

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA

JOÃO RIBEIRO DANTAS NICASTRI

**CRESCIMENTO DE FILMES FINOS POROSOS E
SUAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIIS**

BRASÍLIA
18 DE SETEMBRO DE 2024

João Ribeiro Dantas Nicastrí

Crescimento de filmes finos porosos e suas propriedades estruturais

Projeto de trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Bacharel em Física.

Orientador: Ismael Segundo da Silva Carrasco

Universidade de Brasília – UnB

Instituto de Física

Brasília

18 de setembro de 2024

Lista de ilustrações

Figura 1 – Exemplo do excesso de velocidade da equação KPZ sem fluxo de partículas. Em (a) temos a interface, em (b) temos a contribuição do termo não linear para o crescimento da interface, e em (c) a interface após a contribuição do termo não linear. Imagem retirada de (BARABASI, 1995, p.59).	12
Figura 2 – Modelo BD com a regra de agregação lateral no primeiro vizinho $L = 8$. As partículas A e B , ao entrarem em contato com a superfície, são agregadas à interface em A' e B' . Imagem inspirada no livro (BARABASI, 1995, p.20).	14
Figura 3 – Perfil da BD para um sistema de tamanho $L=200$ com o depósito de 140 camadas. As cores são trocadas a cada 10 camadas depositadas. É possível notar que o espaço total ocupado pelo filme é maior que o ocupado pelas 140 camadas depositadas, sendo a altura da interface da ordem de 200 unidades de rede.	15
Figura 4 – Regra de agregação diagonal para $L=8$	16
Figura 5 – Comparação entre depósito real e simulação do modelo DLA.	16
Figura 6 – Comparação entre depósito real e simulação do modelo DLD.	17
Figura 7 – Deposição balística difusiva com regra de agregação nos segundos vizinhos para $L=8$. As partículas A' e C' são difusivas enquanto a partícula B' é colimada. Todas as partículas tem regra de agregação com segundos vizinhos.	18
Figura 8 – Exemplo de difusão 2D no meio livre.	18
Figura 9 – Triângulo de Sierpinski.	20
Figura 10 – Resultados do método de <i>box-counting</i>	21
Figura 11 – Funcionamento do algoritmo de <i>grass fire</i> . Os poros são representados pelos sítios brancos.	22
Figura 12 – Gráfico da altura média em função do tempo de deposição.	25
Figura 13 – Gráficos de $w(t)$ para diferentes tamanhos L . Os pontos discretos descrevem os dados simulados enquanto a reta vermelha representa um ajuste por lei de potências, e a reta verde é a rugosidade de saturação média.	26
Figura 14 – Gráfico de $w_{sat}(L)$. Os pontos discretos descrevem os dados simulados enquanto a reta contínua, o ajuste de curva por lei de potências.	27
Figura 15 – Gráfico da porosidade da altura Y em função da altura da amostra no modelo BD. A reta vermelha representa a porosidade média do intervalo.	28
Figura 16 – Probabilidade de percolação $\phi(T)$ do modelo BD.	29

Figura 17 – Evolução da altura média para o modelo BD2.	30
Figura 18 – Evolução temporal da rugosidade para o modelo BD2.	31
Figura 19 – Gráfico das rugosidades de saturação em função do tamanho da interface para o modelo BD2.	31
Figura 20 – Porosidade da altura em função da altura Y do modelo BD2.	32
Figura 21 – Probabilidade de percolação do modelo BD2.	33
Figura 22 – Resultados da difusão para o modelo BD2.	34
Figura 23 – Resultados da difusão para o modelo de percolação crítica.	35
Figura 24 – Resultados da infiltração do modelo BD2.	35
Figura 25 – Resultados da dimensão fractal dos poros percolantes do modelo BD2.	36
Figura 26 – Perfis para diferentes p do modelo BDD com $L=256$. Todos os perfis têm o mesmo número de partículas depositadas.	37
Figura 27 – Dependência da altura média com a probabilidade de uma partícula ser difusiva.	37
Figura 28 – Evolução da rugosidade no modelo BDD para diferentes p	38
Figura 29 – Porosidade da altura Y para diferentes p	39

Lista de símbolos e abreviaturas

\bar{h}	Altura média da superfície
h	Altura da superfície
L	Tamanho da interface
w	Rugosidade da superfície
α	Expoente de rugosidade
β	Expoente de crescimento
γ	Parâmetro de rede
ν	Expoente de infiltração
ϕ	Probabilidade de percolação
τ	Tortuosidade
$\varepsilon(Y)$	Porosidade da altura Y
ε_{sat}	Porosidade de saturação
ε_T	Porosidade total
ε_{eff}	Porosidade efetiva
ξ	Distância de correlação
D	Coefficiente de difusão do meio livre
d_f	Dimensão fractal
d_w	Dimensão da caminhada
D_{eff}	Coefficiente de difusão efetivo
p	Probabilidade de fluxo difusivo no modelo BDD
T	Espessura da faixa
t_{\times}	Tempo de cruzamento
Y	Altura do filme
z	Expoente dinâmico

BD Deposição balística
BD2 Deposição balística de primeiros vizinhos
BDD Deposição balística difusiva
DLA Agregação limitada por difusão
DLD Deposição limitada por difusão
KPZ Kardar-Parisi-Zhang

Sumário

	Introdução	7
1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
1.1	Crescimento de filmes finos	10
1.1.1	Enrugamento	10
1.1.2	Classe KPZ	11
1.2	Propriedades estruturais	13
1.2.1	Porosidade, porosidade efetiva, percolação e tortuosidade	13
1.3	Modelos de deposição	14
1.3.1	Deposição balística	14
1.3.1.1	Deposição balística de segundos vizinhos	15
1.3.2	Agregação e deposição limitadas por difusão	16
1.3.3	Modelo balístico difusivo	17
1.4	Difusão	18
1.5	Fractais	19
2	METODOLOGIA	22
3	RESULTADOS	24
3.1	Modelo BD	24
3.2	Modelo BD2	30
3.3	Modelo BDD	37
	Conclusão	40
	REFERÊNCIAS	42

Introdução

Materiais porosos são sólidos que contêm espaços vazios em seu interior. A porosidade é uma característica fundamental destes, definida como a razão entre o volume de interstícios e o volume total do sólido. Os poros (espaços vazios) podem ser fechados, que são isolados do exterior do material e não permitem a passagem de fluidos, ou abertos, que possuem ao menos duas saídas em lados distintos do material que permitem a passagem de fluidos de um lado até o outro, também conhecidos como poros percolantes.

Para cada aplicação desses materiais, são necessários poros com morfologia, tamanho, tortuosidade, permeabilidade e outras características específicas para cada caso. Algumas delas fazem parte do nosso cotidiano, como isolantes térmicos e sonoros, em que se encontram as aplicações para poros fechados. Outras são cruciais a nível industrial, cujas aplicações são em maior parte com poros abertos, como, por exemplo, em filtros que removem poeiras de gases em processo de alta pureza para a produção de semicondutores (ISHIZAKI; KOMARNENI; NANKO, 1998, p. 1-2). Outros exemplos são a produção de compostos de aplicação médica em biorreatores, baterias recarregáveis, sensores de gás, entre outros (ISHIZAKI; KOMARNENI; NANKO, 1998, p. 181-199).

Materiais porosos são utilizados em diversas aplicações tecnológicas, como na produção de eletrodos para atingir alta eficiência eletrolítica e de capacitores eletrolíticos e eletroquímicos (ISHIZAKI; KOMARNENI; NANKO, 1998, p. 193-197). Eles também são utilizados na produção de baterias de íon-lítio de alta capacidade.

Um filme fino é uma camada de uma substância com espessura que pode variar da ordem angstroms a microns. A produção desses filmes pode ser feita a partir de diversos métodos, como com processos deposição física e química de vapor, fotolitografia, impressão 3D, entre outros (CATANIA et al., 2022, p. 3-9). Os filmes finos podem ser aplicados em diversas áreas, como na biomedicina, em que são utilizados para a produção pele artificial e implantes; na agricultura, para a confecção de sensores e sistemas de monitoramento; na robótica macro e microscópica, na produção de metamateriais; etc (CATANIA et al., 2022, p. 20-28). A compreensão e o controle dos parâmetros responsáveis pelo crescimento dos filmes é essencial para a produção de novas tecnologias.

O modelo de crescimento de filmes finos também pode ser aplicado nas baterias recarregáveis de íons de lítio, que atualmente utilizam óxido de lítio metálico, por exemplo LiCoO_2 ou LiMnO_2 , como cátodo recarregável e uma rede de carbono grafite, silicone ou latão como ânodo. Conforme os avanços tecnológicos, há a natural demanda por células eletroquímicas mais finas e leves e com maior densidade de energia, motivada pela criação de baterias elétricas mais eficientes para que se tornem mais economicamente viáveis para

uso em automóveis de médio e grande porte, porém os limites dos métodos convencionalmente utilizados para atingir estes fins já estão sendo alcançados (GOODENOUGH; PARK, 2013, p. 1-3).

Uma possível resolução para este problema seria trocar a rede de grafite por ânodos de lítio metálico, que teoricamente gerariam alta densidade de energia para as células. Entretanto, devido ao potencial eletroquímico instável durante o crescimento na superfície do ânodo, é formada uma camada não homogênea em ambos os eletrodos, o que gera uma perda na eficiência da bateria, e favorece a geração de dendritos nos eletrodos, que afetam o desempenho da bateria de várias formas, como a geração camadas espessas porosas de Li que não contribuem para a os ciclos de carga e descarga da bateria e geram uma interface compacta que domina o transporte de massa (WOOD; NOKED; DASGUPTA, 2017).

Portanto, a compreensão dos mecanismos de crescimento que resultam em materiais porosos e a caracterização do transporte através desses meios é necessária no desenvolvimento de novos dispositivos. Em um trabalho recente, pesquisadores analisaram em detalhes a estrutura e o transporte em depósitos, produzidos por meio de simulações computacionais (CORREA; ALMEIDA; REIS, 2020). Nessa modelagem, eles consideraram o crescimento competitivo dos modelos de deposição balística (BD) (BARABASI, 1995), que produz a porosidade através da agregação lateral, e o modelo de deposição aleatória com relaxação superficial (RDSR) (FAMILY; VICSEK, 1985), que reduz a porosidade via relaxação da superfície. Entretanto, pela simplicidade dos modelos utilizados, não era esperado um acordo quantitativo com sistemas reais e houve uma simplificação do modelo em que se desconsiderou a dependência da porosidade com a altura da superfície da deposição.

Em outro trabalho recente, pesquisadores utilizaram um modelo de eletrodeposição com fluxo difusivo (ED), que produz porosidade por meio de agregação lateral e reduz a porosidade por meio de difusão (CARRASCO; ALVES; REIS, 2022). Esse trabalho obteve bons resultados tanto em relação à morfologia dos dendritos quanto às medidas quantitativas, que foram de acordo com a literatura. Essa primeira abordagem produziu resultados com semelhança qualitativa às observações experimentais, com valores de porosidade e tortuosidade similares aos de eletrodos porosos da literatura (VIERRATH et al., 2015) e (USSEGLIO-VIRETTA et al., 2018).

Neste trabalho de conclusão de curso, estudamos os meios porosos produzidos em simulações computacionais de modelos de crescimento competitivo. Considerando os modelos de deposição balística (BD) (BARABASI, 1995), deposição balística de segundos vizinhos (BD2), propomos uma comparação dos resultados com os previstos pela equação Kardar-Parisi-Zhang (KPZ)(KARDAR; PARISI; ZHANG, 1986) para sistemas de diferentes tamanhos. Com isso, serão analisadas as propriedades estatísticas das interfaces e dos meios gerados por elas, como altura média, rugosidade, porosidade, porosidade efe-

tiva e tortuosidade. E então, a partir de ambos os modelos, realizamos um modelo de crescimento que combina o BD2 e o modelo de deposição limitada por difusão (DLD), em que um parâmetro determina a taxa relativa de cada mecanismo, o que se traduz na porosidade no final do filme. Também analisamos o transporte de soluto através dos filmes porosos produzidos e os parâmetros estatísticos anteriores.

1 Revisão bibliográfica

Neste capítulo são revisados os conceitos teóricos fundamentais para a compreensão deste trabalho, sendo a primeira seção baseada no livro “Fractal concepts in surface growth” (BARABASI, 1995, p. 20-27 e 56-63), a subseção seguinte baseada no livro “Porous media : geometry and transports” (ADLER, 1992), e as demais seções baseadas no livro “Diffusion and Reactions in Fractals and Disordered Systems” (AVRAHAM, 2000) e no artigo “Fractals” (MANDELBROT; FRAME, 2003).

1.1 Crescimento de filmes finos

A deposição de filmes finos se dá em sistemas fora do equilíbrio termodinâmico, nos quais há altas diferenças de potencial químico e as condições impostas sobre o sistema se relacionam com as morfologias obtidas. A compreensão do crescimento é necessário pois esse processo que ocorre na interface entre dois meios, influenciando fortemente a estrutura final do filme como um todo. Para compreender os fenômenos gerados pelos modelos BD e DLD no crescimento de filmes finos, é necessário o conceito de enrugamento cinético.

1.1.1 Enrugamento

O enrugamento cinético se dá quando quando o crescimento ocorre muito longe do equilíbrio; nele a rugosidade da interface escala com o tempo de crescimento.

A superfície, ou interface, do filme é definida pelas partículas do substrato que formam a maior altura em cada coluna da interface. A descrição do crescimento da interface de tamanho L é feita a partir da altura média da superfície \bar{h} definida por:

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

onde $h(i, t)$ é a altura da coluna i da rede no tempo t , e da rugosidade da interface, que é definida pelo desvio padrão da altura da superfície:

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

O processo de enrugamento é descrito pela evolução temporal da rugosidade, em que, iniciando de uma superfície lisa, a rugosidade começa no zero e vai aumentando conforme o processo de deposição transcorre. Esta evolução da rugosidade da superfície geralmente tem duas regiões separadas por um tempo de cruzamento t_{\times} .

Na primeira, a rugosidade cresce como uma lei de potência do tempo:

$$w(L, t) \sim t^\beta \quad [t \ll t_\times] \quad (1.3)$$

em que o expoente β é chamado de expoente de crescimento, e determina a dinâmica temporal do processo de enrugamento.

Na segunda, a rugosidade para de crescer, atingindo um valor de saturação w_{sat} . Esse valor de saturação depende do tamanho L , e sua dependência também é dada por uma lei de potências:

$$w_{sat}(L) \sim L^\alpha \quad [t \gg t_\times] \quad (1.4)$$

onde α é chamado de expoente de rugosidade, e determina a rugosidade saturada da interface.

O tempo de cruzamento t_\times , ou tempo de saturação, é o tempo em que a interface muda de regime e depende do tamanho do sistema:

$$t_\times \sim L^z \quad (1.5)$$

onde z é chamado de expoente dinâmico, e é dado por $z = \frac{\alpha}{\beta}$.

O motivo físico para o acontecimento desse fenômeno pode ser explicado da seguinte forma: o sítio de deposição das partículas depende de seus vizinhos próximos, produzindo uma correlação entre a altura da partícula depositada e a altura de seus vizinhos. Mesmo o processo de crescimento sendo local, a informação sobre a altura de cada vizinho se espalha globalmente, portanto, existe um comprimento de correlação ξ entre as alturas que se influenciam, que cresce conforme a deposição das partículas. Para interfaces finitas, seu valor máximo é L e, ao atingir este valor, a interface se torna completamente correlacionada, gerando a saturação da rugosidade. No regime de saturação ξ é dado por:

$$\xi \sim L \quad [t \geq t_\times] \quad (1.6)$$

e antes da saturação:

$$\xi \sim t^{1/z} \quad [t \leq t_\times] \quad (1.7)$$

1.1.2 Classe KPZ

As classes de universalidade descrevem a evolução temporal da altura da interface e são determinadas pelas simetrias respeitadas pelo tipo de crescimento. Os modelos de deposição utilizados neste trabalho representam suas respectivas classes nos regimes de tempo e tamanho muito longos, de forma que as discretizações do modelo são menos relevantes para o problema.

O modelo balístico pertence à classe de universalidade KPZ (KARDAR; PARISI; ZHANG, 1986), isto é, seus expoentes de escala correspondem aos coeficientes gradados

pela equação estocástica contínua KPZ dada por:

$$\frac{\partial h(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = \nu \nabla^2 h + \frac{\lambda}{2} (\nabla h)^2 + \eta(\mathbf{x}, t) \quad (1.8)$$

Em que o primeiro termo do lado direito da equação descreve o relaxamento da interface por uma tensão superficial ν , o segundo termo representa o crescimento lateral do modelo, e η é um ruído branco que possui média de configuração $\langle \eta(\mathbf{x}, t) \rangle = 0$ e $\langle \eta(\mathbf{x}, t) \eta(\mathbf{x}', t') \rangle = 2\gamma \delta^{d_i}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \delta(t - t')$, em que d_i é a dimensão da interface do problema analisado e γ é o parâmetro de rede. Para interfaces KPZ unidimensionais, os expoentes de escala são dados por $\alpha = 1/2$, $\beta = 1/3$ e portanto $z = 3/2$.

A principal característica dessa classe é o termo de crescimento lateral, que sempre é positivo e portanto faz com que a velocidade média da interface seja diferente de zero para interfaces não lisas, ou seja, mesmo na ausência de fluxo de partículas, a equação KPZ gera um aumento na interface (no caso de $\lambda > 0$), que pode ser interpretado como adição de partículas na interface. Este fenômeno é chamado de excesso de velocidade (BARABASI, 1995, p.59).

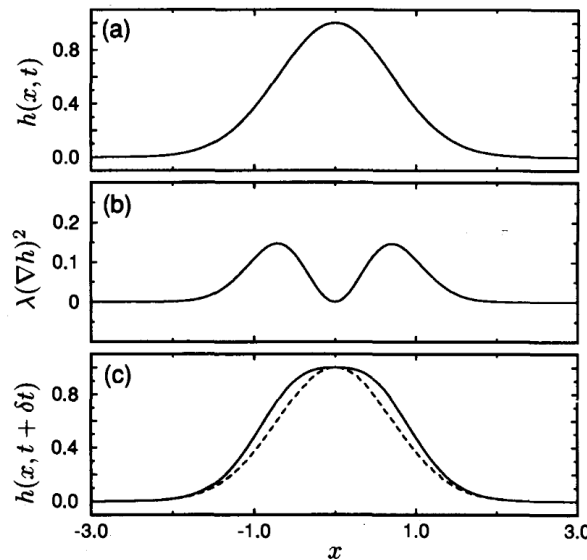


Figura 1 – Exemplo do excesso de velocidade da equação KPZ sem fluxo de partículas. Em (a) temos a interface, em (b) temos a contribuição do termo não linear para o crescimento da interface, e em (c) a interface após a contribuição do termo não linear. Imagem retirada de (BARABASI, 1995, p.59).

Na presença de um fluxo de partículas e em especial com $\lambda > 0$, o excesso de velocidade faz com que a interface cresça mais rápido do que o número de partículas depositadas sobre o filme, gerando um filme poroso. Além disso esta dinâmica faz com que os poros tendam a se formar na direção de crescimento da interface.

1.2 Propriedades estruturais

Os filmes produzidos pelas deposições possuem propriedades estruturais diversas. Nesta seção são revisadas as principais grandezas para o nosso estudo.

1.2.1 Porosidade, porosidade efetiva, percolação e tortuosidade

A porosidade ε_T , ou porosidade total, como anteriormente dito, é dada pela razão entre o volume de espaços vazios e o volume total V do material. Em meios contínuos, podemos defini-la através da função de fase $\chi(\mathbf{r})$:

$$\chi(\mathbf{r}) = \begin{cases} 1, & \text{se } \mathbf{r} \text{ pertence a um poro} \\ 0, & \text{caso contrário} \end{cases} \quad (1.9)$$

e então fazendo a razão entre a integração de volume desta função e o volume do meio:

$$\varepsilon_T = \frac{1}{V} \int_V \chi(\mathbf{r}) \cdot d^3\mathbf{r} \quad (1.10)$$

para meios discretos ela pode ser dada pela soma de sítios vazios pela soma total de sítios, representando o quanto os poros de um material são de seu volume total.

A porosidade efetiva ε_{eff} , ou porosidade conectada, é definida de forma análoga à porosidade, e pode ser dada definindo a função $\chi(\mathbf{r})$:

$$\chi_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} 1, & \text{se } \mathbf{r} \text{ pertence a um poro percolante} \\ 0, & \text{caso contrário} \end{cases} \quad (1.11)$$

e então a porosidade efetiva é dada por:

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \frac{1}{V} \int_V \chi_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \cdot d^3\mathbf{r} \quad (1.12)$$

ela representa o quanto do volume do material consegue transportar fluidos.

A percolação é o fenômeno do transporte de um fluido por um meio poroso, só é possível no caso em que o material possui poros abertos, e, portanto, se a porosidade efetiva é maior que zero.

A tortuosidade τ representa a dificuldade de partículas atravessarem o meio, devido à sua estrutura irregular, ela também descreve o quão tortos são os poros percolantes e o processo de retardamento da difusão em um meio poroso, e é dada por:

$$\tau = \varepsilon_{\text{eff}} \frac{D}{D_{\text{eff}}} \quad (1.13)$$

em que D é o coeficiente de difusão do meio livre e D_{eff} é o coeficiente de difusão efetivo do meio poroso (CUSSLER, 2009), no meio livre a tortuosidade é $\tau = 1$.

1.3 Modelos de deposição

Para simular o crescimento do filme, consideramos um substrato inicialmente liso sobre o qual incide um fluxo constante de partículas. Quando atingem o substrato ou o filme, essas partículas se depositam ocupando sítios vazios. A posição em que elas se agregam depende do modelo de deposição considerado e das condições locais na região em que a partícula toca o sólido. São utilizados modelos discretos em uma rede simples cúbica de tamanho L para a simplificação do problema e também são utilizadas condições de contorno periódicas para atenuar os efeitos de tamanho finito dos modelos.

1.3.1 Deposição balística

O modelo BD (BARABASI, 1995, p.19-21) foi criado inicialmente para modelar a formação de rochas sedimentares, nele se considera um fluxo perpendicular e colimado em que uma partícula incidente é adsorvida irreversivelmente assim que ela encontra com o substrato ou o filme. Na discretização introduzida pela rede simples cúbica, a partícula se agrega ao encontrar o primeiro sítio vizinho ocupado.

Nesse modelo, partículas incidentes frequentemente se ligam lateralmente às colunas do filme, criando diversos poros abaixo da posição onde elas se agregam (figuras 2 e 3), e diferentemente do modelo de percolação crítica, onde os poros são isotrópicos, o modelo BD tem poros alinhados com a direção de crescimento da interface, demonstrando que a regra de crescimento tem influência direta na estrutura interna dos poros do filme.

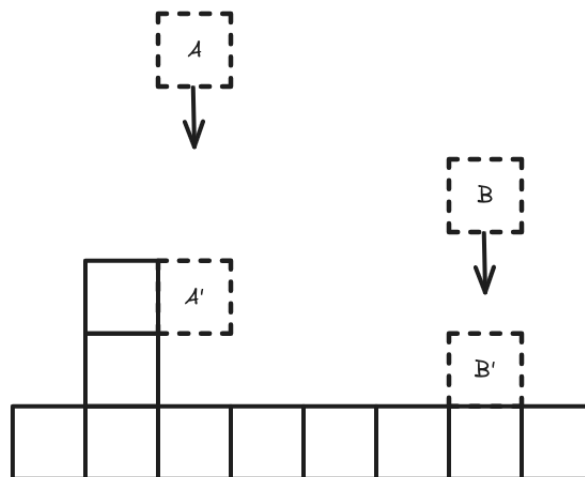


Figura 2 – Modelo BD com a regra de agregação lateral no primeiro vizinho $L = 8$. As partículas A e B , ao entrarem em contato com a superfície, são agregadas à interface em A' e B' . Imagem inspirada no livro (BARABASI, 1995, p.20).

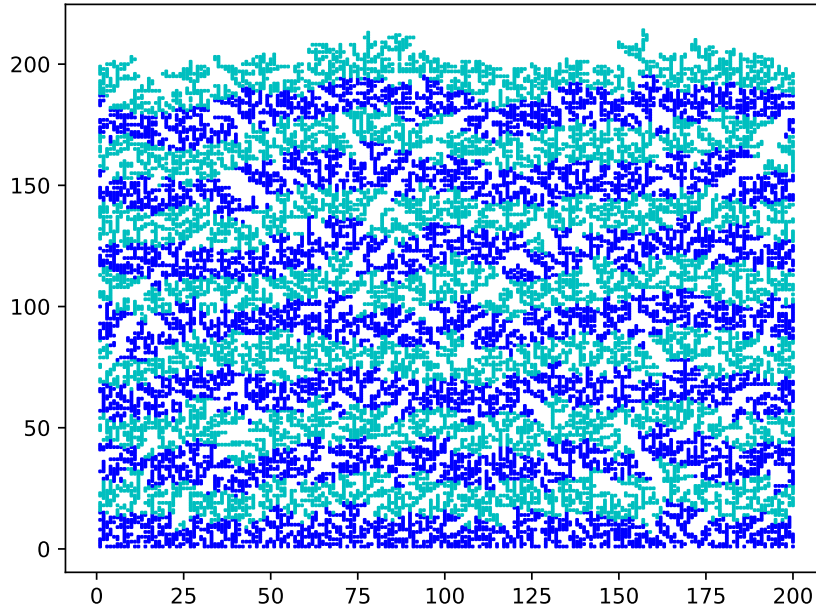


Figura 3 – Perfil da BD para um sistema de tamanho $L=200$ com o depósito de 140 camadas. As cores são trocadas a cada 10 camadas depositadas. É possível notar que o espaço total ocupado pelo filme é maior que o ocupado pelas 140 camadas depositadas, sendo a altura da interface da ordem de 200 unidades de rede.

Este modelo pode ser implementado utilizando uma regra simples. Uma partícula que incide perpendicularmente sobre a superfície em um posição \vec{x} da rede de dimensão d_i em um tempo t a altura do filme $h(t, \vec{x})$ se agrega de acordo com a seguinte regra:

$$h(t, \vec{x}) = \max(h(t-1, \vec{x}) + 1, \{h(t-1, \vec{x} \pm \vec{e}_i), i = 1, \dots, d_i\})$$

Em que $h(t, \vec{x})$ é a altura da interface no tempo t no sítio \vec{x} , e \vec{e}_i são os vetores ortonormais na base do plano (reta no caso 1D) paralelo ao substrato.

1.3.1.1 Deposição balística de segundos vizinhos

O modelo BD2 é um modelo similar ao modelo balístico em que também se considera um fluxo perpendicular e colimado, mas ao invés de a adsorção ocorrer lateralmente, ela ocorre diagonalmente (Figura 4), de forma a gerar mais porosidade do que o modelo BD. Em uma rede de dimensão d_i sua regra de deposição é dada por:

$$h(t, \vec{x}) = \max(h(t-1, \vec{x}) + 1, \{h(t-1, \vec{x} \pm \vec{e}_i) + 1, i = 1, \dots, d_i\})$$

Naturalmente este modelo gera mais porosidade do que o modelo BD por sua regra de deposição.

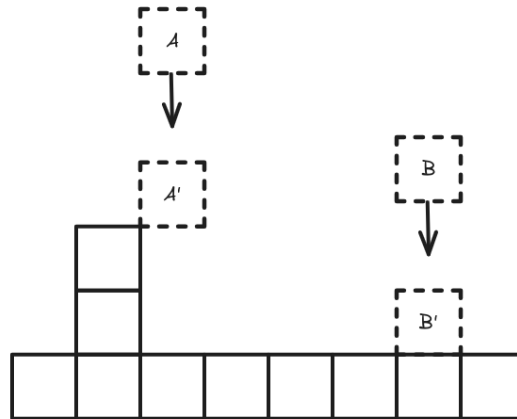
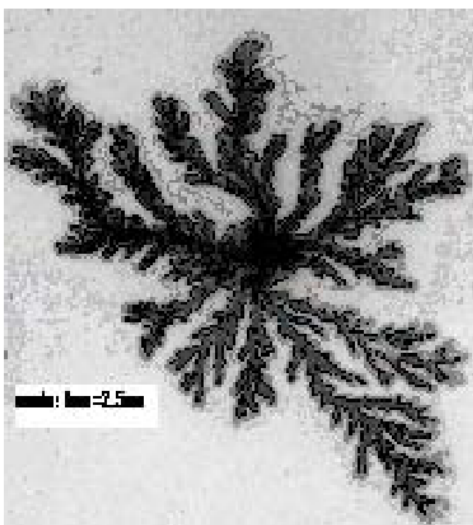


Figura 4 – Regra de agregação diagonal para $L=8$.

1.3.2 Agregação e deposição limitadas por difusão

A agregação limitada por difusão (DLA) (WITTEN; SANDER, 1981) é um modelo feito para simular crescimento de agregados metálicos que foi amplamente estudado para simular a formação de padrões em sistemas nos quais o processo mais lento que ocorre durante o crescimento é a difusão (figura 5). Nele se considera uma rede quadrática simples com uma partícula fixa no ponto central, e então são colocadas uma a uma partículas para difundir sobre a rede, que se agregam ao atingirem uma partícula fixa.



(a) Crescimento de sulfato de cobre em alumínio. Imagem retirada de (CHISHTY et al., 2013, p.2).

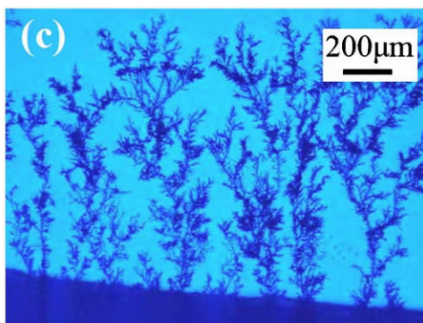


(b) Simulação do modelo DLA com 3600 partículas. Imagem retirada de (WITTEN; SANDER, 1981, p.2).

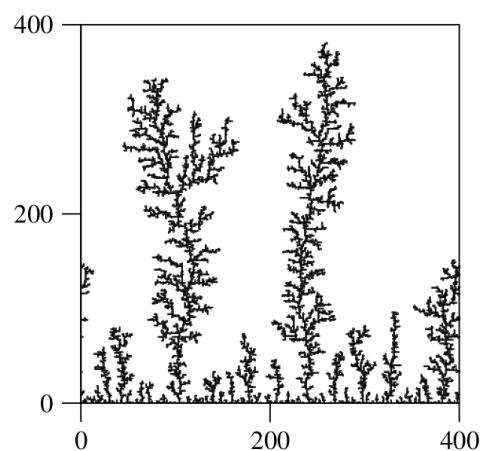
Figura 5 – Comparação entre depósito real e simulação do modelo DLA.

Este modelo tem como característica um crescimento não local, que ocorre quando a probabilidade da altura de um sítio crescer não depende apenas de seus vizinhos, mas sim da estrutura do meio como um todo. Conseqüentemente não é possível determinar uma equação diferencial para este tipo de crescimento, uma vez que os operadores diferenciais são locais.

A deposição limitada por difusão (DLD) (MEAKIN, 1983) é uma adaptação do modelo DLA em que ao invés de se considerar um ponto fixo central na rede quadrática se considera um substrato plano em que as partículas que difundem sobre a rede se agregam ao entrar em contato com o substrato.



(a) Crescimento de prata em zinco. Imagem retirada de (FANG et al., 2006).



(b) Simulação do modelo DLD com 12000 partículas. Imagem retirada de (TASINKEVYCH; TAVARES; De Los Santos, 2006, p.2).

Figura 6 – Comparação entre depósito real e simulação do modelo DLD.

1.3.3 Modelo balístico difusivo

O modelo BDD é um modelo competitivo que considera uma probabilidade p de uma partícula incidente se comportar como o modelo DLD com regra de agregação de segundos vizinhos e probabilidade $1 - p$ para que a partícula incidente seja do modelo BD2 (Figura 7).

A introdução de partículas difusivas no modelo BD2 faz com que o crescimento se torne não local, e como consequência a velocidade de crescimento da interface, o expoente de crescimento e a porosidade aumentam consideravelmente.

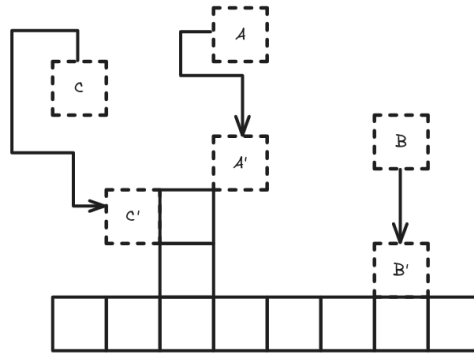


Figura 7 – Deposição balística difusiva com regra de agregação nos segundos vizinhos para $L=8$. As partículas A' e C' são difusivas enquanto a partícula B' é colimada. Todas as partículas tem regra de agregação com segundos vizinhos.

1.4 Difusão

A difusão é um processo extremamente importante na física, com aplicações em diversas áreas, e é frequentemente modelada por um passeio aleatório. Em sua forma mais simples, considera-se uma partícula em um ponto de origem em uma rede d_e -dimensional livre, que, a cada unidade de tempo, dá um passo unitário aleatório em direção a um dos vizinhos, em um dos $2d_e$ possíveis sentidos.

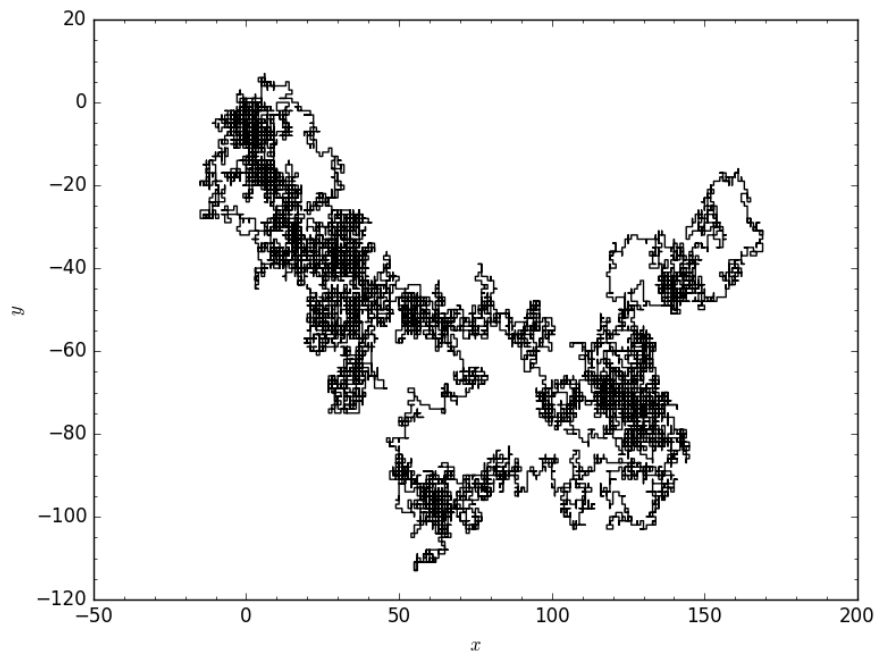


Figura 8 – Exemplo de difusão 2D no meio livre.

A posição da partícula \vec{r} no passo n pode ser descrita como:

$$\vec{r}(n) = \sum_{i=1}^n \vec{e}_i$$

Em que $\vec{\epsilon}_i$ é o vetor do passo unitário no tempo i . $\langle \vec{\epsilon}_i \rangle = \vec{0}$, pois no tempo i cada sentido é igualmente provável, assim $\langle \vec{r} \rangle = 0$. Já o desvio médio quadrático de \vec{r} é dado por:

$$\langle r^2(n) \rangle = \left(\sum_{i=1}^n \vec{\epsilon}_i \right)^2 = n$$

uma vez que para $i \neq j$ temos que $\langle \vec{\epsilon}_i \cdot \vec{\epsilon}_j \rangle = 0$, pois como $\vec{\epsilon}_i$ e $\vec{\epsilon}_j$ são independentes $\langle \vec{\epsilon}_i \cdot \vec{\epsilon}_j \rangle = \langle \vec{\epsilon}_i \rangle \cdot \langle \vec{\epsilon}_j \rangle$.

Em geral se utiliza a unidade de tempo como $t = nt_0$, em que t_0 é o tempo necessário para dar um passo. Também se define o coeficiente de difusão no meio livre:

$$D = \frac{a^2}{2d_e t_0}$$

Que para passos unitários $a = 1$ representa o espaçamento entre os pontos no sistema de coordenadas. Assim a média quadrática se torna:

$$\langle r^2(t) \rangle = 2d_e D t$$

Para um passeio 2D, $D = 1/4$. Na difusão no meio livre, ou aberto, $\langle r^2 \rangle \sim t$, entretanto para meios porosos a difusão tende a ser sub-difusiva, em geral se considera:

$$\langle r^2 \rangle = 2d_e D_{\text{eff}} t^{2/d_w} \quad (1.14)$$

Em que D_{eff} é o coeficiente de difusão do meio e d_w é definido como a dimensão do passeio aleatório, no meio livre $d_w = 2$, mas para meios porosos em geral $d_w \neq 2$. Isto ocorre pois a estrutura dos meios poros gera obstruções para os caminhantes, fazendo com que os passos $\vec{\epsilon}_i$ e $\vec{\epsilon}_j$ se tornem anti-correlacionados.

Os meios estudados neste trabalho possuem uma estrutura porosa fractal, cuja irregularidade afeta a difusão no meio. Esta irregularidade pode ser caracterizada pela dimensão fractal do meio.

1.5 Fractais

Fractais são objetos de estrutura complexa que possuem características que, em geral, não podem ser descritas pela geometria euclidiana, uma das principais propriedades dos fractais é a invariância de escala, na qual um objeto fractal é invariante em relação a uma certa transformação de escala. Fractais são observados em diversos locais na natureza e em geral os fractais mais simples são autossimilares.

Os fractais autossimilares são objetos cujas partes são similares ao objeto todo, tendo como principal característica a invariância de escala isotrópica, como por exemplo o triângulo de Sierpinski (figura 9).

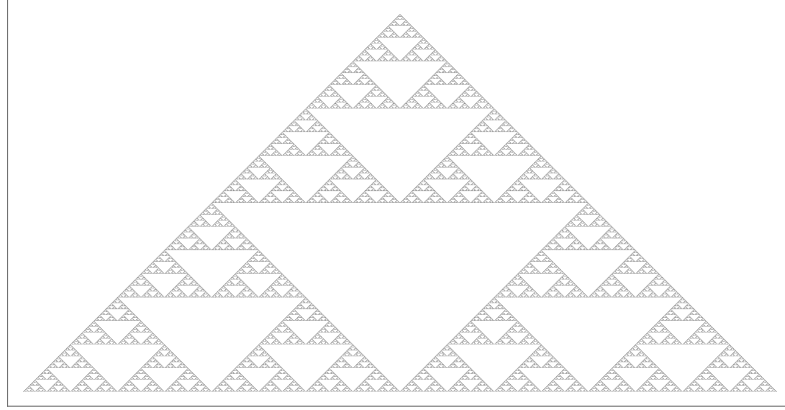


Figura 9 – Triângulo de Sierpinski.

Para objetos 2D comuns, a área escala com a dimensão do espaço euclidiano, por exemplo, ao multiplicar o lado de um quadrado por 3 sua área é multiplicada por 9, que é o fator de escala elevado à dimensão do espaço. Para objetos euclidianos contidos em uma rede d_e -dimensional, a área (ou d_e -volume) A_1 de um objeto ao ser multiplicado por um fator isotrópico δ escala em relação a área do objeto original A_0 com a seguinte expressão:

$$A_1 = \delta^{d_e} A_0,$$

e podemos então definir o número N necessário de objetos originais para cobrir o objeto escalado:

$$N = \frac{A_1}{A_0} = \delta^{d_e}$$

Para objetos fractais, em geral, não é possível definir uma área, mas podemos definir uma dimensão para o objeto observando como o N do objeto se comporta, ao multiplicar o objeto por δ .

A dimensão fractal d_f de um objeto é definida como o expoente em que a quantidade N escala com o fator δ :

$$N = \delta^{d_f} \Rightarrow d_f = \frac{\log(N)}{\log(\delta)}$$

Para o triângulo de Sierpinski, ao utilizar um fator de $\delta = 2$ são necessários $N = 3$ do triângulo original e portanto:

$$3 = 2^{d_f} \Rightarrow d_f = \frac{\log(3)}{\log(2)} \approx 1.58496$$

Para objetos que têm dimensão fractal inteira, N pode ser interpretado como as medidas euclidianas tradicionais de comprimento, área e volume, mas para objetos de

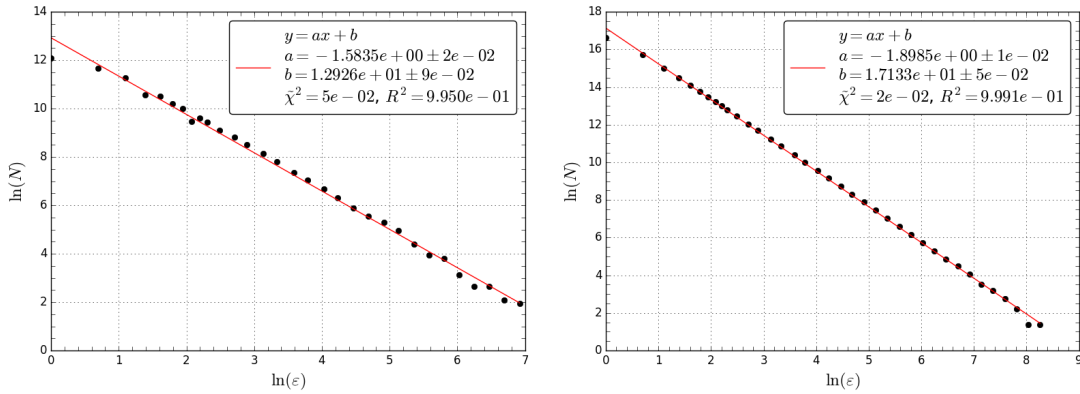
dimensão fractal não inteira, não é possível utilizar estes conceitos para fazer medidas do objeto, pois uma tentativa de calcular seu comprimento gera um resultado infinito e uma tentativa de calcular sua área retorna zero, como no exemplo do triângulo de Sierpinski. Para este tipo de objeto é necessária a dimensão fractal para caracterizá-lo. Em geral se define a dimensão fractal como:

$$d_f = \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{\log(N)}{\log(\delta)} \quad (1.15)$$

Os meios porosos gerados pelas deposições são fractais aleatórios, que são gerados forma probabilística, e em geral tem mais aplicação, entretanto não é possível calcular sua dimensão fractal da mesma forma que para fractais determinísticos. Para calcular sua dimensão fractal, são necessários métodos computacionais, dentre eles o mais comum é o *box-counting*, que consiste em dividir o espaço no qual o objeto fractal está contido em caixas de lado ε e contar o número de caixas $N_b(\varepsilon)$ ocupadas pelo fractal analisado.

Podemos notar que escalar o tamanho ε das caixas por um fator δ é equivalente a escalar o objeto fractal por um fator $1/\delta$, o que dá origem à lei de escala:

$$N_b(\varepsilon) \sim \varepsilon^{-d_f} \quad (1.16)$$



(a) Dimensão fractal obtida para o triângulo de Sierpinski. (b) Dimensão fractal obtida para modelo de percolação crítica.

Figura 10 – Resultados do método de *box-counting*.

Na figura 10 é possível ver os resultados produzidos pelo método para diferentes fractais. Os valores de referência para as dimensões fractais na literatura são: para o triângulo $d_f \approx 1.58496$, e para o modelo de percolação crítica $d_f \approx 1.89583$ (AVRAHAM, 2000, p.25), em concordância com o que se obtém pelo método de *box-counting*. A figura foi obtida a partir da implementação do método de forma autônoma e também serve para atestar a validade do algoritmo desenvolvido.

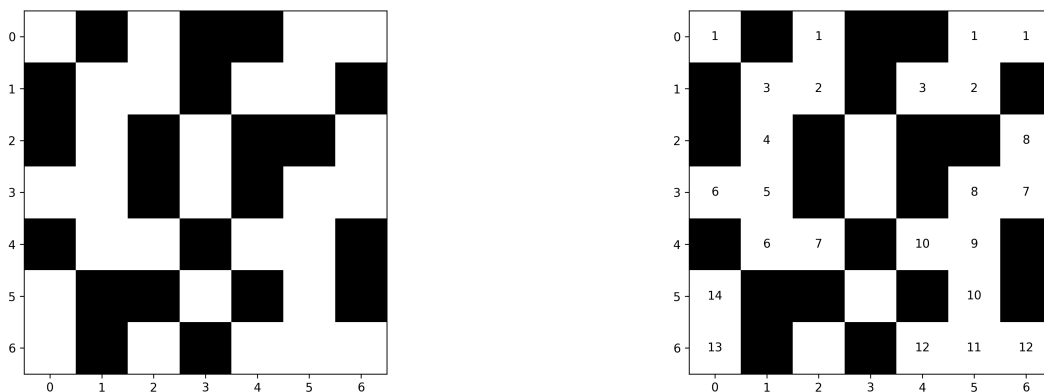
2 Metodologia

Estudamos o crescimento, o transporte e a infiltração em filmes finos porosos por meio de simulações computacionais, fazendo uso de modelos discretos de crescimento. Os programas foram desenvolvidos de forma autônoma e, ao executá-los, são geradas amostras analisadas neste trabalho. Todos os dados obtidos são médias dos dados de cada uma das amostras simuladas.

Primeiramente foi programado o modelo BD 1D no qual fizemos a análise da evolução temporal da altura média e da rugosidade, que utilizamos para verificar se a implementação dos algoritmos estava correta, comparamos os resultados obtidos para os expoentes de escala com o esperado para a classe KPZ.

Computacionalmente isto foi feito utilizando um fluxo unitário de partículas no qual utilizando um vetor e a regra de crescimento do modelo obtivemos a evolução da altura da interface. A partir dela, calculamos a altura média e a rugosidade em tempos em progressão geométrica. Para a análise das propriedades estruturais utilizamos uma matriz com a posição de cada partícula depositada.

Após validar a implementação, definimos a porosidade da altura da amostra que é a porosidade de uma faixa de espessura de uma camada na altura de camada Y e analisamos ela em função de Y , para isto, removemos as camadas acima da altura mínima da interface, onde a porosidade é crescente com a altura porque esta região não se encontra preenchida. Com os resultados constatou-se um regime de saturação de porosidade, e então foram selecionadas faixas quadradas a partir da altura de saturação da porosidade e da rugosidade. Nelas foi utilizado um algoritmo de *grass fire* em uma das extremidades para identificar a espessura com que sempre seria possível infiltrar nas faixas (Figura 11).



(a) Perfil inicial.

(b) Simulação da atribuição de rótulos.

Figura 11 – Funcionamento do algoritmo de *grass fire*. Os poros são representados pelos sítios brancos.

O algoritmo de *grass fire* programado funciona identificando os sítios vazios na primeira altura da faixa e os atribuindo um rótulo igual a 1, em sequência estes rótulos são propagados iterativamente em primeiros vizinhos até que a iteração não seja mais possível, então os rótulos são salvos em uma matriz. A partir desta matriz determinamos a espessura possível de infiltração nas faixas.

Em seguida implementamos o modelo BD2 1D e repetimos a análise feita para o modelo BD. Sabendo a espessura com que o BD2 sempre gera poros percolantes, utilizamos uma faixa com essa espessura e analisamos o comprimento de infiltração na faixa e identificamos os poros percolantes utilizando o algoritmo de *grass fire* em ambas as extremidades da faixa e isolando apenas os sítios percorridos por ambos os lados. Com os poros percolantes estudamos a difusão e a dimensão fractal nesses meios.

Para a difusão, colocamos uma partícula para fazer um passeio aleatório a partir de uma posição com altura de metade da espessura do poro percolante. A partícula difunde dando passos aleatórios em primeiros vizinhos, que só são aceitos caso o passo seja dado para um sítio vazio. Em cada amostra esse processo é feito diversas vezes, e obtivemos a evolução temporal da posição média quadrática. Para o tempo final de difusão escolhemos metade da espessura da faixa, que é o tempo teórico mínimo para a partícula atingir as bordas verticais.

Já para a análise de infiltração, consideramos que o filme separa duas regiões, de um lado há uma fonte de soluto e do outro, um dreno, com concentrações fixas $C=1$ e $C=0$ respectivamente. As moléculas do soluto se difundem pelo meio poroso tentando executar passos aleatórios para seus primeiros vizinhos, que são aceitos apenas se o sítio sorteado estiver vazio. A fonte é modelada por uma camada de sítios ocupada por moléculas de soluto em contato com a extremidade inferior do filme. Quando uma delas penetra no meio poroso, deixando a fonte, uma nova partícula é recolocada no lugar da que acabou de sair (mantendo a concentração fixa). Quando uma das partículas de soluto alcança o dreno, que fica do lado oposto à fonte, ela é removida permanentemente do sistema. Fazendo isto, obtivemos a evolução temporal do comprimento de infiltração das amostras, que é definido como a razão entre o volume de poros ocupados pelas partículas e a área da borda infiltrada.

Por fim, desenvolvemos o modelo competitivo BDD 1D e o analisamos em função da probabilidade p para uma partícula ser difusiva, neste modelo repetimos o estudo de crescimento feito para o modelo BD e também a análise da porosidade da altura da amostra.

3 Resultados

Primeiramente, para verificar se a implementação dos códigos está correta, foi implementado o modelo balístico no qual obtivemos a velocidade média de crescimento e os expoentes de escala. Também obtivemos a dependência da porosidade de uma altura da filme em relação à altura do filme, e a probabilidade de percolação em função da espessura nas faixas quadradas.

Em seguida aplicamos a mesma análise para o modelo BD2 e obtivemos a evolução do comprimento de infiltração na amostra, e também estudamos a dimensão da caminhada, o coeficiente de difusão efetivo e a dimensão fractal dos poros percolantes.

Por fim analisamos o modelo BDD com $L = 512$ fixo e com a probabilidade p variando. Estudamos as mesmas grandezas do modelo BD, exceto a probabilidade de percolação.

3.1 Modelo BD

Foi simulado o modelo balístico, no qual, para testar se a implementação está correta, analisamos a altura média e a rugosidade da superfície (desvio padrão das alturas) utilizando as equações (1.1) e (1.2), bem como a dependência da porosidade em relação à altura. Foram utilizadas 500 amostras do modelo, com diferentes tamanhos e com tempo final de deposição de 100 mil camadas. Os dados obtidos são a média destas amostras e os ajustes de curva foram feitos utilizando a lei de potência:

$$y = ax^b$$

Os gráficos das alturas médias obtidas em função do tempo de deposição foram colocadas na figura 12. Pelos resultados do gráfico 12 o expoente b obtido é suficientemente próximo de 1 para se dizer que a altura média da interface é proporcional ao tempo de deposição de uma camada, e que a velocidade de crescimento a da altura média pode ser considerada invariante em relação ao tamanho L da interface, devido à baixa variação nos coeficientes do ajuste.

O resultado para a velocidade média de crescimento da interface $v = 2.131(1)$ é próximo ao resultado de $2.13986(5)$ obtido em (CARRASCO et al., 2014, p.6) para o modelo de *etching*, que é similar ao BD. Para o cálculo do melhor valor de v foi utilizada a média entre as velocidades obtidas nos ajustes e seu desvio padrão, este método foi utilizado para obter barras de erro mais realistas e que possam abranger a velocidade nos limites assintóticos de tamanho e tempo.

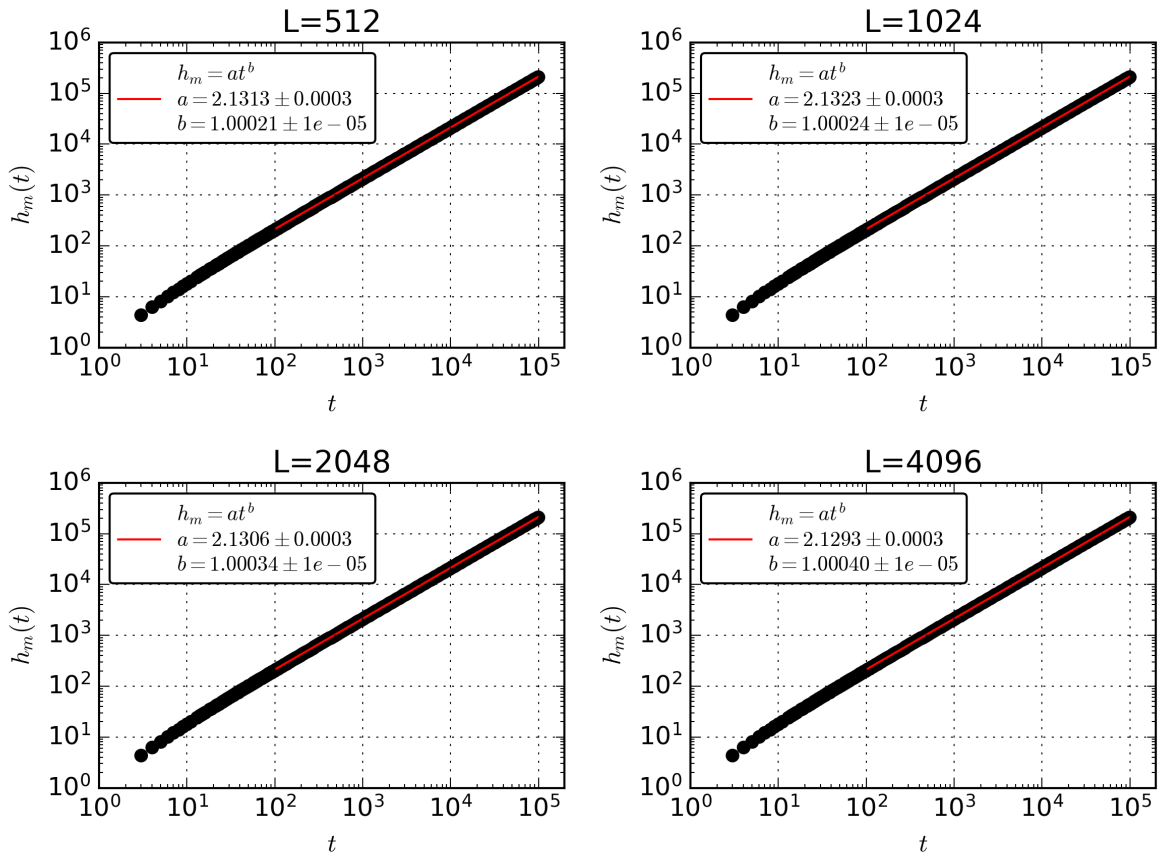


Figura 12 – Gráfico da altura média em função do tempo de deposição.

As rugosidades em função do tempo obtidas foram colocadas na figura 13, e a análise da rugosidade de saturação em função do tamanho da superfície na figura 14. No início do crescimento, as correlações entre as alturas não se espalharam pelo sistema, de forma que neste regime o expoente de crescimento tende para o regime de Poisson, em que $\beta = 1/2$. Como estamos interessados em estudar os efeitos gerados pelas correlações do sistema, esse regime foi desconsiderado.

O expoente de rugosidade obtido $\alpha = 0.483(9)$ é compatível com a classe KPZ, já o expoente de crescimento aumenta conforme o do tamanho do sistema aumenta, o que indica a possibilidade da apresentação da escala KPZ em sistemas de tamanhos maiores, e também mostra o efeito de tamanho finito no expoente.

Além disso, o modelo balístico apresenta uma correção conhecida como rugosidade intrínseca (ALVES; OLIVEIRA; FERREIRA, 2014), que produz este desvio para baixo no expoente de crescimento em tempos finitos. Para evitar este efeito é necessária uma simulação com tamanho e tempos assintóticos, entretanto, mesmo com esta redução, $\beta = 0.3060(5)$ para $L = 4096$ é maior que β da maioria das classes conhecidas, indicando que ele seria da classe KPZ ou da classe de deposição aleatória. Porém esta não gera saturação da rugosidade, devido à falta de correlações entre colunas vizinhas, e, portanto, indicando

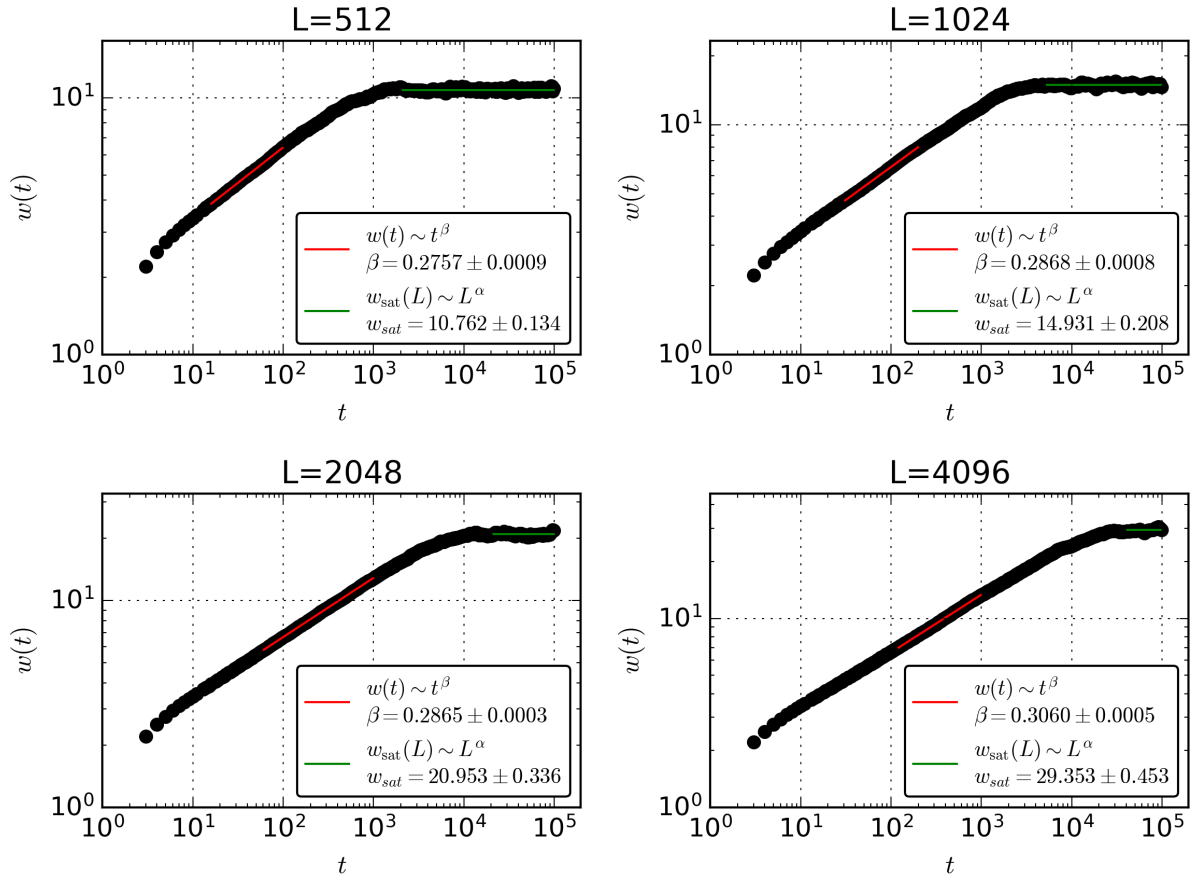


Figura 13 – Gráficos de $w(t)$ para diferentes tamanhos L . Os pontos discretos descrevem os dados simulados enquanto a reta vermelha representa um ajuste por lei de potências, e a reta verde é a rugosidade de saturação média.

que os resultados são compatíveis com a classe KPZ. Como o expoente de crescimento sofre variações relevantes ao mudar o tamanho do sistema, se considera o expoente obtido nos sistemas que mais se aproximam do regime assintótico de tamanho da interface e tempo de deposição.

Então foi analisada a porosidade da altura das amostras em função da altura Y em que foram obtidos os resultados da figura 15, onde foi possível perceber que esta porosidade praticamente não varia a partir da altura 200 dos filmes para os diferentes tamanhos L . Também é possível constatar que o valor de saturação da porosidade ε_{sat} é invariante em relação ao tamanho L das amostras. Como no regime de saturação ε_{sat} é considerado constante podemos dizer que ele é equivalente à porosidade total após a saturação da porosidade na altura Y . Para a determinação do melhor valor de ε_{sat} foi utilizado o mesmo método utilizado para a velocidade média de crescimento, em que foi encontrado o valor de $\varepsilon_{sat} = 0.532(1)$.

Como temos um fluxo de partículas 1 camada por unidade de tempo, caso o modelo não tivesse agregamento lateral, deveríamos ter $v = 1$ em que a interface, na média, cresce uma camada por unidade de tempo. Podemos então relacionar a velocidade de crescimento

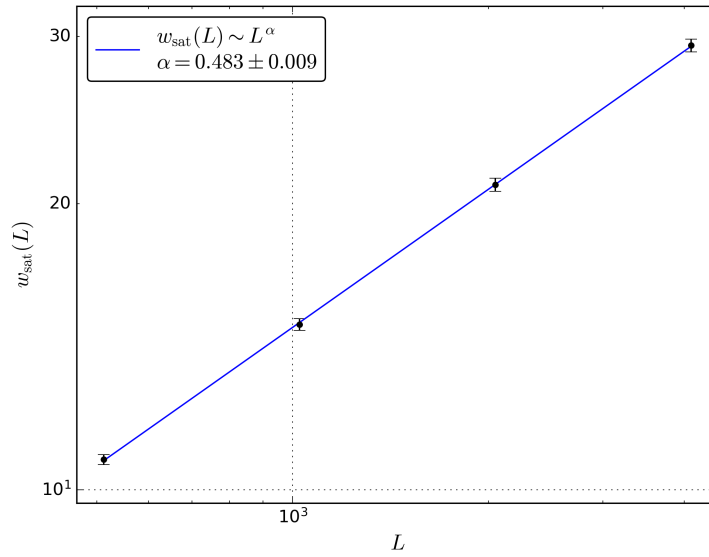


Figura 14 – Gráfico de $w_{sat}(L)$. Os pontos discretos descrevem os dados simulados enquanto a reta contínua, o ajuste de curva por lei de potências.

e a porosidade considerando que o número de poros introduzidos por unidade de tempo N_p é dado por:

$$N_p = v - 1,$$

com isso podemos considerar o volume total V_t de poros V_p gerados em um intervalo de tempo t :

$$V_p = N_p L t, \quad V_t = v L t,$$

e utilizando a definição de porosidade chegamos na relação:

$$\varepsilon_T = 1 - \frac{1}{v} \quad (3.1)$$

Com a expressão (3.1) é possível calcular no regime de saturação $\varepsilon_T = 0.5307(2)$ que está fora da discrepância de ε_{sat} , entretanto usando o último como referência eles têm um erro relativo de apenas 0.2%.

A partir desses resultados foi utilizado o algoritmo de *grass-fire* para identificar a probabilidade de percolação em faixas quadradas da amostra nas alturas de saturação da porosidade e da rugosidade, os resultados foram colocados na figura 16. Com ela foi possível determinar que o modelo BD gera poros percolantes de espessura da ordem de no máximo 200 camadas, independentemente do tamanho da interface. Também notamos do gráfico que a probabilidade de percolação a partir da saturação da rugosidade é levemente maior que a probabilidade de percolação a partir da saturação da porosidade para o modelo BD.

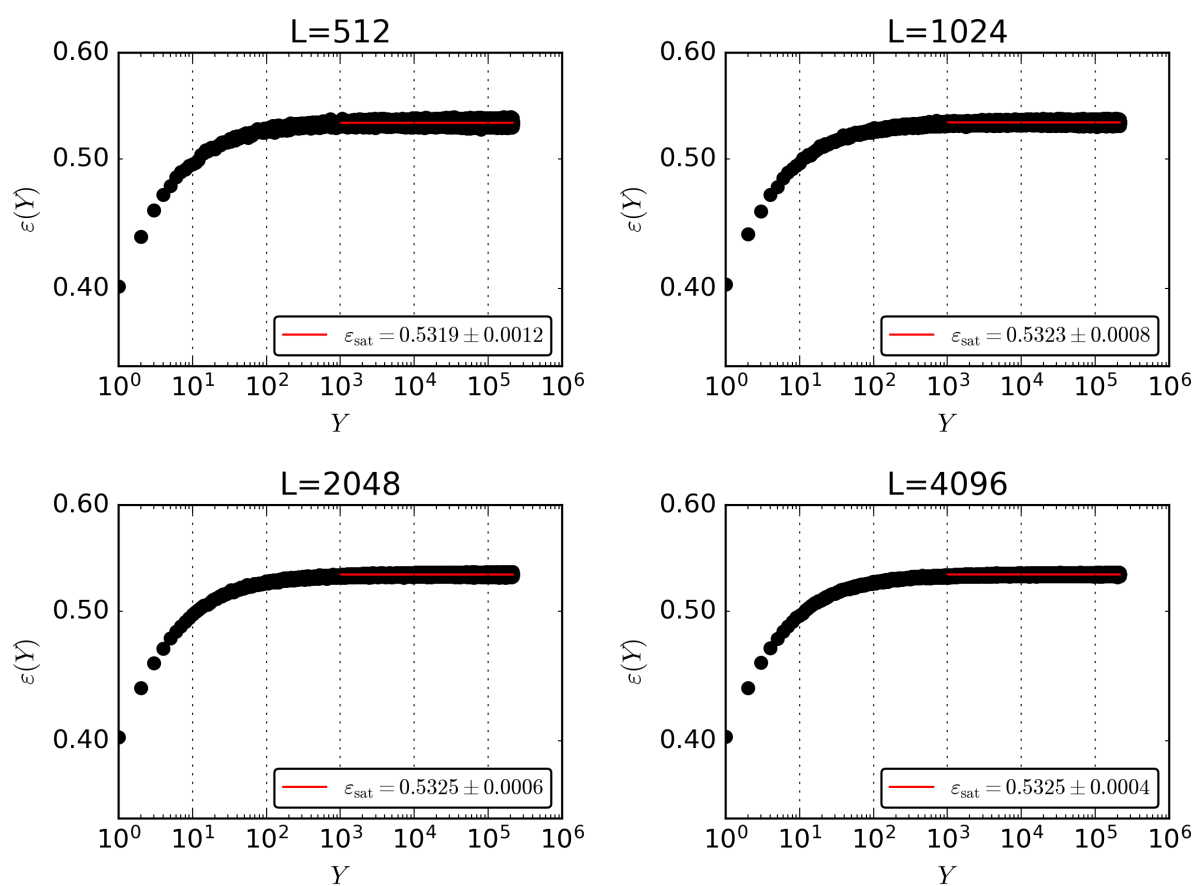


Figura 15 – Gráfico da porosidade da altura Y em função da altura da amostra no modelo BD. A reta vermelha representa a porosidade média do intervalo.

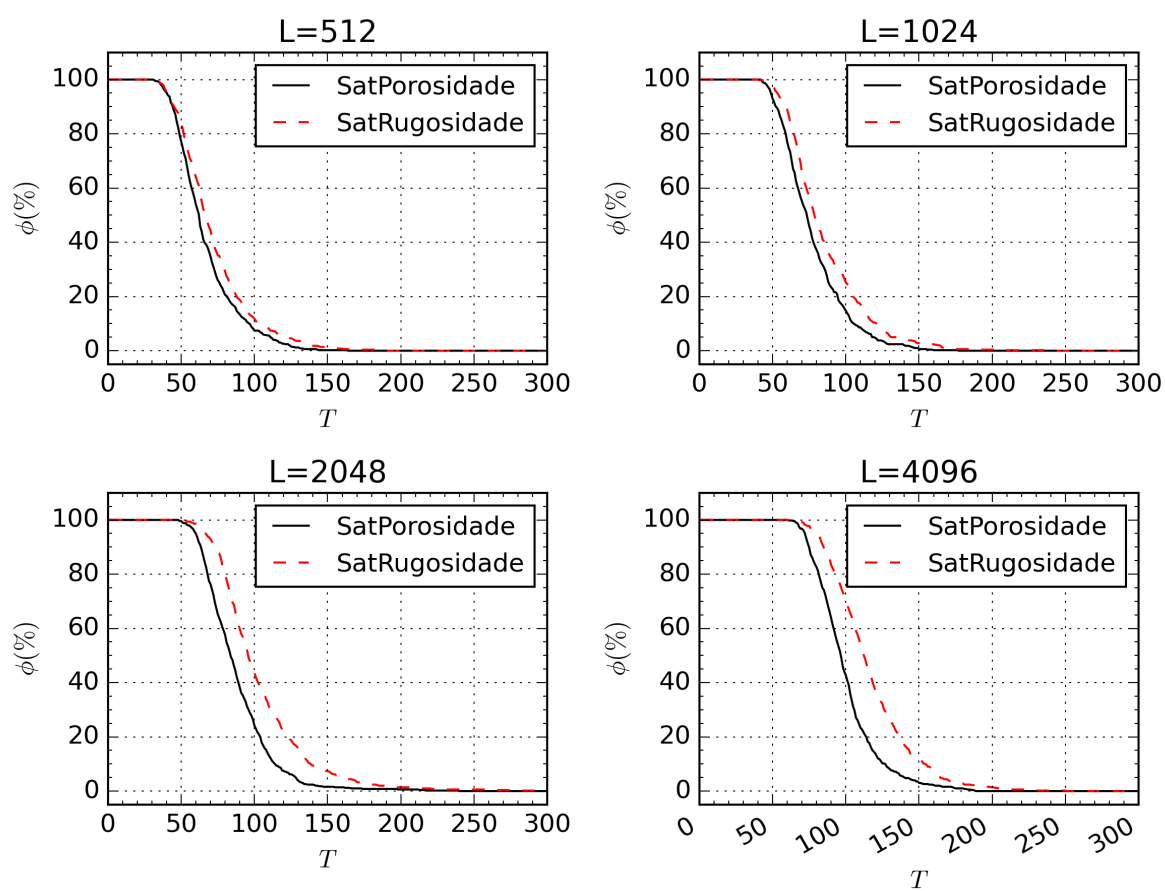


Figura 16 – Probabilidade de percolação $\phi(T)$ do modelo BD.

3.2 Modelo BD2

Com o resultado anterior se constatou que o modelo BD gera poros percolantes muito finos, e que um modelo de maior interesse seria o modelo BD2, que, pela natureza do modelo, gera mais porosidade e portanto tem maior chance de gerar poros percolantes mais espessos.

Foi feita a mesma análise do modelo BD em que foram utilizadas 100 amostras do modelo com tempo final de deposição de 100 mil camadas. Os resultados obtidos são expressos a seguir.

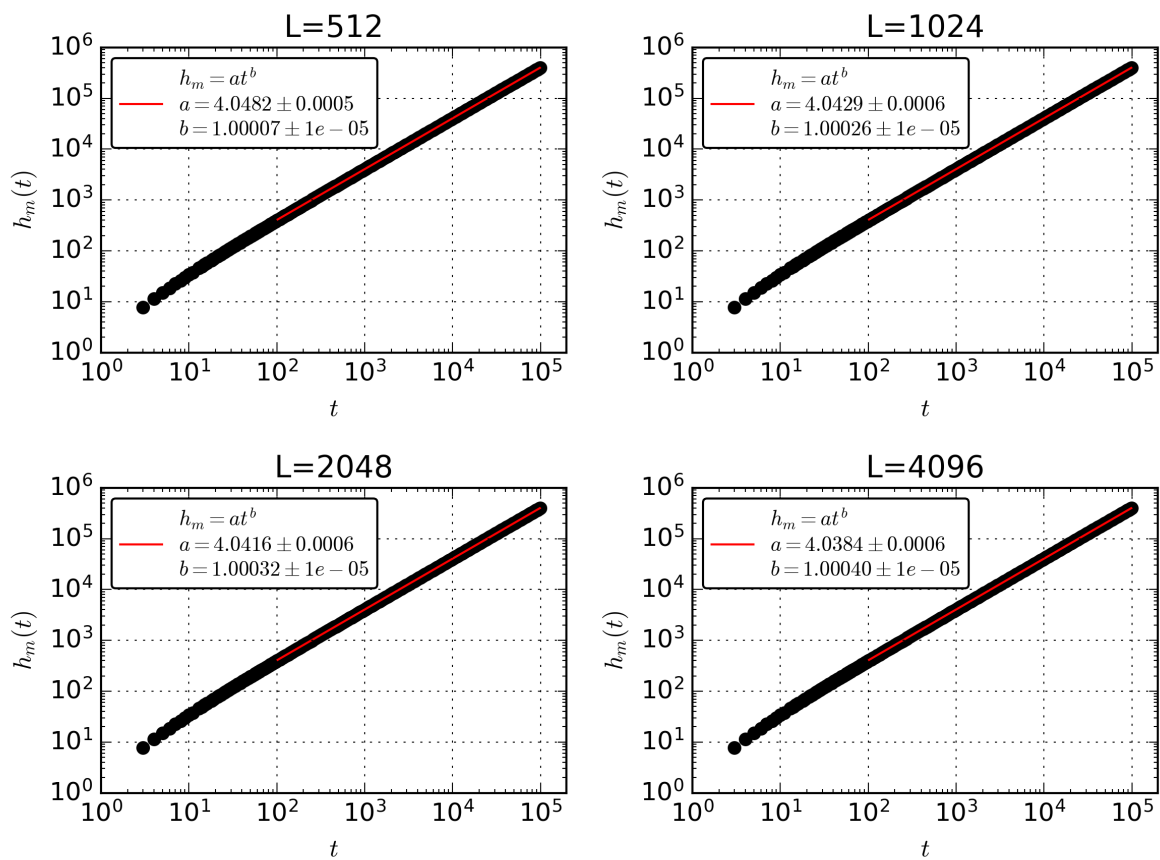


Figura 17 – Evolução da altura média para o modelo BD2.

As mesmas constatações feitas para o modelo BD servem para o modelo BD2 em relação à altura média, entretanto como o agregamento neste modelo é diagonal, há um aumento substancial na velocidade de crescimento da altura média da interface, que é cerca de 90% maior que a velocidade do modelo BD com melhor valor de $v = 4.042(4)$.

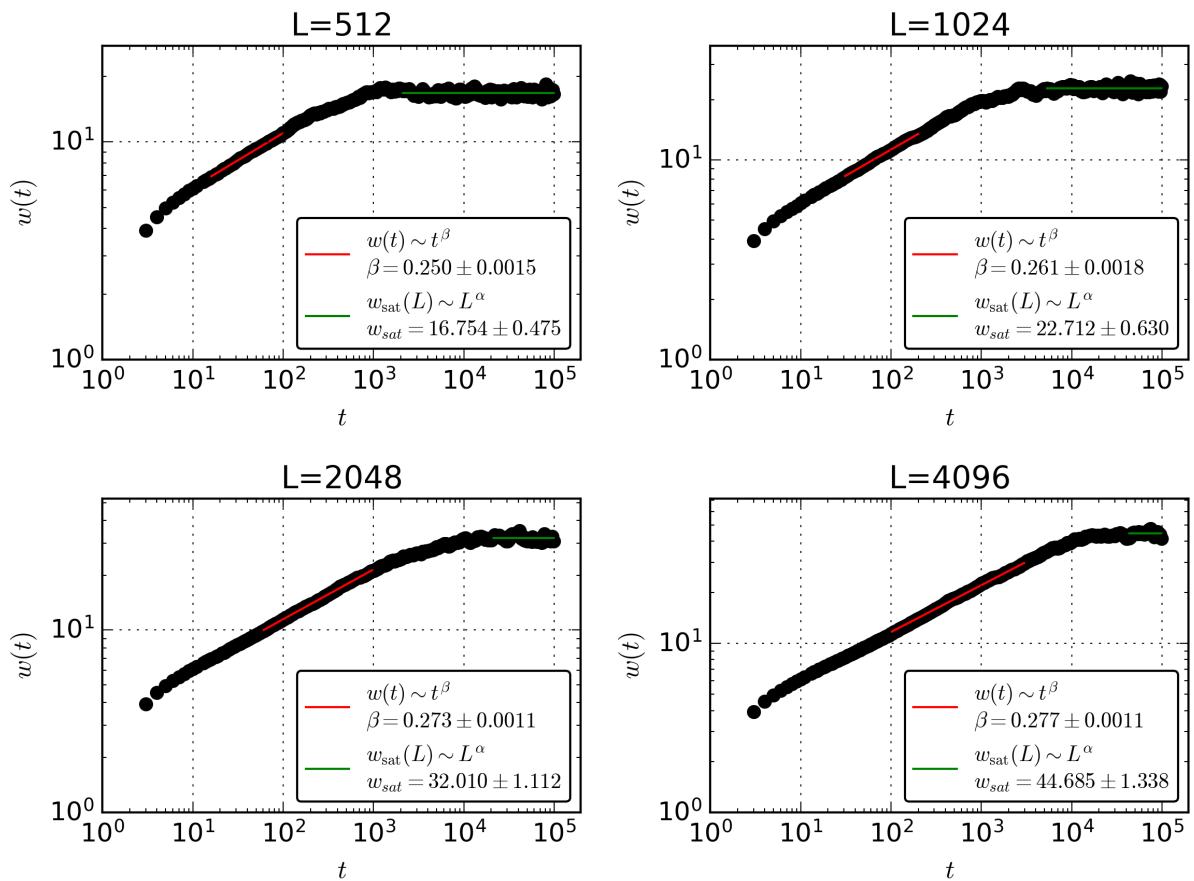


Figura 18 – Evolução temporal da rugosidade para o modelo BD2.

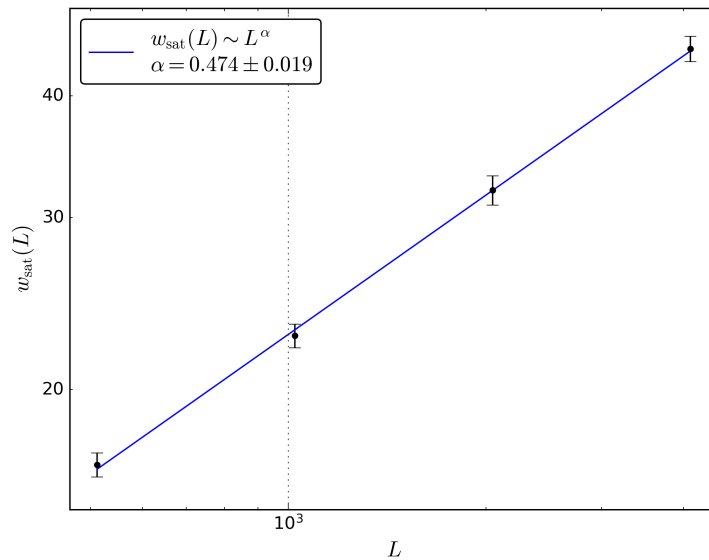


Figura 19 – Gráfico das rugosidades de saturação em função do tamanho da interface para o modelo BD2.

Na figura 18 novamente é possível observar o aumento no expoente de crescimento conforme o aumento do tamanho da interface, entretanto os resultados para este expoente são menos compatíveis com a classe KPZ do que os obtidos com o modelo BD.

Isto pode ter ocorrido pois a regra de agregamento diagonal pode fazer com que o modelo BD2 tenha mais rugosidade intrínseca do que o modelo BD, que é mais intensa conforme maiores forem os saltos de altura δh que ocorrem na deposição (ALVES; OLIVEIRA; FERREIRA, 2014). Apesar destas considerações, o melhor expoente para o modelo BD2 de $\beta = 0.277(1)$ ainda é adequado para considerar o modelo da classe KPZ.

Já o expoente de rugosidade obtido no gráfico 19, apesar de ser um pouco menos compatível com a classe KPZ em relação ao obtido pelo modelo BD, ainda é um valor próximo ao esperado pela classe. Esse expoente desvia menos pois a rugosidade intrínseca tem mais influência no regime de crescimento do que no regime de saturação da rugosidade.

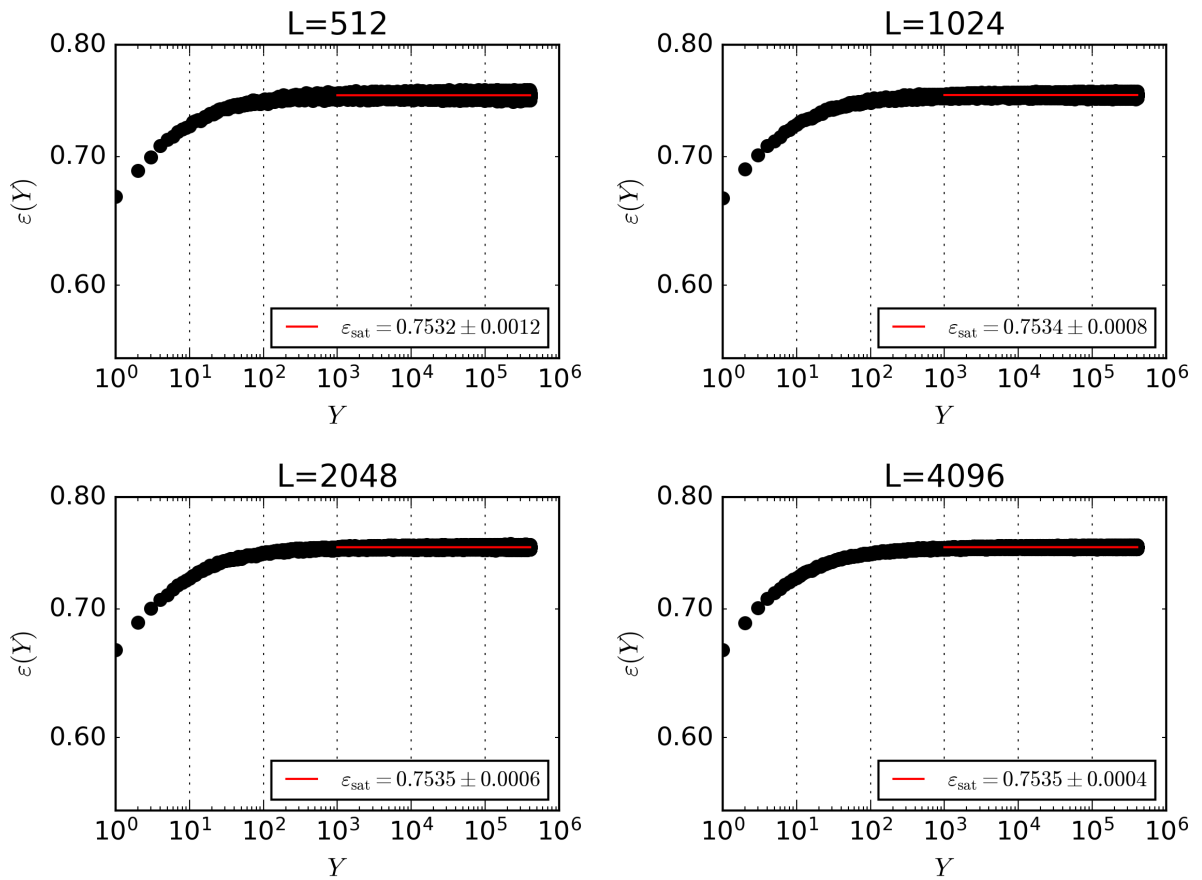


Figura 20 – Porosidade da altura em função da altura Y do modelo BD2.

Analogamente ao modelo BD, o modelo BD2 também tem uma saturação da porosidade independente do tamanho da interface, em que a porosidade satura a partir da altura 200 das amostras. Encontramos $\varepsilon_{\text{sat}} = 0.753(1)$ como melhor valor para o modelo BD2, novamente comparando com a resultado da expressão (3.1), após a saturação da porosidade, $\varepsilon_T = 0.7526(2)$ com ε_{sat} vemos que os valores estão dentro do intervalo de erro e tem erro relativo de 0.4%.

Com a probabilidade de percolação do modelo BD2 (Figura 21) é possível perceber, diferentemente do modelo BD, que a probabilidade de percolação aparenta aumentar com

o tamanho da interface, além disso, o modelo gera faixas percolantes muito maiores que o modelo BD.

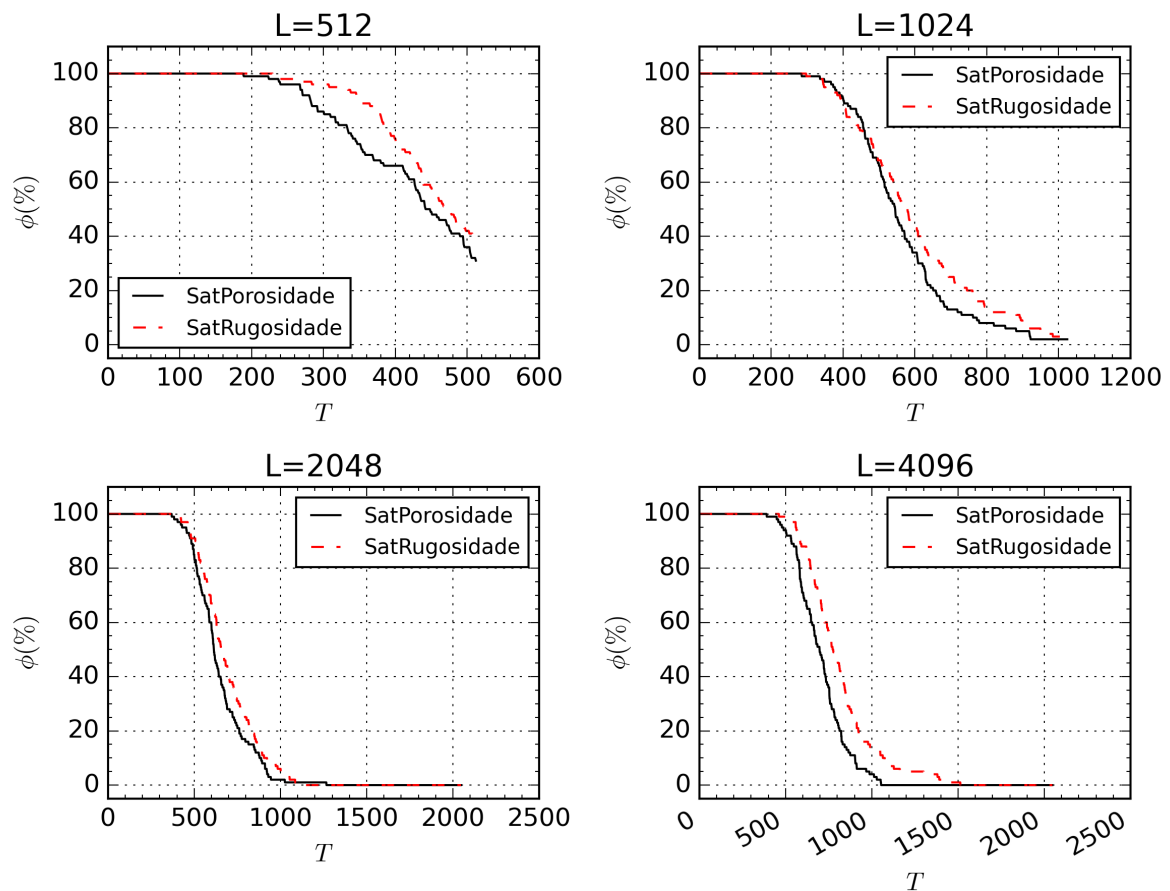


Figura 21 – Probabilidade de percolação do modelo BD2.

O gráfico também indica que a probabilidade de percolação, assim como no modelo BD, é maior a partir da saturação da rugosidade. Isto ocorre pois no regime de saturação da rugosidade há uma maior diferença de altura entre os sítios, o que promove maior organização vertical aos poros, então, ainda que ambos os regimes possuam a mesma porosidade, é mais fácil infiltrar a partir da saturação da rugosidade.

A partir destes resultados foram utilizadas faixas de espessura 200 a partir da saturação da rugosidade em que foram identificados os poros percolantes das faixas utilizando o algoritmo de *grass fire* e foi feita a simulação de infiltração da faixa. Com cada poro percolante foram feitas simulações de difusão, e foi estimada a dimensão fractal do *cluster* a partir do método de *Box-counting*, e foi feita a média entre as amostras.

Como esperado foi obtido na figura 22 um expoente de caminhada sub-difusivo de $d_w = 2.27(2)$ utilizando a equação (1.14) e a seguinte equação no expoente do ajuste vermelho do gráfico 22:

$$d_w = 2/a,$$

no gráfico identificamos dois regimes, no primeiro se constatou que no início da difusão a partícula não é tão afetada pelas restrições do meio e o expoente de caminhada é muito próximo ao expoente no meio livre, neste regime foi obtido o coeficiente de difusão efetivo comparando b com a equação (1.14) que resultou em $D_{\text{eff}} = 0.156(2)$, menor que o coeficiente de difusão do meio livre.

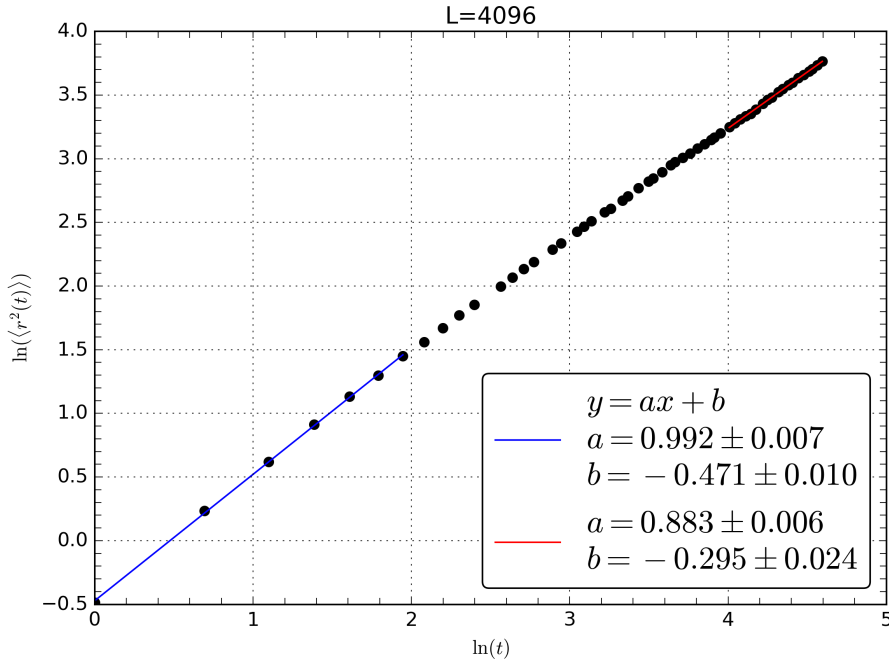


Figura 22 – Resultados da difusão para o modelo BD2.

Entretanto nos códigos também foi obtida a porosidade efetiva de $\varepsilon_{\text{eff}} = 0.166(2)$ para os poros percolantes; com ela utilizamos a equação (1.13) e calculamos a tortuosidade como $\tau = 0.27(3)$. τ não pode ser menor que 1, concluímos que o regime inicial faz com que a posição média quadrática cresça muito rápido inicialmente, impedindo uma estimativa confiável do coeficiente de difusão efetivo por este método, devendo então ser estimado de outra forma. Apesar disso o expoente obtido no fim da curva é mais condizente com o esperado. O algoritmo de difusão foi testado no modelo de percolação crítica com tamanho de 4096, para o qual obtivemos $d_w = 2.740(4)$ no gráfico 23. Em comparação com o obtido em outros trabalhos $d_w = 2.8784(8)$ (CARRASCO; REIS, 2021), o erro relativo é de 5%.

A partir das figuras 24 e 25 foram obtidos o expoente de infiltração $\nu = 0.3737(5)$ e a dimensão fractal dos poros percolantes $d_f = 1.705(9)$ para o modelo BD2. Com estes resultados é possível determinar a dimensão fractal da borda de entrada d_b na infiltração dada por (Aarão Reis, 2016):

$$d_b = d_f - \nu d_w,$$

Esta expressão nos permite especular a dimensão fractal da borda infiltrada como $d_b = 0.86(1)$, esse resultado pode ser verificado com um método de análise da dimensão fractal da borda dos poros percolantes em trabalhos futuros.

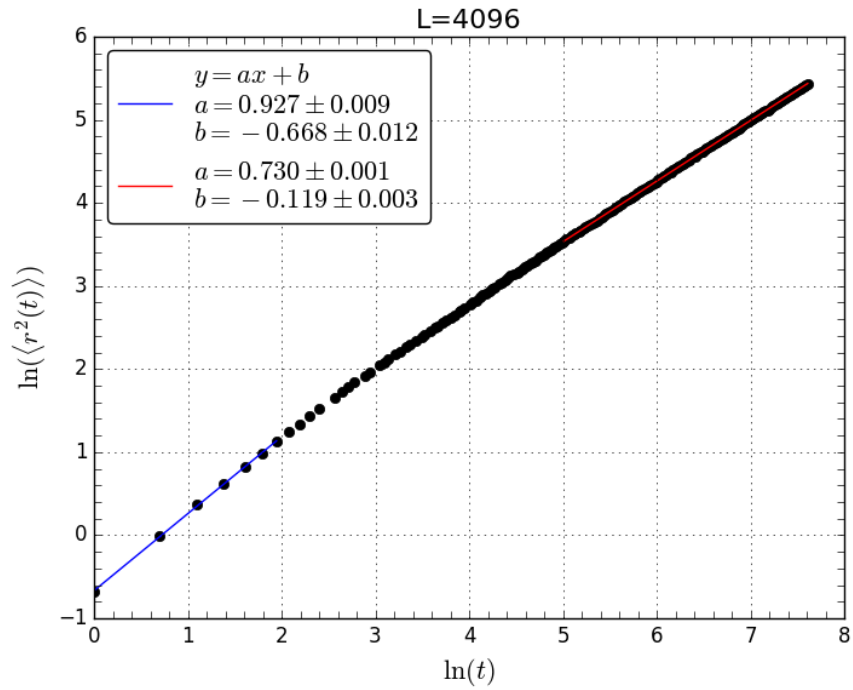


Figura 23 – Resultados da difusão para o modelo de percolação crítica.

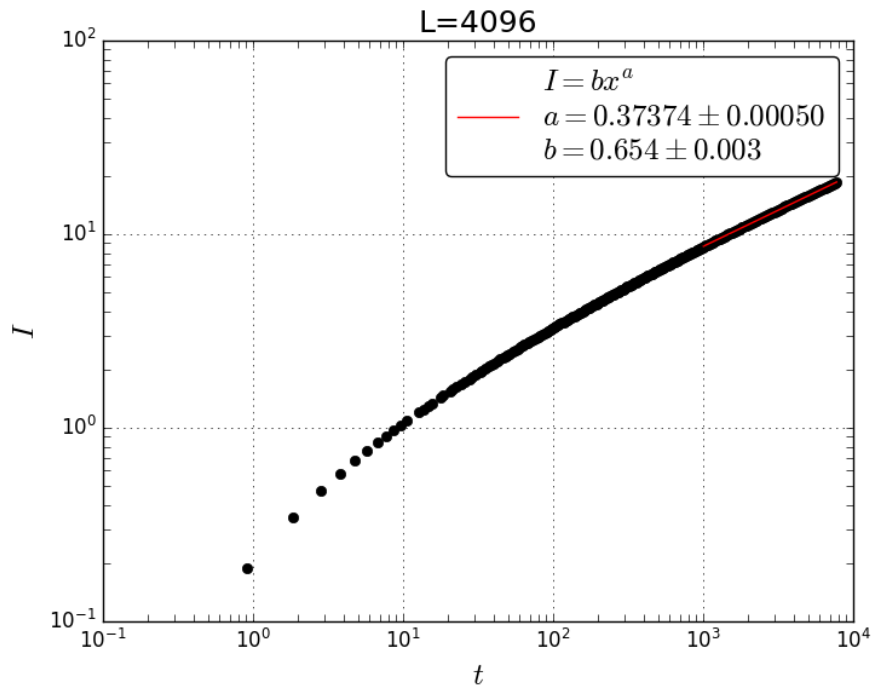


Figura 24 – Resultados da infiltração do modelo BD2.

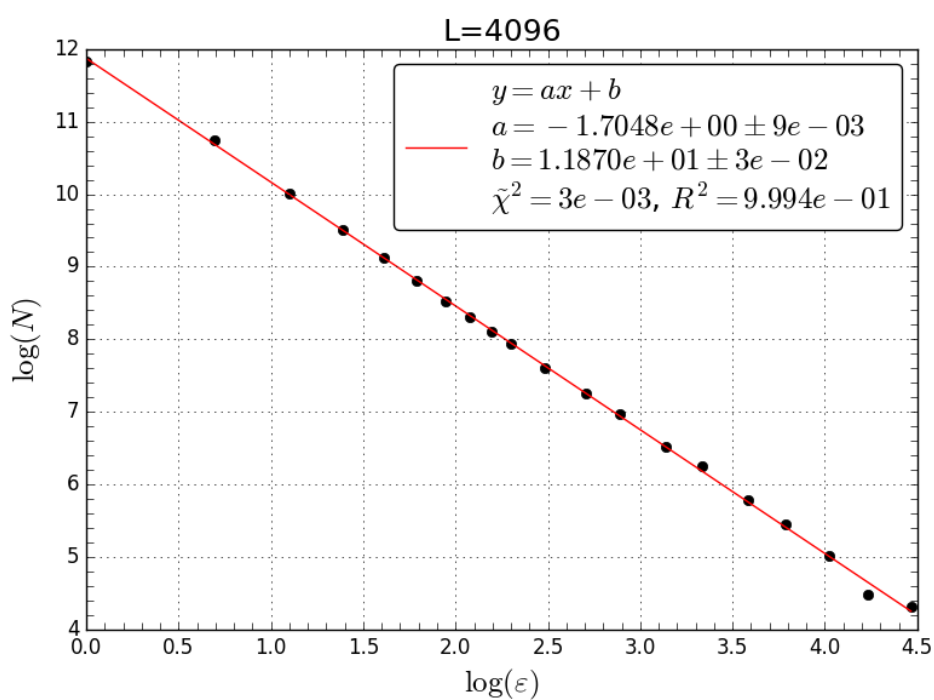


Figura 25 – Resultados da dimensão fractal dos poros percolantes do modelo BD2.

3.3 Modelo BDD

Nesta seção foram utilizadas 100 amostras de tamanho de interface $L = 512$ para os dados quantitativos.

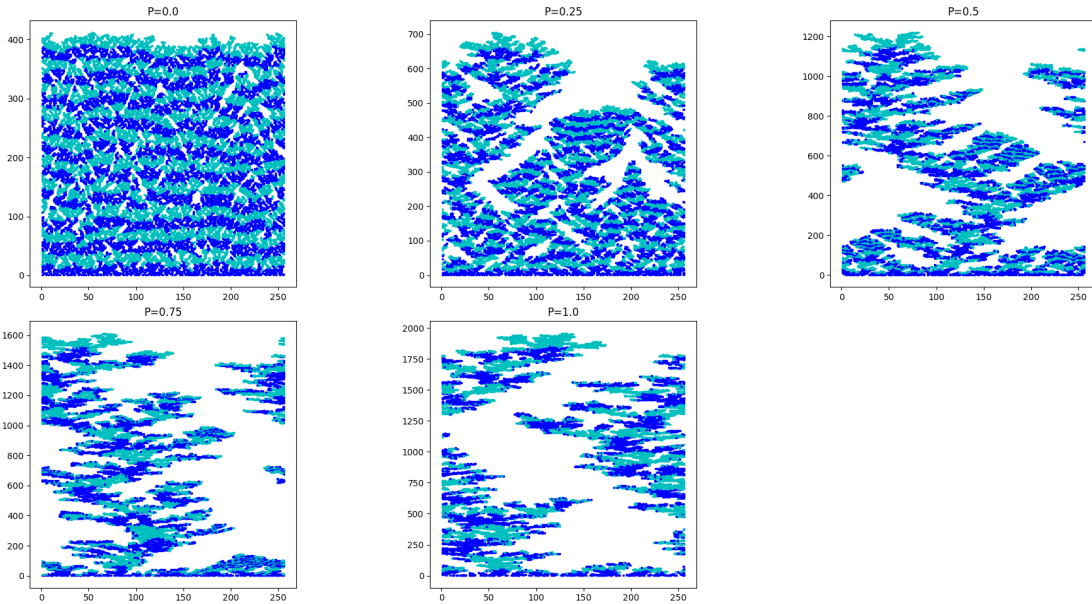


Figura 26 – Perfis para diferentes p do modelo BDD com $L=256$. Todos os perfis têm o mesmo número de partículas depositadas.

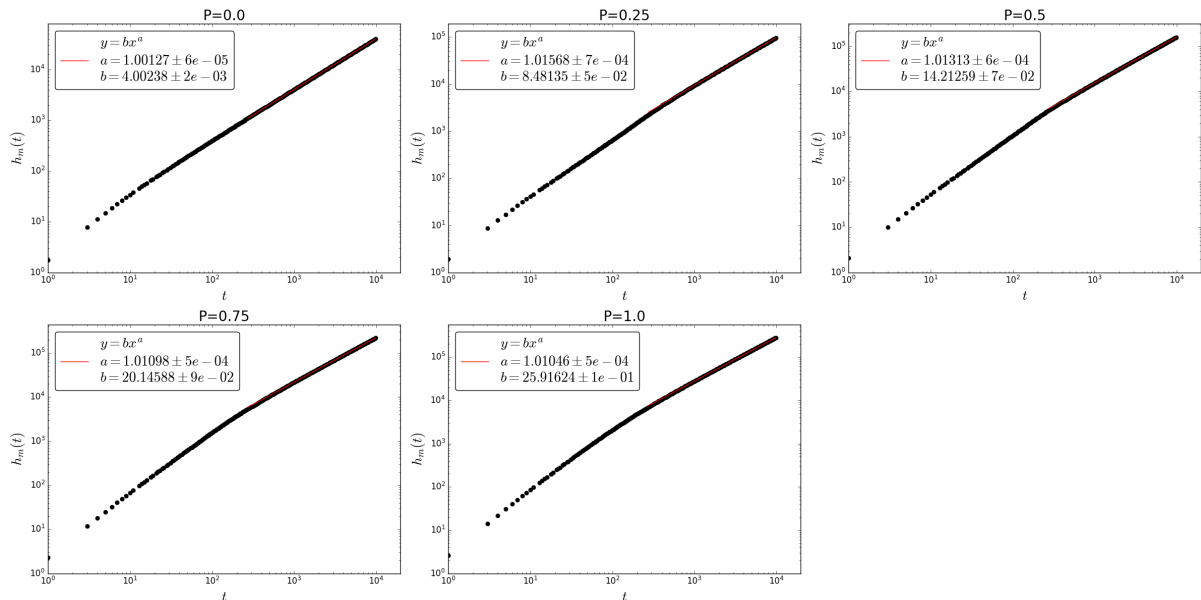


Figura 27 – Dependência da altura média com a probabilidade de uma partícula ser difusiva.

Primeiramente podemos ver a mudança de morfologia para cada uma das probabilidades na figura 26. É possível notar que com o aumento de p começam a surgir “árvores”

de partículas que tornam o meio cada vez menos compacto, para as probabilidades de 0.75 a 1 é possível notar que o filme todo é praticamente uma única grande “árvore”.

Evidentemente pela figura 27 a introdução de partículas difusivas aumenta substancialmente a velocidade média de crescimento da interface. Isto ocorre pois o crescimento não local gerado pelas partículas difusivas incentiva o surgimento de zonas de captura que funcionam como um para-raio de partículas fazendo com que a altura média da interface cresça muito em comparação ao fluxo colimado.

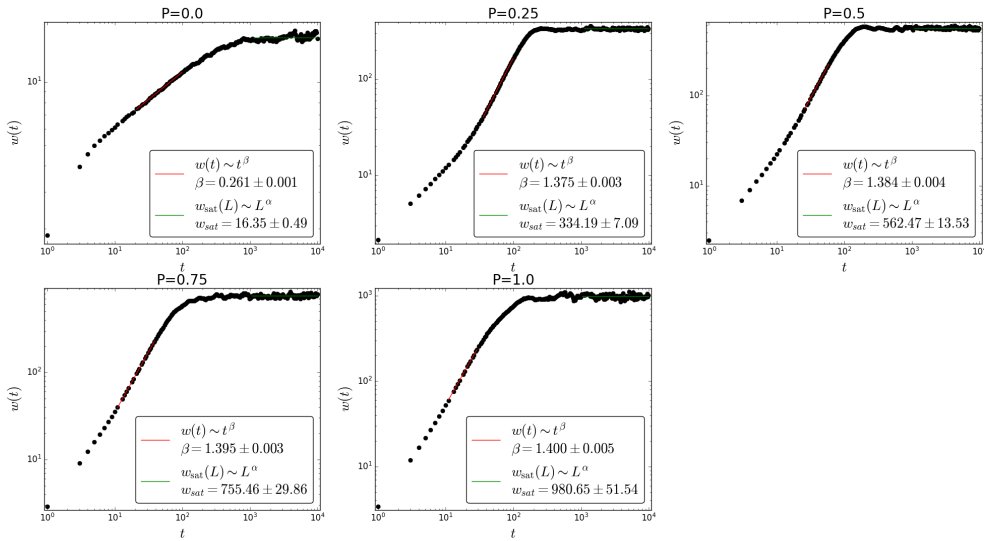


Figura 28 – Evolução da rugosidade no modelo BDD para diferentes p .

A figura 28 mostra claramente o efeito da introdução de partículas difusivas no modelo BD2, o expoente de crescimento aumenta devido ao crescimento não local, que além de fazer a interface crescer mais rápido, inicialmente faz as partículas tenderem a se agregar na “árvore”, que não só são os pontos mais altos da interface, mas também inicialmente são localizados em uma pequena região do filme, aumentando o desvio padrão. Entretanto a rugosidade satura, mostrando que ainda há uma correlação se propagando pela interface conforme a deposição transcorre, o que pode ser interpretado como o crescimento dos “galhos” das “árvores” até atingir o tamanho máximo da interface. A rugosidade média de saturação, assim como seu erro, aumentam substancialmente com o aumento de p , mostrando que, apesar da rugosidade saturar, o regime de saturação se torna mais irregular ao adicionar partículas difusivas.

Em trabalhos futuros, é possível determinar a dependência do expoente de rugosidade observando o resultado para diferentes tamanhos de L para este modelo, similarmente como foi feito nas seções anteriores.

Em meios abertos, a definição de superfície como a maior altura de um sítio já não representa bem a interface das amostras geradas, neste tipo de meio pode ser interessante

redefinir o conceito de superfície com o propósito de representar melhor sua interface das amostras.

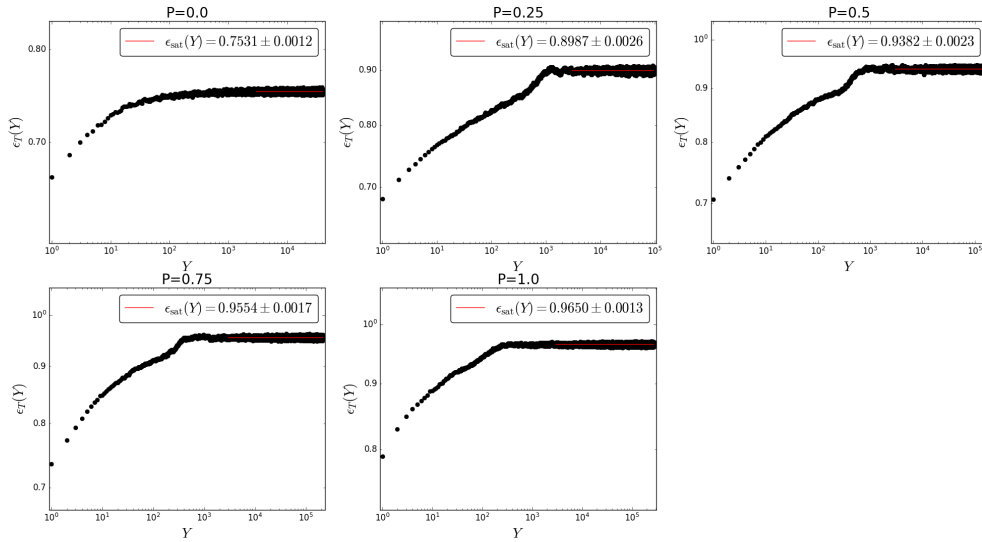


Figura 29 – Porosidade da altura Y para diferentes p .

Como esperado, a porosidade das amostras cresce com o aumento de p , pois como visto na figura 26 a introdução de partículas difusivas torna o meio mais aberto. Novamente verificamos a expressão (3.1) na tabela 1, onde nenhum resultado ficou dentro do intervalo de erro, e o maior erro relativo encontrado para as porosidades é de 2% para o valor de $p = 0.25$.

p	ε_{sat}	ε_T
0.00	0.753(1)	0.7501(2)
0.25	0.898(3)	0.8821(7)
0.50	0.938(2)	0.9296(4)
0.75	0.955(1)	0.9503(2)
1.00	0.965(1)	0.9614(2)

Tabela 1 – Comparação de ε_{sat} e ε_T obtido da velocidade média de crescimento.

Conclusão

Com o propósito de compreender os mecanismos de crescimento de filmes finos, foram estudados os modelos de deposição balística de primeiros e segundos vizinhos e o modelo balístico difusivo de segundos vizinhos. Nesses modelos foram estudadas a evolução temporal da altura média e rugosidade dos filmes e a porosidade dos filmes. Também analisamos as propriedades estruturais do modelo BD2.

No modelo BD, inicialmente obtivemos a velocidade de crescimento média $v = 2.131(1)$ e os expoentes de escala do modelo $\alpha = 0.483(9)$ e $\beta = 0.3060(5)$. Estes resultados foram comparados com os resultados obtidos em outros trabalhos e com o esperado pela classe de universalidade KPZ, ambos os resultados foram compatíveis com suas referências. Depois, fizemos a análise da porosidade da altura de uma amostra que resultou em uma porosidade de saturação $\epsilon_{\text{sat}} = 0.532(1)$ e analisamos a capacidade de infiltração do modelo, em que obtivemos que o modelo BD não consegue gerar faixas com poros percolantes com espessuras maiores que 200 camadas.

Já no modelo BD2 se obteve uma velocidade de $v = 4.042(4)$ e os expoentes de escala $\alpha = 0.474(2)$ e $\beta = 0.277(1)$; a redução no expoente de crescimento em relação ao modelo BD pode ser explicada por uma maior rugosidade intrínseca no modelo. Na análise da porosidade, foi obtido o valor $\epsilon_{\text{sat}} = 0.753(1)$; o aumento da porosidade pode ser explicado pela regra de deposição do modelo. Determinamos também que o modelo BD2 sempre gera faixas percolantes de espessura até aproximadamente 300 camadas e com isso foram escolhidas faixas com espessura 200 para a análise de infiltração nas faixas e obtivemos a porosidade efetiva delas como $\epsilon_{\text{eff}} = 0.166(2)$.

Na análise de infiltração primeiro estudamos a difusão, em que obtivemos um resultado para a dimensão da caminhada de $d_w = 2.27(2)$. Em seguida investigamos a infiltração e a dimensão fractal dos poros abertos do modelo em que resultou em um expoente de infiltração $\nu = 0.3737(5)$ e $d_f = 1.705(9)$. A partir destes resultados foi possível estimar a dimensão fractal da borda de entrada $d_b = 0.86(1)$ do modelo.

Finalmente, para o modelo BDD investigamos a influência da introdução de partículas difusivas no modelo BD2, em que foi possível observar os efeitos que o crescimento não local gera. As partículas difusivas fazem com que surjam “galhos” que funcionam como um para-raio de partículas, tornando o meio cada vez mais aberto, ou seja, há um aumento substancial na velocidade de crescimento.

Os modelos analisados neste trabalho possuem interface 1D e foram utilizados para implementar e verificar os métodos de análise deste projeto. Em perspectivas futuras os algoritmos desenvolvidos podem ser generalizados para duas dimensões e podem ser

aplicados na análise de diversos modelos de deposição.

Referências

- Aarão Reis, F. D. Scaling relations in the diffusive infiltration in fractals. *Physical Review E*, v. 94, n. 5, p. 1–9, 2016. ISSN 24700053. Citado na página 34.
- ADLER, P. M. *Porous media : geometry and transports*. [S.l.]: Butterworth-Heinemann, 1992. (Butterworth-Heinemann series in chemical engineering). ISBN 0750692367,9780750692366. Citado na página 10.
- ALVES, S. G.; OLIVEIRA, T. J.; FERREIRA, S. C. Origins of scaling corrections in ballistic growth models. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, v. 90, n. 5, p. 1–8, 2014. ISSN 15502376. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 32.
- AVRAHAM, S. H. Daniel ben. *Diffusion and reactions in fractals and disordered systems*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2000. ISBN 9780521617208,0521617200. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 21.
- BARABASI, H. E. S. A.-L. *Fractal concepts in surface growth*. 1. ed. [S.l.]: Cambridge University Press, 1995. ISBN 9780521483186,0521483182. Citado 5 vezes nas páginas 2, 8, 10, 12 e 14.
- CARRASCO, I. S.; ALVES, S. G.; REIS, F. D. A. An electrodeposition model with surface relaxation predicts temperature and current effects in compact and dendritic film morphologies. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 24, p. 27856–27865, 10 2022. ISSN 14639076. Citado na página 8.
- CARRASCO, I. S.; REIS, F. D. Time increasing rates of infiltration and reaction in porous media at the percolation thresholds. *Physical Review E*, American Physical Society, v. 103, n. 2, p. 1–12, 2021. ISSN 24700053. Citado na página 34.
- CARRASCO, I. S. et al. Interface fluctuations for deposition on enlarging flat substrates. *New Journal of Physics*, IOP Publishing, v. 16, n. 12, p. 123057, 2014. ISSN 13672630. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/16/12/123057>>. Citado na página 24.
- CATANIA, F. et al. Thin-film electronics on active substrates: Review of materials, technologies and applications. *Journal of Physics D: Applied Physics*, Institute of Physics, v. 55, 8 2022. ISSN 13616463. Citado na página 7.
- CHISHTY, S. Q. et al. Fractal aggregation of copper particles using electroless cell. *Oriental Journal of Chemistry*, v. 29, n. 3, p. 1183–1186, 2013. ISSN 0970020X. Citado na página 16.
- CORREA, G. B.; ALMEIDA, R.; REIS, F. D. A. A. Effects of the growth kinetics on solute diffusion in porous films. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 124, n. 35, p. 19101–19111, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c05241>>. Citado na página 8.
- CUSSLER, E. L. *Diffusion Mass Transfer in Fluid Systems*. 3. ed. [S.l.]: Cambridge University Press, 2009. (Cambridge Series in Chemical Engineering). ISBN 9780521871211,0521871212. Citado na página 13.

- FAMILY, F.; VICSEK, T. Scaling of the active zone in the eden process on percolation networks and the ballistic deposition model. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, v. 18, n. 2, p. L75, feb 1985. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/0305-4470/18/2/005>>. Citado na página 8.
- FANG, J. et al. Double-interface growth mode of fractal silver trees within replacement reaction. *Applied Physics Letters*, v. 89, n. 17, p. 1–4, 2006. ISSN 00036951. Citado na página 17.
- GOODENOUGH, J. B.; PARK, K. S. The li-ion rechargeable battery: A perspective. *Journal of the American Chemical Society*, v. 135, p. 1167–1176, 1 2013. ISSN 00027863. Citado na página 8.
- ISHIZAKI, K.; KOMARNENI, S.; NANKO, M. *Porous Materials: Process technology and applications*. Springer US, 1998. v. 4. (Materials Technology Series 4, v. 4). ISBN 978-0-412-71110-7. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-1-4615-5811-8>>. Citado na página 7.
- KARDAR, M.; PARISI, G.; ZHANG, Y.-C. Dynamic scaling of growing interfaces. *Phys. Rev. Lett.*, v. 56, p. 889, 1986. Citado 2 vezes nas páginas 8 e 11.
- MANDELBROT, B. B.; FRAME, M. Fractals. In: MEYERS, R. A. (Ed.). *Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition)*. Third edit. New York: Academic Press, 2003. p. 185–207. ISBN 978-0-12-227410-7. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B0122274105002593>>. Citado na página 10.
- MEAKIN, P. Diffusion-controlled deposition on fibers and surfaces. *Physical Review A*, v. 27, n. 5, p. 2616–2623, 1983. ISSN 10502947. Citado na página 17.
- TASINKEVYCH, M.; TAVARES, J. M.; De Los Santos, F. Diffusion-limited deposition with dipolar interactions: Fractal dimension and multifractal structure. *Journal of Chemical Physics*, v. 124, n. 6, p. 1–10, 2006. ISSN 00219606. Citado na página 17.
- USSEGLIO-VIRETTA, F. L. E. et al. Resolving the Discrepancy in Tortuosity Factor Estimation for Li-Ion Battery Electrodes through Micro-Macro Modeling and Experiment. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 165, n. 14, p. A3403–A3426, 2018. ISSN 0013-4651. Citado na página 8.
- VIERRATH, S. et al. Morphology of nanoporous carbon-binder domains in Li-ion batteries—A FIB-SEM study. *Electrochemistry Communications*, v. 60, p. 176–179, 2015. ISSN 1388-2481. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1388248115002544>>. Citado na página 8.
- WITTEN, T. A.; SANDER, L. M. Diffusion-limited aggregation, a kinetic critical phenomenon. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 47, p. 1400–1403, Nov 1981. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.47.1400>>. Citado na página 16.
- WOOD, K. N.; NOKED, M.; DASGUPTA, N. P. Lithium metal anodes: Toward an improved understanding of coupled morphological, electrochemical, and mechanical behavior. *ACS Energy Letters*, American Chemical Society, v. 2, p. 664–672, 3 2017. ISSN 23808195. Citado na página 8.