente encontrado nestas estruturas. No entanto, DFA_N consegue mostrar as flutuações na ponta em pequenas escalas. Os valores de declividade nestas escalas, sugerem um aumento nas flutuações da superfície da ponta, que se deve à presença das barreiras **ES**. Como consequência, observa-se um aumento da altura da ponta, como é ilustrado nas figuras 4.25 e 4.26. Ademais, a inclinação quadrática decresce até um valor relativamente maior quando comparado com o caso sem barreira **ES** (ver figuras 4.31 e 4.34).

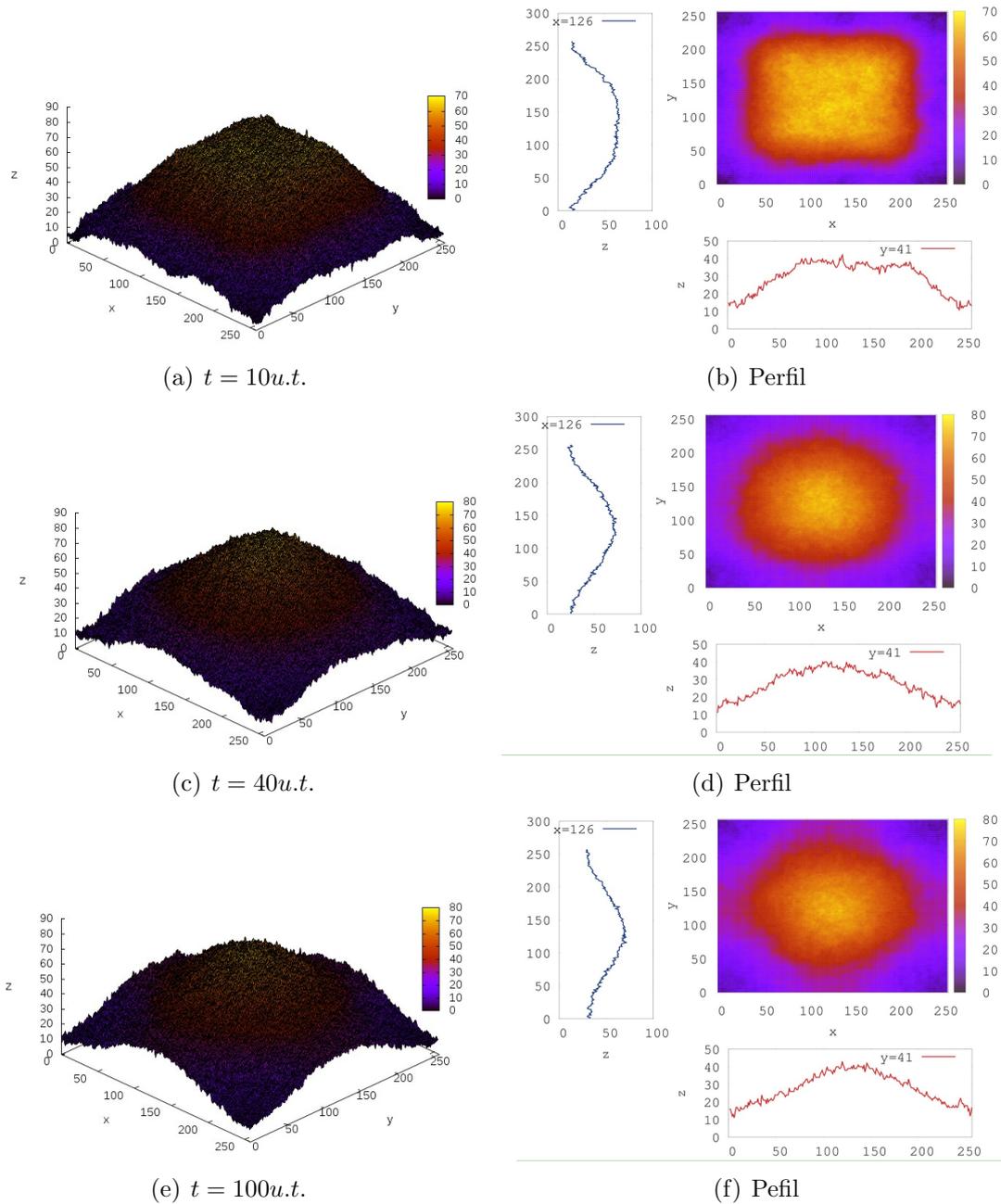


Figura 4.25: a-f) Figuras que ilustram a evolução do processo de recozimento de uma ponta em forma de pirâmide para diferentes tempos considerando a presença da barreira **ES** ($E_b = 3.10^{-5}eV$).

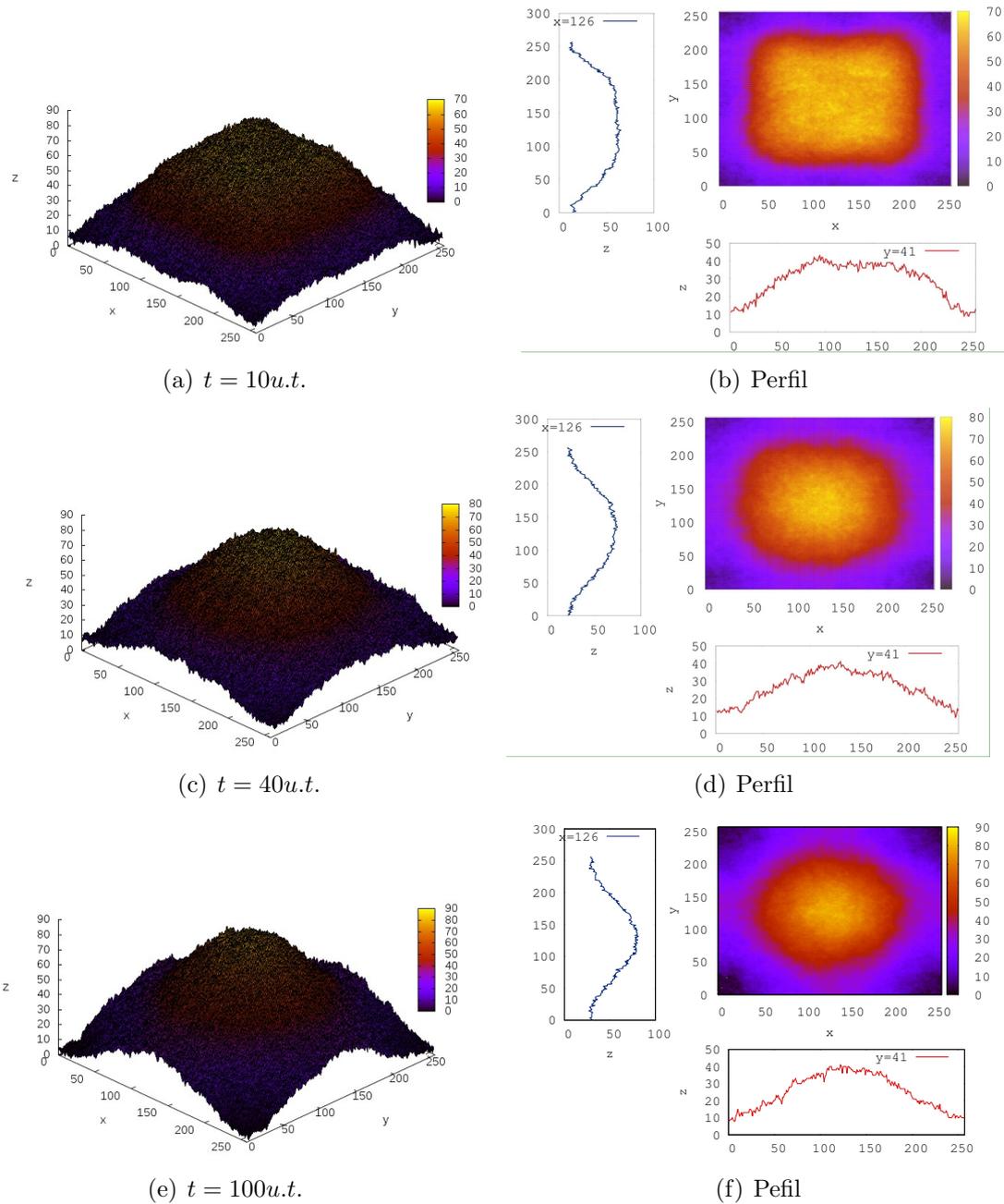


Figura 4.26: a-f) Figuras que lustram a evolução do processo de recozimento de uma ponta em forma de pirâmide para diferentes tempos considerando a presença da barreira **ES** ($E_b = 5.10^{-5}eV$).

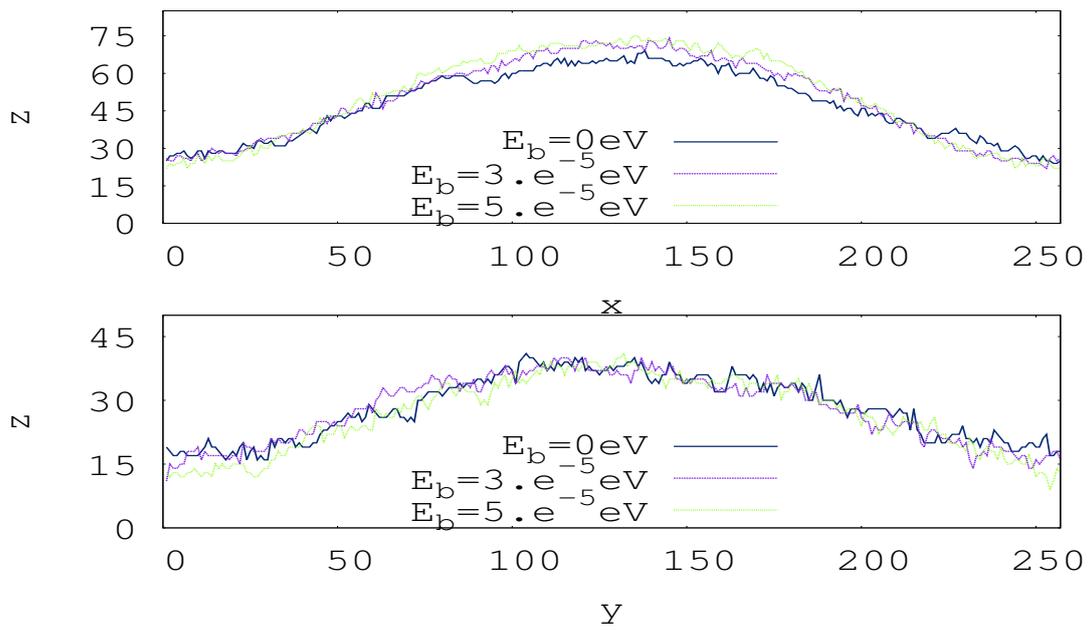


Figura 4.27: Comparação dos cortes laterais para $x = 126$ (imagem superior) e $y = 41$ (imagem inferior), com diferentes energias de barreiras de **ES** para $t = 10u.t.$.

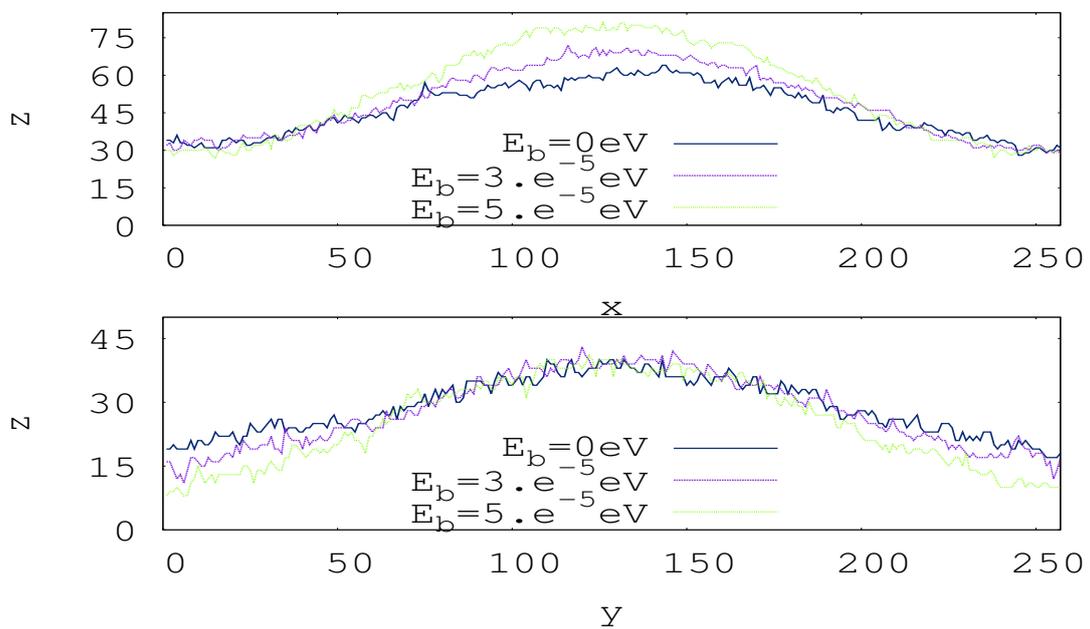


Figura 4.28: Comparação dos cortes laterais para $x = 126$ (imagem superior) e $x = 41$ (imagem inferior), com diferentes energias de barreiras de **ES** para $t = 40u.t.$.

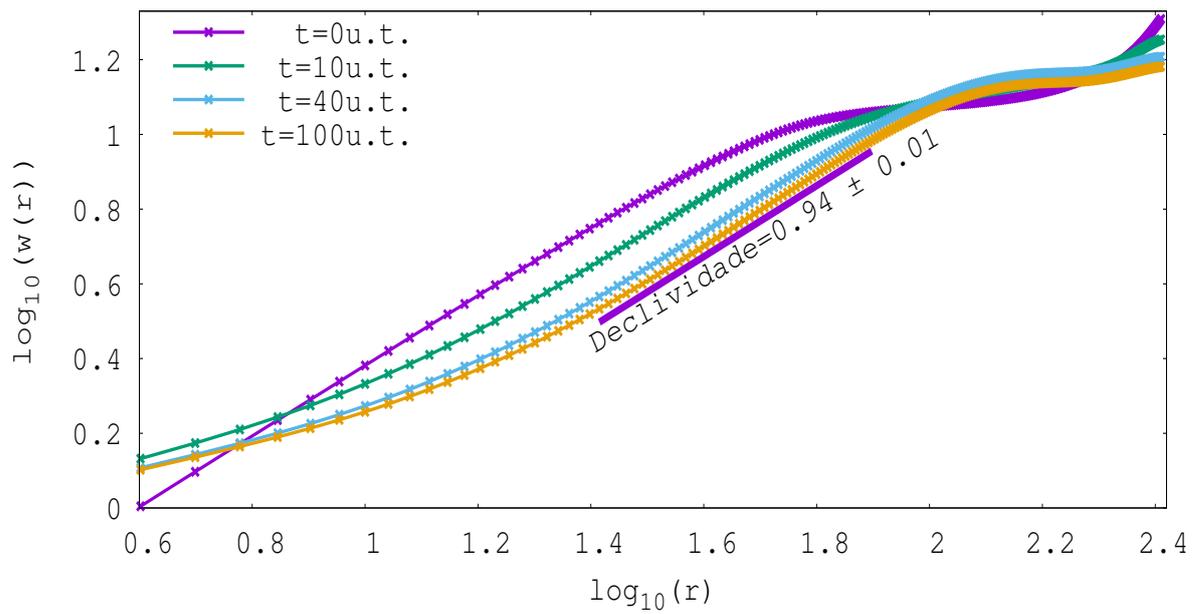


Figura 4.29: Rugosidade local, utilizando a medida w para diferentes tempos, incluindo uma barreira **ES** considerando ($E_b = 3.10^{-5} eV$).

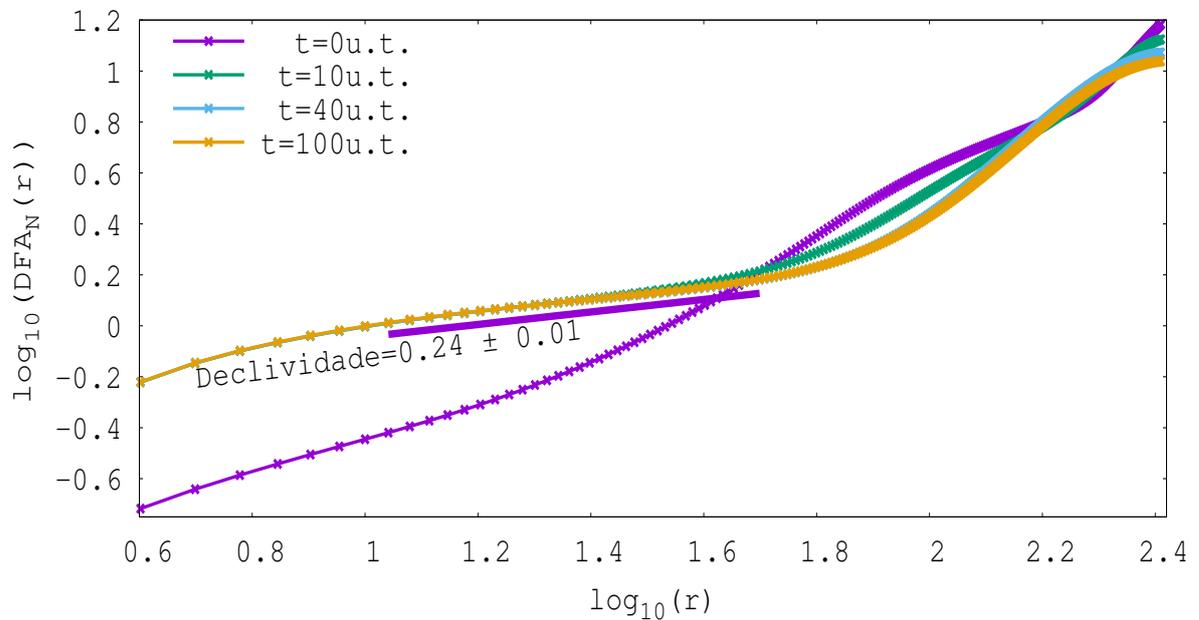


Figura 4.30: Rugosidade local, utilizando a medida DFA_N para diferentes tempos, incluindo uma barreira **ES** considerando ($E_b = 3.10^{-5} eV$).

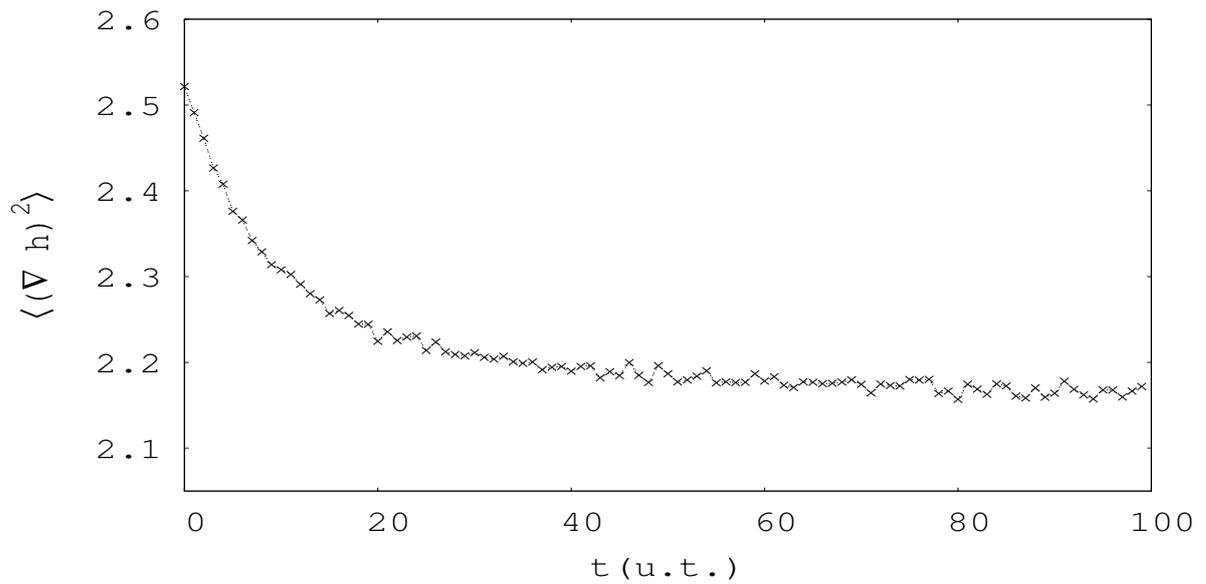


Figura 4.31: Mostra a evolução temporal da inclinação quadrática, usando uma barreira **ES** considerando ($E_b = 3.10^{-5} eV$).

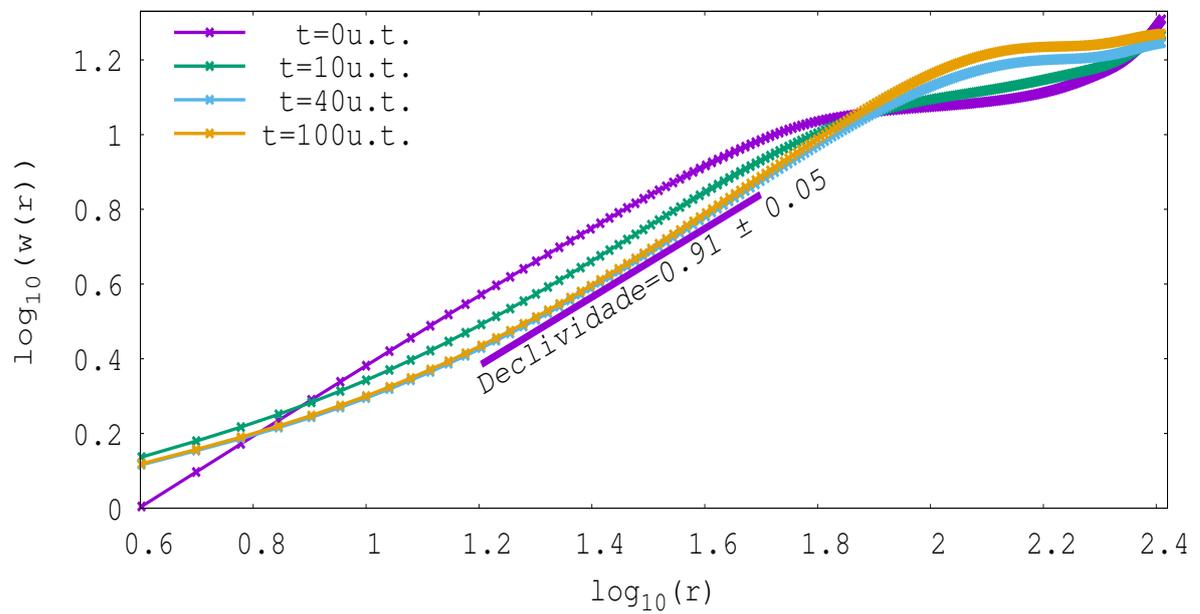


Figura 4.32: Rugosidade local, utilizando a medida w para diferentes tempos, na presença **ES** ($E_b = 5.10^{-5} eV$).

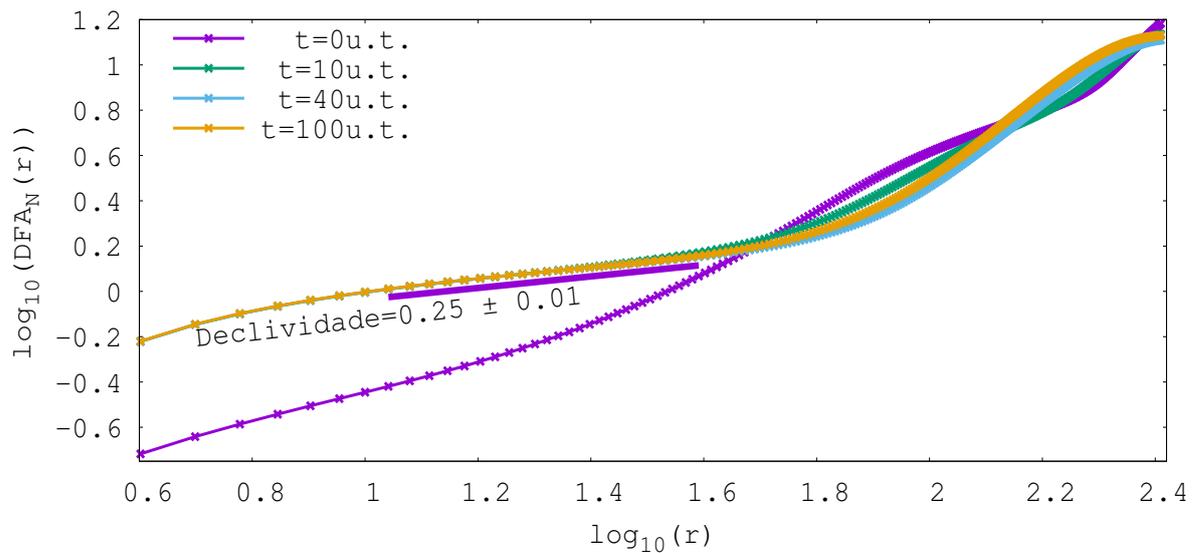


Figura 4.33: Rugosidade local, utilizando a medida DFA_N para diferentes tempos, na presença da barreira **ES** ($E_b = 5.10^{-5}eV$).

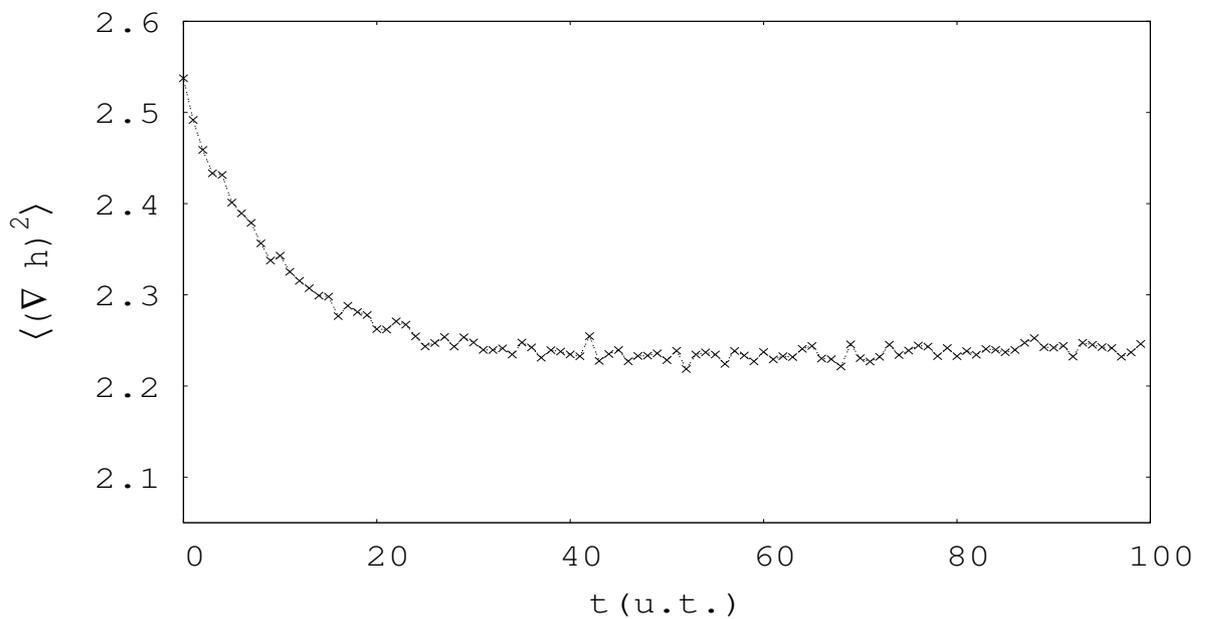


Figura 4.34: Figura que mostra a evolução temporal da inclinação quadrática, na presença da barreira **ES** ($E_b = 5.10^{-5}eV$).

As figuras 4.35 e 4.36, apresentam a comparação de DFA_N para $t = 10u.t.$ e $t = 100u.t.$, para diferentes valores de E_b . Nestas, observa-se que a presença da barreira **ES** durante

o processo de recozimento será tal que, quanto maior energia da barreira, maior será a rugosidade global medida com $DF A_N$. Se a energia da barreira aumenta consideravelmente, surgem efeitos como os apresentados nas figuras 4.37, onde a morfologia apresenta estruturas na forma de curral.

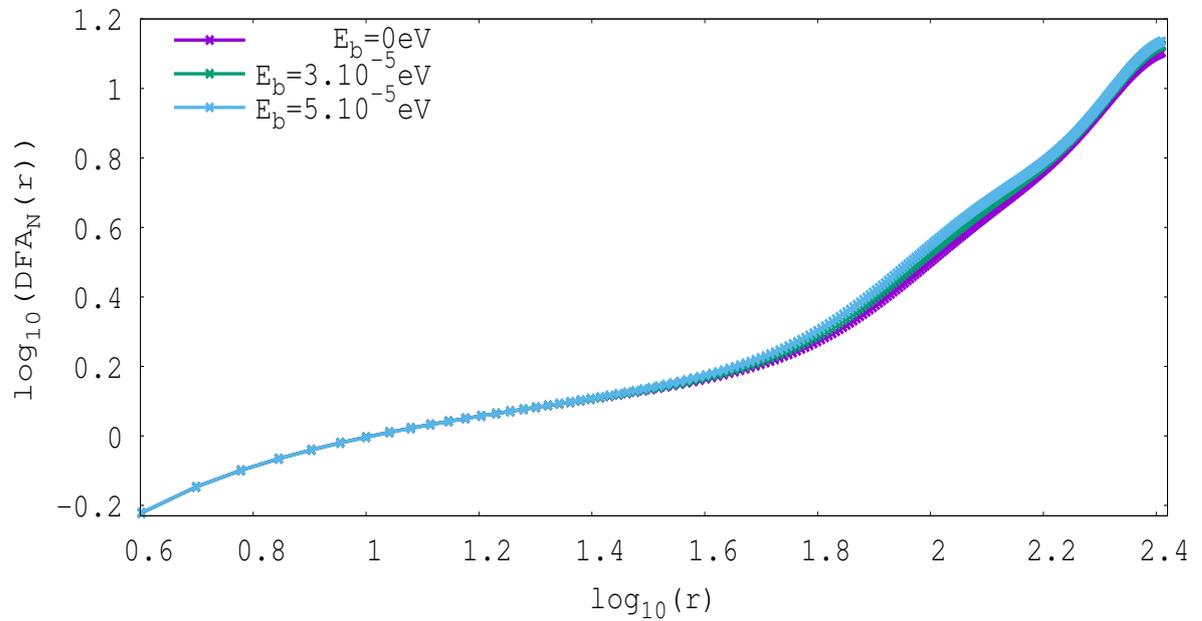


Figura 4.35: Rugosidade local, utilizando a medida $DF A_N$ para $t = 10u.t.$, em presença de barreiras **ES**.

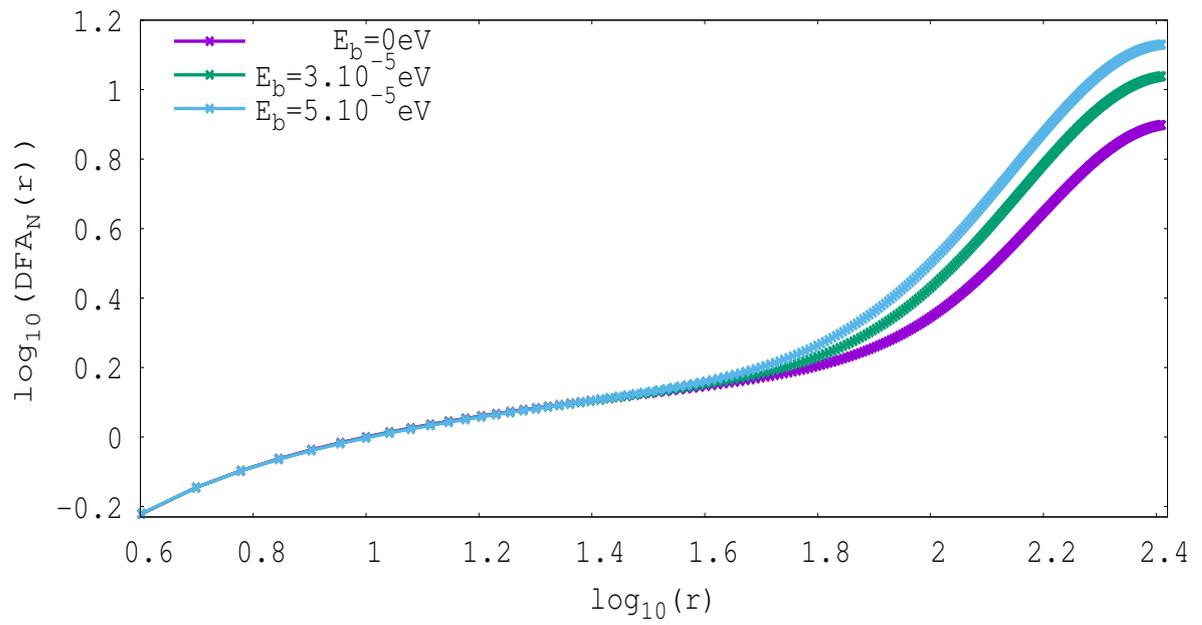


Figura 4.36: Rugosidade local, utilizando a medida DFA_N para $t = 100u.t.$, em presença de barreiras **ES**.

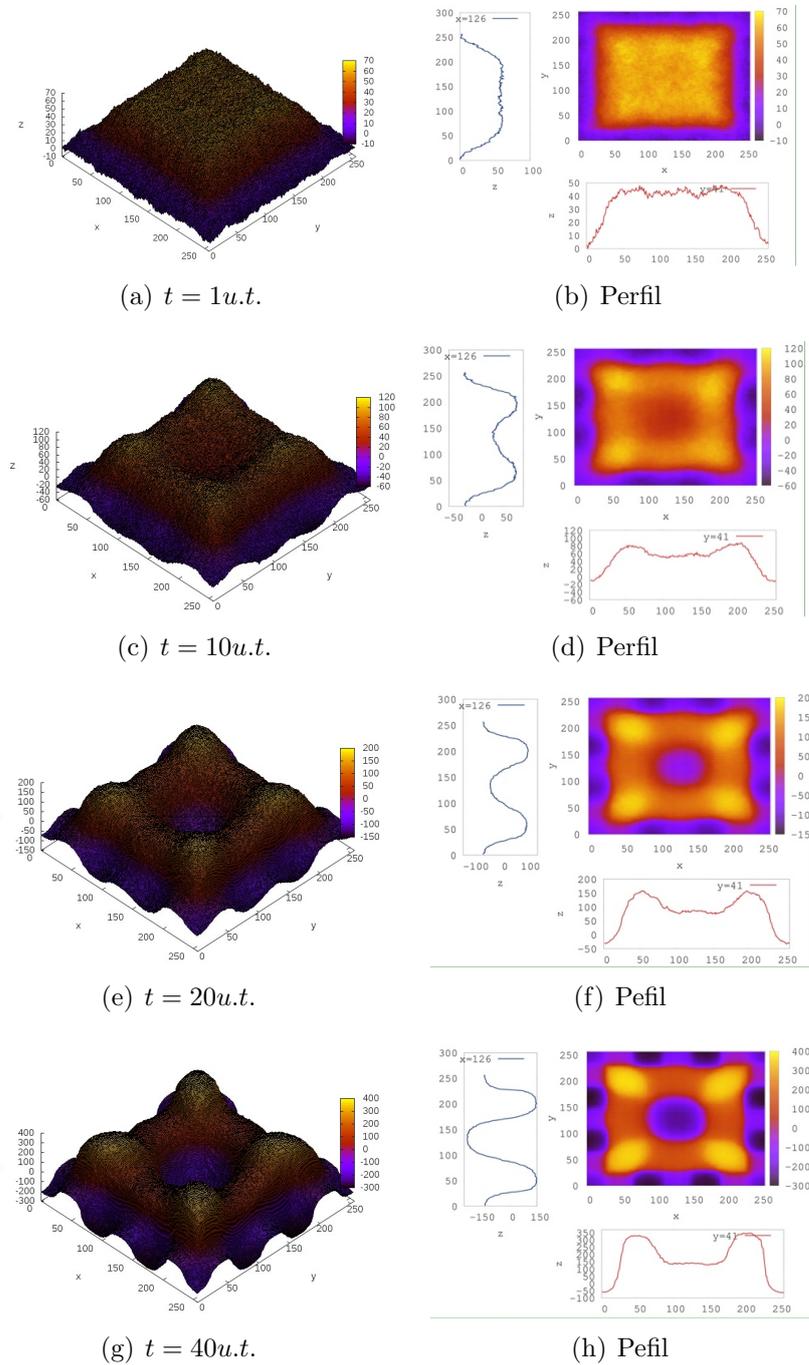


Figura 4.37: a-h) Evolução temporal do recozimento para uma ponta com forma de pirâmide para $0u.t. \leq t \leq 40u.t.$, na presença de uma barreira **ES** considerando $E_b = 5.10^{-4}eV$.

CAPÍTULO 5

Conclusões e Perspectivas

- Nesta dissertação estudou-se, via simulação computacional, o processo de recozimento em pontas com forma piramidal. Foi verificado que a forma usual de calcular a rugosidade local (w) não descreve as flutuações em pequenas escalas (à medida que tempo de recozimento aumenta), como esperado. Para isto, usou-se uma medida de rugosidade local $DF A_N$ que, baseada na análise de flutuações destendenciadas, conseguiu identificar as flutuações na ponta durante o processo de recozimento. Esta medida foi validada, simulando computacionalmente modelos atomísticos de deposição, a saber: **Etching**, **RSOS** e **CV**, que são bem conhecidos na literatura por pertencerem às classes de universalidade KPZ e VLDS, respectivamente. Os resultados mostraram que os valores dos expoentes de rugosidade local são mais próximos aos valores esperados, quando comparados com os expoentes obtidos com a medida da rugosidade local w , considerando os efeitos de tempo finito.
- Na simulação do recozimento em pontas, onde a taxa de difusão de átomos é o mecanismo dominante, observou-se um aspecto relevante, quando não se considera a barreira **ES**: a existência de um tempo característico t_c . Para $t < t_c$, a forma de ponta é preservada enquanto que para $t > t_c$, a forma de ponta é distorcida à medida que o tempo de recozimento aumenta. Observa-se que $DF A_N$ permite obter a informação das flutuações na superfície da ponta, em comprimentos de escala pequenos. Em comprimentos de escala maiores, a diminuição de $DF A_N$ com o tempo é acompanhada da diminuição da razão de aspecto.
- Para a simulação computacional do recozimento em pontas, considerando a presença de barreiras **ES**, encontrou-se que tal mecanismo pode ser o reponsável pela formação de grãos na superfície da ponta.

Perspectivas

Como perspectivas deste trabalho propõe-se:

- simular computacionalmente o caso onde $T > 0.7T_m$, onde existe uma competição entre a difusão e a evaporação, e estudar o papel destes mecanismos na morfologia das pontas;

- simular o processo de recozimento, com a mesma condição inicial, para diferentes valores de ϵ , e estudar como o tempo característico escala com este parâmetro;
- investigar a existência do tempo característico t_c considerando a barreira **ES**.

APÊNDICE A

Comparação de w , DFA_1 e DFA_N

O modelo de deposição Wolf-Villain (**WV**) [55], em $2+1$ dimensões é usado para comparar as medidas de rugosidade local w , DFA_1 e DFA_N . Neste modelo, as partículas são depositadas aleatoriamente num sítio i e estas procuram dentre os sítios i e seus vizinhos, maximizar a energia de ligação, ou seja, as partículas se difundem para o local com maior número de ligações. Sim a condição anterior não é possível, ela permanece fixa ao sítio de deposição, como é ilustrado na figura A.1.

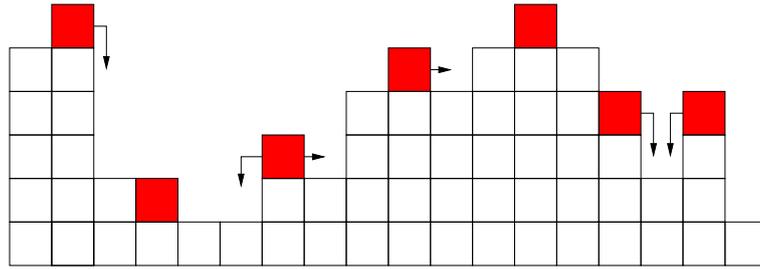


Figura A.1: Ilustração das regras de difusão do modelo **WV** em $1 + 1$ dimensões .

A figura A.2 mostra a diferença entre as medidas de rugosidade local w , DFA_1 e DFA_N , para o modelo **WV**, com tamanho lateral de $L = 1024$, com um tempo de deposição de $t = 10^4 ML$ e sete realizações independentes, na qual pode-se vêr que DFA_N , consegue melhores resultados no expoente de rugosidade local. Neste modelo o valor do expoente de rugosidade local é $\alpha = 1$ [59], para $2 + 1$ dimensões.

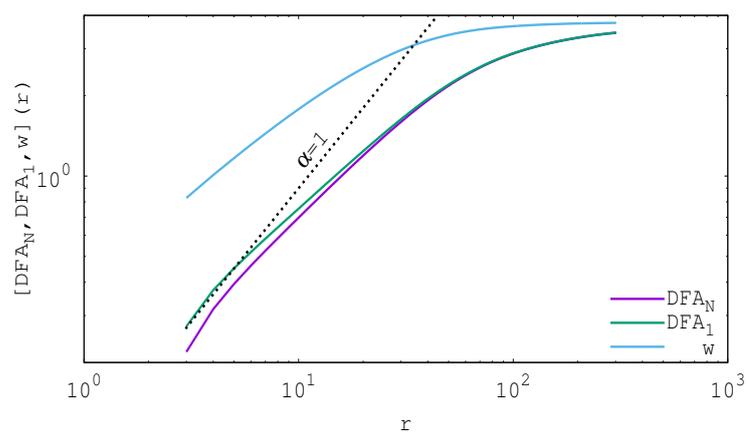


Figura A.2: Apresentação de w , DFA_1 e DFA_N , para o modelo **WV** em 2+1 dimensões.

Referências Bibliográficas

- [1] Z. Q. Yu, C. M. Wang, Y. Du, S. Thevuthasan, and I. Lyubinetsky. Reproducible tip fabrication and cleaning for **UHV STM**. *Ultramicroscopy*, **108**:873, (2008).
- [2] A. S. Lucier. *Preparation and Characterization of Tungsten Tips Suitable for Molecular Electronics Studies*. Center for the Physics of Materials Department of Physics McGill University Montréal, Québec Canada, 2004.
- [3] Cantilevers and tips for spm. <http://www.mobot.org/jwccross/spm/cantilevers.htm>, 2015.
- [4] S. S. Wong, A. T. Woolley, E. L. Joselevich, and M. Charles. Functionalization of carbon nanotube afm probes using tip-activated gases. *Chemical Physics Letters*, **306**:219, (1999).
- [5] A. H. Barber, S. R. Cohen, and H. D. Wagner. Measurement of carbon nanotube-polymer interfacial strength. *Applied Physics Letters*, **82**:4140, (2003).
- [6] J. Tang, G. Yang, Q. Zhang, A. Parhat, B. Maynor, J. Liu, L. C. Qin, and O. Zhou. Rapid and reproducible fabrication of carbon nanotube afm probes by dielectrophoresis. *Nano Letters*, **5**:11, (2005).
- [7] V. T. Binh and R. Uzan. Tip-shape evolution: Capillary induced matter transport by surface diffusion. *Surf. Sci*, **179**:540, (1987).
- [8] J. M. Gilles L. Libioule, Y. Houbion. Very sharp platinum tips for scanning tunneling microscopy. *Rev. Sci. Instr.*, **66**:97, (1995).
- [9] M. A. Lantz, B. Gotsmann, P. Jaroenapibal, T. D. B. Jacobs, S. D. O'Connor, K. Sridharan, and R. W. Carpick. Wear-resistant nanoscale silicon carbide tips for scanning probe applications. *Advanced Functional Materials*, **22**:1639, (2012).
- [10] M. Wojtyniak, K. Szot, and R. Waser. The thermal stability of pt/ir coated **AFM** tips for resistive switching measurements. *Applied Surface Science*, **257**:7627, (2011).
- [11] G. Eder, S. Schlogl, K. Macknapp, W. M. Heckl, and M. Lackinger. A combined ion-sputtering and electron-beam annealing device for the in vacuo postpreparation of scanning probes. *Review of Scientific Instruments*, **82**:033701, (2011).
- [12] J. M. Kim and J. M. Kosterlitz. Growth in a restricted solid-on-solid model. *Phys. Rev. Lett.*, **62**:2289, (1989).

- [13] S. Clarke and D. D. Vvedensky. Growth kinetics and step density in reflection high-energy electron diffraction during molecular-beam epitaxy. *J. Appl. Phys.*, **63**:2272, (1988).
- [14] F. F. Leal, S. C. Ferreira, and S. O. Ferreira. Modelling of epitaxial film growth with an Ehrlich-Schwoebel barrier dependent on the step height. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **23**:292201, (2011).
- [15] Materials science and engineering. <http://www.mse.engin.umich.edu/people/joannamm/projects/electrochemical-etching-of-ultrasharp-stm-tips/electrochemical-etching-of-ultrasharp-tungsten-stm-tips>, 2015.
- [16] I. Ekvall, E. Wahlstrom, D. Claesson, H. Olin, and E. Olsson. Preparation and characterization of electrochemically etched tips for STM. *Meas. Sci. Technol.*, **10**:11, (1999).
- [17] R. Zhang and D. G. Ivey. Preparation of sharp polycrystalline tungsten tips for scanning tunneling microscopy imaging. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **14**:11, (1996).
- [18] J. P. Ibe, P. P. Bey, S. L. Brandow, R. A. Brizzolara, N. A. Burnham, D. P. DiLella, K. P. Lee, C. R. K. Marrian, and R. J. Colton. On the electrochemical etching of tips for scanning tunneling microscopy. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, **8**:3570.
- [19] Tungsten. <http://www.chem.qmul.ac.uk/surfaces/scc/scat4.htm>, 2015.
- [20] C. J. Chen. *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*. Oxford University Press, 1993.
- [21] S. W. H. Yih and C. T. Wang. *Tungsten: Sources, Metallurgy, Properties, and Applications*. Plenum Press, 1979.
- [22] K. C. Li and C. Y. Wang. *Tungsten: Its History, Geology, Ore-Dressing, Metallurgy, Chemistry, Analysis, Applications, and Economics*. Reinold Publishing Corporation, 3rd edition, 1955.
- [23] A. Schirmeisen. *Metallic Adhesion and Tunneling at the Atomic Scale*. PhD thesis, McGill University, Canada, 1999.
- [24] T. B. Vu, A. Piquet, R. Uzan H. Roux, and M. Drechsler. Processus simultané d'évaporation libre et de diffusion de surface. *Surface Science*, **44**:598, (1974).
- [25] A. L. Barabási and H. E. Stanley. *Fractal Concepts in Surface Growth*. Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
- [26] M. Kardar, G. Parisi, and Y. C. Zhang. Dynamic scaling of growing interfaces. *Phys. Rev. Lett.*, **62**:3920, (1986).
- [27] H. Halpin and Y.-C. Zhang. Kinetic roughening phenomena, stochastic growth directed polymers and all that - aspects of multidisciplinary statistical-mechanics. *Physics Reports*, **254**:215, (1986).
- [28] Luse. N. C and Zangwill A. Stochastic Mullins-Herring equation for a solid-on-solid crystal. *Phys. Rev. B*, **48**:1970, (1993).

- [29] Z. W. Lai and S. Das Sarma. Kinetic growth with surface relaxation: Continuum versus atomistic models. *Phys. Rev. Lett.*, **66**:2348, (1991).
- [30] D. Wolf and J. Villain. Growth with surface diffusion. *Europhys. Lett.*, **13**:389, (1990).
- [31] P. I. Tamborenea and S. Das Sarma. A new universality class for kinetic growth: one-dimensional molecular-beam epitaxy. *Phys. Rev. Lett.*, **66**:325, (1991).
- [32] T. A. de Assis and F. D. A. A. Reis. Relaxation after a change in the interface growth dynamics. *Phys. Rev. E*, **89**:062405, (2014).
- [33] T. A. de Assis and F. D. A. A. Reis. Smoothing in thin-film deposition on rough substrates. *Phys. Rev. E*, **92**:052405, (2015).
- [34] F. D. A. A. Reis. Scaling in the crossover from random to correlated growth. *Phys. Rev. E*, **73**:021605, (2006).
- [35] P. I. Tamborenea and S. Das Sarma. Surface diffusion driven kinetic growth on one dimensional substrates. *Phys. Rev. E*, **48**:2575, (1993).
- [36] J. Maunuksela, O. P. Kahkanen M. Mylly, J. Timonen, N. Provatas, M. J. Alava, and T. Ala-Nissila. Kinetic roughening in slow combustion of paper. *Phys. Rev. Lett.*, **79**:1515, (1997).
- [37] F. Ojeda, R. Cuerno, R. Salvarezza, and L. Vázquez. Dynamics of rough interfaces in chemical vapor deposition: Experiments and a model for silica. *Phys. Rev. Lett.*, **84**:3125, (2000).
- [38] M. C. Lafouresse, P. J. Heard, and W. Schwarzacher. Anomalous scaling for thick electrodeposited films. *Phys. Rev. Lett.*, **98**:236101, (2007).
- [39] J. Krug. Turbulent interfaces. *Phys. Rev. Lett.*, **72**:2907, (1994).
- [40] J. J. Ramasco, J. M. López, and M. A. Rodríguez. Generic dynamic scaling in kinetic roughening. *Phys. Rev. Lett.*, **84**:2199, (2000).
- [41] M. C. Lafouresse, P. J. Heard, and W. Schwarzacher. Anomalous scaling for thick electrodeposited films. *Phys. Rev. Lett.*, **98**:236101, (2007).
- [42] J. Huang, G. Hu, G. Orkoulas, and P. D. Christofides. Dynamics and lattice-size dependence of surface mean slope in thin-film deposition. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**:1219, (2011).
- [43] J. Huang, G. Hu, G. Orkoulas, and P. D. Christofides. Dependence of film surface roughness and slope on surface migration and lattice size in thin film deposition processes. *Chemical Engineering Science.*, **65**:6101, (2010).
- [44] J. M. López. Scaling approach to calculate critical exponents in anomalous surface roughening. *Phys. Rev. Lett.*, **83**:4594, (1999).
- [45] B. A. Mello, A. S. Chaves, and F. A. Oliveira. Discrete atomistic model to simulate etching of a crystalline solid. *Phys. Rev. E*, **63**:041113, (2001).

- [46] E. A. Rodrigues, B. A. Mello, and F. A. Oliveira. Growth exponents of the etching model in high dimensions. *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, **48**:035001, (2015).
- [47] F. D. A. A. Reis. Universality in two-dimensional kardar-parisi-zhang growth. *Phys. Rev. E*, **69**:021610, (2004).
- [48] L. Giada, A. Giacometti, and M. Rossi. Pseudospectral method for the kardar parisi zhang equation. *Physical Review E.*, **65**:036134, (2002).
- [49] M. Nicoli, E. Vivo, and R. Cuerno. Kardar-parisi-zhang asymptotics for the two-dimensional noisy kuramoto-sivashinsky equation. *Phys. Rev. E*, **82**:045202, (2010).
- [50] T. A. de Assis and F. D. A. A. Reis. Dynamic scaling and temperature effects in thin film roughening. *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*, **2015**:P06023, (2015).
- [51] F. D. A. A. Reis. Numerical study of discrete models in the class of the nonlinear molecular beam epitaxy equation. *Phys. Rev. E*, **70**:031607, (2004).
- [52] H. K. Janssen. On critical exponents and the renormalization of the coupling constant in growth models with surface diffusion. *Phys. Rev. Lett*, **78**:1082, (1997).
- [53] J. G. Moreira, J. K. L. Silva, , and S. O. Kamphorst. On the fractal dimension of self-affine profiles. *J. Phys. A: Mathematical and General*, **27**:8079, (1994).
- [54] A. P. F. Atman, J. G. Vivas Miranda, A. Paz Gonzalez, and J. G. Moreira. Lattice model for approximate self-affine soil profiles. *Physica A*, **295**:64, (2001).
- [55] D. E. Wolf and J. Villain. Growth with surface diffusion. *Europhys. Lett*, **13**:389, (1990).
- [56] J. G. Amar and F. Family. Numerical solution of a continuum equation for interface growth in 2+1 dimensions. *Phys. Rev. A*, **41**:3399, (1990).
- [57] T. J. Oliveira and F. D. A. A. Reis. Roughness exponents and grain shape. *Phys. Rev. E*, **83**:041608, (2011).
- [58] A. Samavati, Z. Othaman, S. K. Ghoshal, and M. K. Mustafa. Effects of annealing temperature on shape transformation and optical properties of germanium quantum dots. *Chin. Phys. B*, **24**:028103, (2015).
- [59] S. Das Sarma, P. Punyindu Chatrathorn, and Z. Toroczka. Universality class of discrete solid-on-solid limited mobility nonequilibrium growth models for kinetic surface roughening. *Phys. Rev. E*, **65**:036144, (2001).