



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
ESCUELA DE POSTGRADO

FORMACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DURANTE LA DEPOSICIÓN DE PELÍCULAS MONOATÓMICAS

MIGUEL ANGEL TREJO LOYOLA

2005

UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
ESCUELA DE POSTGRADO

FORMACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DURANTE LA
DEPOSICIÓN DE PELÍCULAS MONOATÓMICAS

MIGUEL ANGEL TREJO LOYOLA

COMISIÓN EVALUADORA	NOTA (n°)	CALIFICACIONES: (Letras)	FIRMA
PROFESOR GUÍA Marcel G. Clerc	:
PROFESOR CO-GUÍA Enrique Tirapegui Z.	:
PROFESOR COMISIÓN	:
PROFESOR COMISIÓN	:
NOTA FINAL EXAMEN DE TÍTULO	:

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE
MAGISTER EN CIENCIAS MENCIÓN FÍSICA

SANTIAGO DE CHILE
SEPTIEMBRE - 2005

ÍNDICE GENERAL

Parte I	Introducción al problema y deducción del modelo	4
1.	Introducción	5
1.1.	Motivaciones	5
1.2.	Algunos aspectos experimentales previos	7
1.3.	Aspectos teóricos y Numéricos	9
2.	Modelos de Reacción Difusión	11
2.1.	Deducción utilizando la ecuación maestra	11
2.1.1.	Ecuación de Reacción Difusión	12
2.1.2.	Límite Macroscópico de la ecuación de Reacción Difusión	23
2.2.	Deducción utilizando Modelo Tipo Ising	26
2.2.1.	Transición de Fase	31
2.3.	Equivalencias del Transporte entre ambos modelos	32
2.4.	Modelos para la Adsorción y la Desorción	34
2.5.	Funcional de Lyapunov	36
Parte II	Dinámica de la monocapa	38
3.	Patrones nanométricos extendidos	39
3.1.	Formación y Estabilidad de Estructuras. Generalidades	39
3.2.	Formación de Patrones débilmente no lineales en la Monocapa	42
3.2.1.	Análisis de Estabilidad Lineal	42
3.2.2.	Selección de Patrones en la Monocapa no Uniforme	44
3.2.3.	Escalas nanométricas de los patrones	51
3.3.	Formación de patrones altamente no lineales	54
3.4.	Estructuras Localizadas en el régimen altamente no lineal	55

4. Nanoestructuras Localizadas	59
4.1. Nanoestructuras Tipo Burbuja	60
4.2. Límite de Cahn Hilliard Perturbado.	63
4.3. Interacción de la Soluciones tipo Burbuja	70
5. Modelo con Desorción no lineal	72
5.1. Analisis de Estabilidad lineal	72
5.2. Régimen Altamente No lineal	74
5.3. Patrones Extendidos y Localizados en el régimen Débilmente no lineal	76
5.4. Coexistencia de dos estados patrones	81
Parte III Conclusiones y perspectivas	85
6. Conclusiones	86
6.1. Conclusiones	86
6.2. Prospectos Futuros	87
Bibliografía	89
Parte IV anexos	92
A. Publicación	93

Parte I

INTRODUCCIÓN AL PROBLEMA Y DEDUCCIÓN DEL MODELO

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

1.1. Motivaciones

En las últimas décadas, las películas delgadas utilizadas en mecanismos electrónicos son cada vez más y más complejas. Es debido a esto que el entendimiento y el control del crecimiento de películas delgadas es probablemente uno de los desafíos más importantes del estudio de los materiales. Debido a que los mecanismos de crecimiento determinan usualmente las propiedades (mecánicas, eléctricas y magnéticas) y texturas de las películas, es de interés científico y tecnológico comprender y dominar este fenómeno. Desde el año 1970 aproximadamente se han desarrollado numerosos métodos numéricos que han permitido simular con satisfacción las observaciones predichas por los experimentos, tales como: *Formación de islas*, *Rugosidades*, *formación de patrones*, *formación de terrazas* [1], etc. Estas simulaciones están basadas en la adsorción, la desorción de átomos y su transporte en la superficie. En simulaciones de *Dinámica Molecular* (D.M), simular el crecimiento de varias capas requiere de suponer tasas de deposición bastante ficticias y esto da lugar a ciertos resultados un tanto artificiosos, como grandes rugosidades. De manera de soslayar esta dificultad, dos tipos de métodos *Monte Carlo* (M.C) se han desarrollado. Uno de ellos está hecho en base a un espacio continuo y el otro está hecho a base de un espacio discreto. En el primero de ellos los átomos no ocupan sitios de un enrejado, y por lo tanto pueden formarse *granos y defectos*. Sin embargo en casi todas las simulaciones numéricas (incluso no solo en las de Monte Carlo de este tipo), los tiempos requeridos para simular tasas de deposición realistas son aun demasiado largos. En la aproximación discreta se han conseguido mejores resultados, incluso en tres dimensiones, pero al imponer la restricción de ocupar solo sitios del enrejado, este método puede ser utilizado solo para estudiar el crecimiento *Epitaxial* de películas. Sin embargo, intentos de unir ambas descripciones (D.M y M.C), permiten simular de forma satisfactoria el crecimiento de películas policristalinas [2]. La gran limitante de ambos tipos de simulaciones es que, debido a su naturaleza atómica, solo permiten describir de buena manera películas de dimensiones lineales del orden del micrón.

De forma paralela, el desarrollo de métodos experimentales, tales como la *Microscopía de campo iónico* y *Microscopía de efecto túnel* han abierto la posibilidad de monitorear reacciones químicas en la superficie de metales en tiempo real con resolución casi atómica. Una consecuencia de esto es que, las propiedades que tienen las reacciones microscópicas,

que antes solo podían deducirse a través de su influencia en la tasa global o en otras propiedades macroscópicas de la reacción, pueden ahora ser observadas directamente.

Por todos los motivos anteriores es que una *descripción continua* tiene gran interés, ya que estas últimas han podido simular el crecimiento de películas delgadas de grandes dimensiones, a diferencia de los modelos atómicos. Sin embargo, estos modelos también tienen sus limitaciones debido a que a través de ellos solo es posible obtener información de la superficie de la película en deposición, y omite la descripción de las características de textura y de formación de microestructuras, que en el crecimiento se deben a propiedades de evolución del volumen de la película. Para llevar a cabo dichos métodos continuos, la superficie es representada por una serie de redes puntuales que se mueven de acuerdo al flujo de material que es intercambiado con las regiones vecinas.

En esta línea los modelos continuos *Mesoscópicos*, basados en Ecuaciones a Derivadas Parciales (EDPs) de campos que describen la deposición y el crecimiento, han sido propuesto con el afán de explicar escalas que llamaremos *Mesoscópicas* (del orden de nanómetros a cientos de nanómetros), que eran dimensiones un tanto inaccesibles para los equipos de medición de las escalas tradicionales macroscópicas y además, para las características esenciales del comportamiento a escalas microscópicas.

Estos Modelos Mesoscópicos (M.M) pueden tener diversos ingredientes dependiendo del problema que se quiera estudiar. Algunos de ellos han sido recientemente propuestos para describir el ordenamiento espontáneo de *nanoestructuras* o el auto-ensamblamiento de *Puntos cuánticos*, en capas de muchas componentes depositadas en el sustrato [3], [4], [5]. Todos estos modelos están descritos por las propiedades termodinámicas de la capa en deposición y por las propiedades elásticas de la misma. Estan basados en que la solución sólida que forma la capa presenta una *inestabilidad espacial*. Esto se debe a que bajo una cierta temperatura crítica (T_c) la aleación sólida sobre el sustrato sufre una *descomposición espinodal* [15] que conduce a una dinámica de separación de dominios (*Coarsening*). Además las tasas de deposición y las tensiones superficiales dependen del parámetro de orden que permite describir la dinámica (la cobertura o la superficie). Como resultado de la competencia entre estos procesos y el *coarsening* la solución sólida exhibe una *dinámica de dominios y de patrones nanométricos estacionarios*. Estos patrones pueden ordenarse de manera periódica y en arreglos de rollos o hexágonos que se extienden sobre toda la superficie [25].

Por si solos los modelos continuos aun presentan una capacidad predictiva un tanto limitada, debido a la cruda descripción de los procesos de deposición que toman en cuenta. Para poder mejorar su capacidad predictiva es necesario incorporarlos en el esquema conocido como *Modelos de Multiescala*. Estos últimos han sido introducidos para unir de una manera consistente las deficiencias presentes entre las descripciones atómicas y continuas. La idea es obtener una descripción de los materiales desde la escala microscópica a la macroscópica, en un proceso de retro alimentación entre ambas escalas. Es en este espíritu en que los modelos mesoscópicos que estudiaremos en esta Tesis juegan un rol fundamental como puentes de enlace entre los comportamientos microscópico

y macroscópico.

Centraremos entonces nuestros esfuerzos en una descripción apropiada de la dinámica de una monocapa en deposición de manera de dar cuenta del comportamiento temprano del crecimiento. Para ello utilizaremos modelos continuos de tipo *Racción Difusión*, y encontraremos numérica y analíticamente, en los casos en que es posible, una descripción de las estructuras nanométricas presentes en este tipo de modelo. Es importante notar que estas estructuras pueden servir como plantillas para la dinámica posterior de la superficie del material en deposición.

Nuestra descripción será de tipo cinético y termodinámico, partiendo de la base de modelos microscópicos. Por otro lado, nuestra descripción no estará basada en propiedades elásticas de los materiales en deposición, ya que que por tratarse de una monocapa y consideraremos casos en que las redes cristalinas de sustrato y adsorbatos no difieren en gran medida, este efecto es casi nulo, es decir, podemos despreciar las tensiones en la superficie.

A continuación veremos algunos ejemplos de resultados previos, tanto numéricos como experimentales, en la descripción de capas delgadas, que nos darán una visión general del problema que en esta Tesis se presentará.

1.2. Algunos aspectos experimentales previos

La formación espontánea de estructuras de tamaños nanométricos en la superficie de materiales ha sido reportada experimentalmente en una gran cantidad de trabajos. En presencia de reacciones, patrones fuera del equilibrio, con tamaños nanométricos han sido observados [6]. Dentro de todos estos trabajos, uno bastante interesante es el que describiremos a continuación [30]

La figura 1.1 nos muestra resultados experimentales obtenidos en la deposición de *Ag* sobre *Ru*(0001) a temperatura ambiente:

En 1.1 se muestra el resultado experimental de la deposición de una *Monocapa* de *Ag* sobre *Ru*. Esta deposición ocurre a temperatura ambiente y la superficie de *Ru*(0001) ha sido preparada en ultra alto vacío. Las tensiones que se aprecian en las figuras superiores corresponde a el 7% de desigualdad que existe entre los enrejados de cada material. Además esta capa es templada a $750[K]$, lo que produce un patrón (el tamaño de la celda unitaria es $40 \times 60[A]$) sobre ella. Luego se expone esta monocapa a Azufre a temperatura ambiente. El azufre provoca el movimiento de los átomos de *Ag* y esto da un comportamiento muy variado dependiendo de la concentración de azufre en la monocapa(θ_s).

Para bajas concentraciones ($\theta_s < 0,05$ MC, donde MC es el total de la monocapa de *Ag*), el monitoreo de la superficie a través de técnicas de (STM) *Microscopia de efecto túnel* muestra islas de vacancia como las de la figura 1.1 en su parte superior (*a* y *b*). Estas islas tiene un diámetro regular de $34 \pm 11[A]$. La interacción del azufre con *Ru* es mayor que la de plata, y por esto se le encuentra en la zonas de exposición del sustrato,

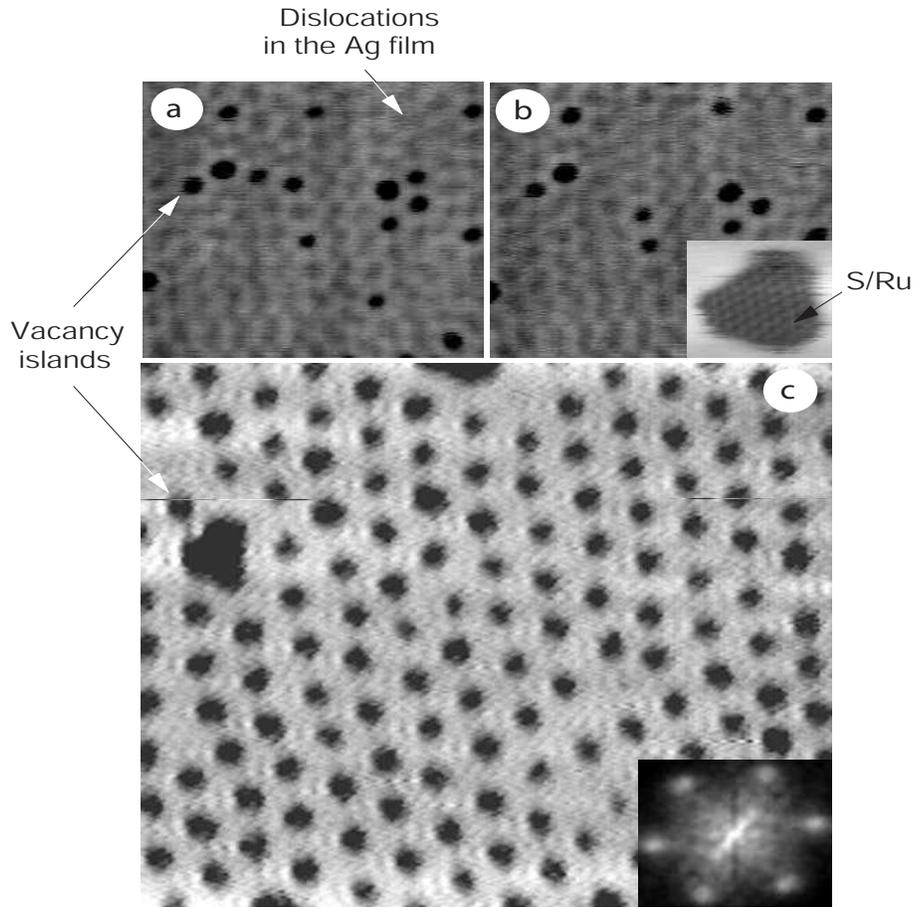


Fig. 1.1: Islas de vacancias y Patrones de vacancia para *Ag* depositado sobre *Ru(0001)*

debido a que este tiende a minimizar su energía superficial.

Estas islas de vacancia encontradas tienen una gran *movilidad*, formando una especie de *gas diluido*, observado con STM. La separación entre islas es de aproximadamente $50[\text{Å}]$. Puede apreciarse una fuerte repulsión de corto alcance entre ellas, impidiendo que se formen agrupaciones de estas vacancias.

Las figuras *a* y *b* nos muestran dos cuadros, que distan en 2 minutos de separación temporal. En ellos se aprecia la movilidad de estas estructuras. La zona en exposición corresponde a un área de $480 \times 480[\text{Å}]$ y en dichos casos la concentración de azufre es de $\theta_s \approx 0,04MC$. La fracción de área de islas de vacancia es $f \approx 0,07$.

Al aumentar la concentración de azufre en la monocapa ($\theta_s = 0,1MC$) se aprecia la imagen de la figura *c*. En este caso vemos la formación de un patrón de red triangular de islas de vacancia extendido sobre algunos micrómetros del Ru en exposición. El diámetro aproximado de las islas esta vez alcanza los $4[\text{Å}]$.

Por lo tanto este experimento da cuenta de formación de estructuras localizadas y extendidas en la deposición de átomos que forman una monocapa, dependiendo de la concentración de un agente que otorga movilidad al componente principal.

Para dar cuenta de experimentos de este tipo utilizaremos una descripción basada en ecuaciones de conservación de masa, escritas como modelos de *reacción difusión*, que están asociadas a una descripción termodinámica y no a propiedades elásticas.

El origen de las fuerzas que permiten la formación experimental de estas nanoestructuras compuestas por decenas o centenas de átomos, aun no ha sido bien comprendido. Por lo tanto, uno de los objetivos esta Tesis es utilizar modelos basados en EDPs y las técnicas de sistemas dinámicos para entender la formación de tales estructuras.

1.3. Aspectos teóricos y Numéricos

Como ya insinuamos anteriormente, las simulaciones atómicas (D.M y M.C) han tratado de develar el comportamiento del crecimiento de los materiales, con la ventaja de que las estructuras cristalinas de los materiales y las interacciones atómicas involucradas son parte esencial de los modelos. Por esta razón las microestructuras policristalinas, el crecimiento de superficies, estrías y granos, es una consecuencia natural de estas simulaciones, sin necesidad de introducir constricciones artificiales. A continuación presentaremos una simulación de método M.C parametrizada para átomos de *Al* [2].

De manera de estudiar el desarrollo de texturas se ha incorporado en el sustrato dos distintos tipos de orientación, una con ejes (111) y el otro (001), perpendicular al sustrato. Este último tiene una interacción de manera tal que no hay preferencias en nuclear ciertas islas. El flujo de los átomos que están siendo eyectados hacia el sustrato sigue una distribución angular coseno (*Sputtering*). La figura 1.2 nos muestra la deposición de átomos de *Al* a 300[K] a una tasa de 1[$\mu\text{m}/\text{min}$], en diferentes instantes de tiempo. Los átomos en caras (001) en color verde, crecen mas rápido que los átomos en caras (111) en color azul, debido a la menor energía potencial de esta configuración. Por otro lado (001) paralelo a la superficie crece, mas alto que las otras (111) que tienen un crecimiento lateral mayor. Debido a la mayor curvatura de las caras (001) estas tiene mayor potencial químico y terminan cediendo terreno ante el crecimiento lateral de los átomos que están en las caras (111).

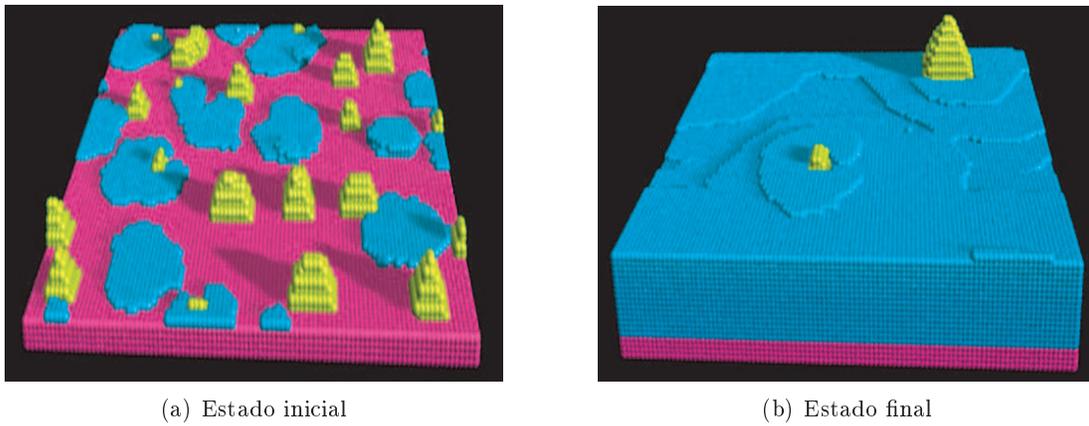


Fig. 1.2: Estados de una simulación de tipo M.C de *Al* depositado sobre un sustrato amorfo (en color rojo)

Capítulo 2

MODELOS DE REACCIÓN DIFUSIÓN

En este capítulo se presentará, por medio de dos caminos, la deducción de un modelo de reacción difusión que describirá la evolución dinámica de la variable de concentración que caracterizará la monocapa. Como ya mencionamos, los modelos, que llamaremos *Mesoscópicos*, darán una descripción adecuada de la dinámica de recubrimiento o cobertura, que considerará la influencia de aspectos microscópicos y macroscópicos del material en deposición y tomarán en cuenta las escalas y órdenes de magnitud que introduce esta caracterización en los sistemas bajo estudio.

2.1. Deducción utilizando la ecuación maestra

La descripción macroscópica de los fenómenos físicos se hace en término de macrovariables que describen los comportamientos colectivos del sistema, las que por su definición misma son variables fluctuantes y hacen entonces que la descripción esté dada por un *proceso estocástico*. Las ecuaciones deterministas que uno usa para la determinar la evolución temporal del sistema son entonces las ecuaciones para los valores medios de las variables fluctuantes y pueden obtenerse a partir del proceso estocástico en el límite en el cual se desprecian las fluctuaciones. En la mayoría de los casos se puede suponer que con una buena elección de las macrovariables el proceso estocástico es *Markoviano* [7] y la densidad de probabilidad condicional (que es la cantidad fundamental en un proceso Markoviano), obedece una ecuación lineal llamada *Ecuación Maestra*. Si el vector $\vec{X} = (X_1, \dots, X_n)$ representa al conjunto de las "n" macrovariables, la ecuación maestra para la probabilidad condicional $P(\vec{X}, t | \vec{X}', t')$ de estar en el estado \vec{X} en el tiempo t cuando el sistema estaba en el estado \vec{X}' en el tiempo $t' < t$ se escribe como:

$$\partial_t P(\vec{X}, t | \vec{X}', t') = \sum_{\vec{Y}} \left[W(\vec{X} | \vec{Y}) P(\vec{Y}, t | \vec{X}', t') - W(\vec{Y} | \vec{X}) P(\vec{X}, t | \vec{X}', t') \right], \quad (2.1.1)$$

donde $W(\vec{X} | \vec{Y})\Delta t$ es la probabilidad de transición $\vec{Y} \rightarrow \vec{X}$ en un tiempo infinitesimal Δt . La interpretación de esta ecuación como una ecuación de ganancia y pérdida es obvia: el primer término del lado derecho representa el aumento (ganancia) de la probabilidad de estar en \vec{X} en el tiempo t debido a todas las transiciones que pasan por un estado intermedio \vec{Y} cualquiera y después van a \vec{X} con la probabilidad de transición $W(\vec{X} | \vec{Y})$

por unidad de tiempo, y el segundo término representa la pérdida de probabilidad de estar en \vec{X} en el tiempo t debida a todas las transiciones de \vec{X} a un estado \vec{Y} cualquiera con la probabilidad de transición $W(\vec{Y} | \vec{X})$ por unidad de tiempo. Por lo tanto, uno puede entender esta ecuación como una ecuación de continuidad de probabilidad. Típicamente las variables (X_1, \dots, X_n) son variables extensivas globales que se refieren a todo el sistema y son proporcionales a su volumen total Ω , y en ese caso la ecuación (2.1.1) no puede describir la aparición de inhomogeneidades espaciales en el sistema estudiado. Para corregir esto hacemos lo que se conoce como un "coarse graining", que consiste en dividir el volumen total Ω en una gran cantidad, digamos m , de pequeñas celdas de volumen V , con lo cual $\Omega = mV$. En seguida separamos nuestra descripción en dos partes: a) El estudio "local" de lo que ocurre en cada una de las celdas con las variables \vec{X} y b) El estudio del "transporte" de las variables entre las distintas celdas. Lo anterior se traduce en describir el comportamiento local a) considerando que en cada una de las celdas es válida una ecuación del tipo (2.1.1) para el valor local \vec{X}_j de las variables en la celda "j", donde $j = 1, 2, \dots, m$, y en modelizar el "transporte" b) como un paseo aleatorio generalizado entre las distintas celdas, el que puede ser asimétrico y tomar en cuenta las interacciones entre celdas vecinas en una primera aproximación, e incorporar la influencia de celdas más lejanas si ello fuese necesario. La ecuación maestra resultante será ahora para una probabilidad condicional $P(\{\vec{X}_j, j = 1, 2, \dots, m\}, t | \{\vec{X}'_j, j = 1, 2, \dots, m\}, t')$ que es llamada ecuación maestra multivariada en la literatura [8], donde se discuten las condiciones generales de validez de esta modelización. Resulta obvio que con esta formulación solo podremos atrapar inhomogeneidades cuya escala espacial característica de variación sea mayor que la longitud típica de las celdas, la cual debe ser elegida tomando en cuenta las condiciones de validez de la ecuación multivariada. El paso final es pasar al límite continuo espacialmente y para ello se prefieren las variables intensivas $\vec{x}_j = \frac{\vec{X}_j}{V}$, las que en el límite continuo se transforman en campos $\vec{\varphi}(\vec{r}, t)$ con $\vec{\varphi}(\vec{r}_j, t) = \vec{x}_j$, donde \vec{r}_j es el vector posición del centro de la celda "j", y en consecuencia la probabilidad condicional multivariada $P(\{\vec{X}_j, j = 1, 2, \dots, m\}, t | \{\vec{X}'_j, j = 1, 2, \dots, m\}, t')$ se transformará en un funcional $P[\vec{\varphi}(\vec{r}), t | \vec{\varphi}(\vec{r}'), t']$ que obedecerá ahora una ecuación maestra multivariada, que será una ecuación que hará intervenir derivadas funcionales $\frac{\delta}{\delta\varphi(\vec{r})}$.

En lo que sigue utilizaremos el método desarrollado en [9] y en [10] para formular la ecuación maestra multivariada en el continuo y seguiremos de cerca los resultados en [11] para la modelización de la situación física que nos ocupa.

2.1.1. Ecuación de Reacción Difusión

Comencemos con un modelo microscópico para describir los átomos que se están depositando en una superficie. Las moléculas que corresponden a una sola especie, pueden ser adsorbidas en un sustrato (la superficie) donde solo pueden ser ocupados un cierto número de sitios, digamos s , por unidad de área. Estas pueden llegar a los sitios desde la fase gaseosa o desde sitios vecinos. Además pueden tener transporte en el sustrato tal como lo especifica la figura (2.1).

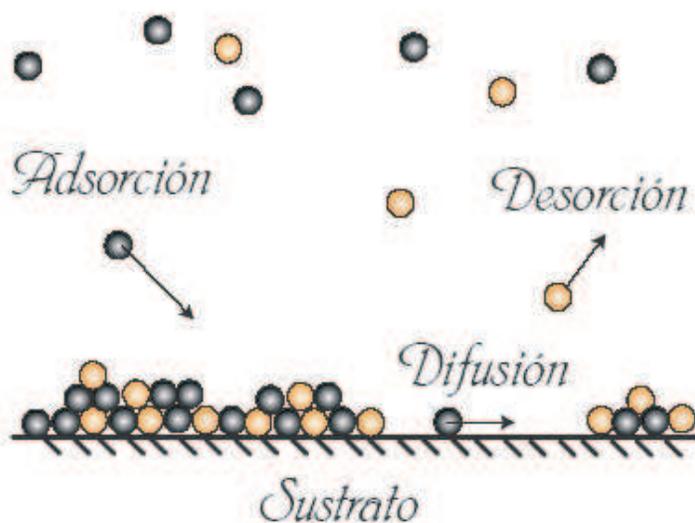


Fig. 2.1: Esquema de procesos considerados en la deposición

Hacemos ahora un *Coarse Graining* [34] en el sustrato, dividiendo la superficie en un conjunto de m celdas, cada una de las cuales contiene un número máximo de sitios N . Este tamaño debe ser más pequeño que el radio de interacción de las moléculas adsorbidas (que a su vez debe ser relativamente grande). Por otro lado, como nuestra intención es determinar una ecuación mesoscópica para estudiar la formación de estructuras espaciales, el tamaño de estas estructuras, digamos l_o , debe ser mayor que el tamaño típico l de las celdas y nuestra descripción tendrá sentido. Asumiremos que en cada celda ocurre "mixing" total de tipo difusional y sea n_j el número de partículas en la caja j ($j = 1; \dots; m$). Para simplificar la presentación tratamos en esta primera parte el problema unidimensional, es decir suponemos que los átomos se depositan en una "línea" que dividimos en celdas que en este caso serán intervalos. Entonces las probabilidades por unidad de tiempo de la realización de una adsorción o una desorción son proporcionales al número de sitios vacíos y de sitios ocupados, respectivamente. Es decir:

$$\bar{\omega}^a(n_j) = \omega^a(N - n_j), \quad \bar{\omega}^d(n_j) = \omega^d n_j, \quad (2.1.2)$$

donde las probabilidades de adsorción y de desorción para una partícula en un solo sitio corresponden a:

$$\omega^a = k_a P, \quad \omega^d = k_{d,o} \exp\left(\frac{U_j}{K_B T}\right), \quad (2.1.3)$$

Ambas expresiones en 2.1.3 provienen de considerar que el sistema de partículas que está depositado en el sustrato está en equilibrio térmico con la fase gaseosa desde donde se deposita. Además $k_{d,o}$ y k_a corresponden a las tasas de desorción y de adsorción una

molécula que ocupa un sitio aislado, P es la presión del baño térmico, U_j es el potencial de interacción inducido en la caja j por las otras moléculas adsorbidas, T es la temperatura y K_B es la constante de Boltzmann. Ahora hemos de suponer que el potencial de interacción $U(\mathbf{r})$, que corresponde al potencial inducido en un sitio de vector posición \mathbf{r} por la presencia de las otras moléculas no varía mucho dentro de una celda, y por lo tanto lo identificaremos con un valor fijo U_j dentro de cada una de ellas. Hemos supuesto además que el sistema está en equilibrio local, y por eso la expresión para ω_d . También podemos considerar que hay ciertos procesos que no están en equilibrio local, tales como *Sputtering* y la deposición asistida por Láser. En estos casos uno espera encontrar probabilidades de desorción que sean polinomiales en la cobertura.

Los procesos de transporte que ocurren en la monocapa a este nivel microscópico, pueden ser modelados por medio del movimiento aleatorio de partículas en una cadena lineal de celdas, y debido a la presencia de la interacción U_j , la probabilidad por unidad de tiempo para los flujos de partículas de una celda a otra es asimétrica. Esquemáticamente introducimos la notación de las transiciones:

$$[j-1] \xrightarrow{\tilde{\omega}_{j-1}^+} [j] \xrightarrow{\tilde{\omega}_j^+} [j+1] \quad (2.1.4)$$

$$[j-1] \xleftarrow{\tilde{\omega}_j^-} [j] \xleftarrow{\tilde{\omega}_{j+1}^-} [j+1] \quad (2.1.5)$$

Las flechas indican el sentido de ocurrencia de la transición. Estas transiciones deben ser proporcionales al número de partículas en la caja j , es decir n_j , y además a la fracción de sitios vacíos en la caja de llegada.

$$\tilde{\omega}_j^\pm = \omega_j^\pm \left(\frac{N - n_{j\pm 1}}{N} \right) n_j, \quad (2.1.6)$$

Las probabilidades de salto se toman según el algoritmo metrópolis que el que se basa en:

$$\omega_j^\pm = \begin{cases} \nu \exp\left(\frac{U_j - U_{j\pm 1}}{K_B T}\right) & \text{si } U_j < U_{j\pm 1} \\ \nu & \text{si } U_{j\pm 1} < U_j, \end{cases} \quad (2.1.7)$$

donde ν es la tasa de transición entre cajas vecinas en ausencia de interacción, es decir, es una constante que caracteriza el movimiento al azar de los átomos (*Random Walk*). Es importante destacar que en este método si el sistema minimiza la energía la probabilidad de transición está dada por la distribución de *Gibbs*, en cambio si no se minimiza, el movimiento es realizado como una cantidad al azar.

La idea es encontrar una ecuación maestra (E.M) para la distribución multivariada $P(\{n_j\}) = P(\{n_1, \dots, n_m\}, t)$ que nos dará la probabilidad de encontrar n_1, \dots, n_m partículas en las cajas ubicadas en x_1, \dots, x_m , en el instante t . Adicionando los procesos de transporte (intercambio de átomos entre las celdas o sea interacción no local entre una celda y las vecinas, los que llamamos tipo b) en nuestra descripción general) con los términos de desorción y adsorción en una celda dada (o sea una interacción local de las variables macroscópicas en la celda considerada, los que llamamos tipo a)) obtenemos:

$$\begin{aligned}
 \partial_t P(\{n_j\}) &= \omega^a \sum_j [(N - n_j + 1)P(n_1, \dots, n_j - 1, \dots, n_m) - (N - n_j)P(\{n_j\})] \\
 &\quad + \sum_j \left[\omega_j^d (n_j + 1)P(n_1, \dots, n_j + 1, \dots, n_m) - n_j P(\{n_j\}) \right] \\
 &\quad + \sum_j \left[\omega_j^+ (n_j + 1) \left(1 - \frac{n_{j+1} - 1}{N} \right) P(n_1, \dots, n_j + 1, n_{j+1} - 1, \dots, n_m) \right] \\
 &\quad + \sum_j \left[\omega_j^- (n_j + 1) \left(1 - \frac{n_{j-1} - 1}{N} \right) P(n_1, \dots, n_{j-1} - 1, n_j + 1, \dots, n_m) \right] \\
 &\quad - \sum_j \left[\omega_j^+ \left(1 - \frac{n_{j+1}}{N} \right) + \omega_j^- \left(1 - \frac{n_{j-1}}{N} \right) \right] P(\{n_j\}) n_j, \tag{2.1.8}
 \end{aligned}$$

Ahora asumiremos que el número de sitios N en cada caja es grande ($N \gg 1$). Esto nos permite introducir una variable local (es decir, intensiva) que será nuestro parámetro de orden en el límite continuo, y que denominaremos *recubrimiento*, $c_j = \frac{n_j}{N}$. El valor de esta variable es entonces el cociente entre el número de sitios ocupados dentro de cada celda y el número de total de sitios disponibles en cada celda. En la discusión anterior esta variable generará un campo en una dimensión espacial (1d) y en el caso físico que nos interesa estudiar (la dinámica de los átomos adsorbidos y desorbidos de una superficie en la cual pueden experimentar difusión) la variable correspondiente generará un campo en dos dimensiones espaciales (2d), y por supuesto este será un campo fluctuante debido a la modelización que utilizamos.

Para simplificar notoriamente los cálculos introduciremos el siguiente operador de traslación:

$$E_j^{\pm 1} = e^{\pm \frac{\partial}{\partial n_j}} = e^{\pm \frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial c_j}}, \tag{2.1.9}$$

que queda definido según la serie de potencias de la exponencial para el operador diferencial. Entonces la ecuación (2.1.8) se escribe de manera más compacta, representando las transiciones entre celdas, por medio de la acción del operador. Por ejemplo la transición

$$\{n_1, \dots, n_j + 1, n_{j+1} - 1, \dots, n_m\} \longrightarrow \{n_1, \dots, n_j, n_{j+1}, \dots, n_m\}, \tag{2.1.10}$$

queda representada por el término

$$E_j^{+1} E_{j+1}^{-1} n_j P(\{n_j\}), \tag{2.1.11}$$

Entonces (2.1.8) se escribe simplemente como

$$\partial_t P(\{n_j\}) = \omega^a \sum_j \left(E_j^{-1} - 1 \right) (N - n_j) P(\{n_j\}) + \sum_j \left(E_j^{+1} - 1 \right) \omega_j^d n_j P(\{n_j\})$$

$$\begin{aligned}
 & + \sum_j \left(E_j^{+1} E_{j+1}^{-1} - 1 \right) \omega_j^+ n_j \left(1 - \frac{n_{j+1}}{N} \right) P(\{n_j\}) \\
 & + \sum_j \left(E_j^{+1} E_{j-1}^{-1} - 1 \right) \omega_j^- n_j \left(1 - \frac{n_{j-1}}{N} \right) P(\{n_j\}), \tag{2.1.12}
 \end{aligned}$$

Hasta aquí el cálculo en una dimensión espacial (1d). En lo que sigue razonaremos en dimensión espacial arbitraria d , aunque el caso que nos interesará es $d = 2$. La motivación para trabajar en dimensión d está relacionada a la regularización dimensional de la teoría de campos resultantes, la que es necesaria para tratar los infinitos de la teoría y constituye además una vía muy rápida para aplicar las ideas del grupo de renormalización para estudiar, por ejemplo, los exponentes críticos u otras cantidades de interés [12] y [10]. Aunque no nos interesaremos en ese tipo de cálculos en esta tesis trabajaremos en dimensión d ya que esto no representa ningún esfuerzo especial y puede ser de utilidad para futuros trabajos. En particular el límite continuo del modelo se realiza sin mayores diferencias en cualquier dimensión d como veremos en lo que sigue.

Denotemos como $N_{\vec{r}}$ el número de moléculas en una celda etiquetada por el vector posición \vec{r} que indica su centro. En dimensión d cada caja ubicada en \vec{r} tiene exactamente $2d$ vecinos con los cuales poder realizar transiciones, estos últimos ubicados en $\vec{r} \pm \vec{a}_i$, donde $\vec{a}_i = a\vec{e}_i$, y a es la distancia fija entre los centros de dos celdas vecinas, tal como lo muestra la figura 2.2. Lo anterior representa los fenómenos de transporte que estamos considerando en nuestro modelo.

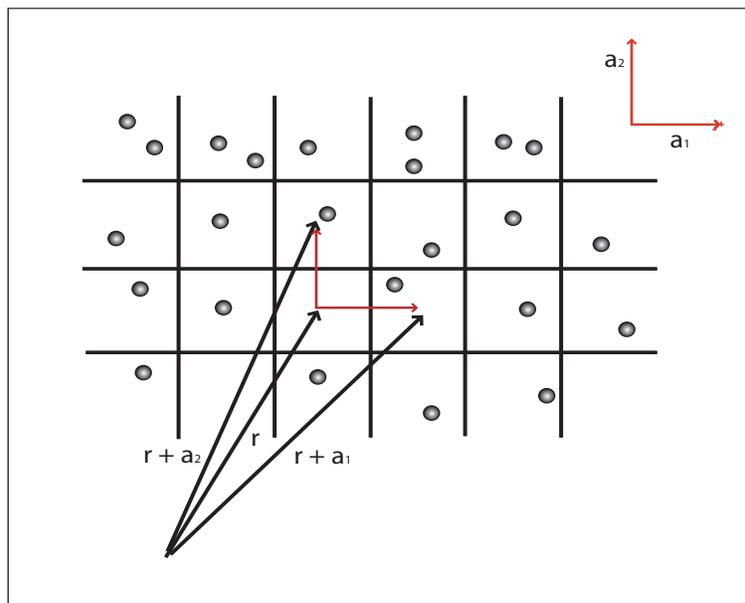


Fig. 2.2: Esquema en 2D del *Coarse Graining* con transporte a primeros vecinos

Esta nueva notación solo cambiará $j \rightarrow \vec{r}$, y $j \pm 1 \rightarrow \vec{r} \pm \vec{a}_i$. Por consiguiente (2.1.12) se escribe como

$$\begin{aligned}
 \partial_t P(\{c_{\vec{r}}\}) &= \underbrace{\sum_{\vec{r}} \left[(E_{\vec{r}}^{-1} - 1) \omega^a N (1 - c_{\vec{r}}) P(\{c_{\vec{r}}\}) + (E_{\vec{r}}^{+1} - 1) \omega^d(\vec{r}) N c_{\vec{r}} \right]}_I P(\{c_{\vec{r}}\}) \\
 &+ \underbrace{\sum_{i=1}^d \sum_{\vec{r}} \left(E_{\vec{r}}^{+1} E_{\vec{r}+\vec{a}_i}^{-1} - 1 \right) \omega_{\vec{r} \rightarrow \vec{r}+\vec{a}_i} N c_{\vec{r}} (1 - c_{\vec{r}+\vec{a}_i})}_{II(\vec{a}_i)} P(\{c_{\vec{r}}\}) \\
 &+ \underbrace{\sum_{i=1}^d \sum_{\vec{r}} \left(E_{\vec{r}}^{+1} E_{\vec{r}-\vec{a}_i}^{-1} - 1 \right) \omega_{\vec{r} \rightarrow \vec{r}-\vec{a}_i} N c_{\vec{r}} (1 - c_{\vec{r}-\vec{a}_i})}_{II(-\vec{a}_i)} P(\{c_{\vec{r}}\}) \quad (2.1.13)
 \end{aligned}$$

Notemos que los dos últimos miembros de la ecuación anterior solo se diferencian por el cambio $\vec{a} \rightarrow -\vec{a}$.

Por lo tanto definamos $II_i = II(\vec{a}_i) + II(-\vec{a}_i)$ y la ecuación se escribiera en forma simbólica:

$$\partial_t P(\{c_{\vec{r}}\}) = I + \sum_{i=1}^d II_i, \quad (2.1.14)$$

En esta última ecuación I representa los procesos cinéticos locales y II_i da cuenta de los procesos de transporte. Definamos ahora las siguientes cantidades:

$$\sigma_{\vec{r},i} = \frac{\omega_{\vec{r} \rightarrow \vec{r}+\vec{a}_i} + \omega_{\vec{r} \rightarrow \vec{r}-\vec{a}_i}}{2}, \quad (2.1.15)$$

$$\gamma_{\vec{r},i} = \frac{\omega_{\vec{r} \rightarrow \vec{r}+\vec{a}_i} - \omega_{\vec{r} \rightarrow \vec{r}-\vec{a}_i}}{2}, \quad (2.1.16)$$

Por supuesto se extiende la notación a los operadores y la energía de interacción, $\omega_j^d = \omega^d(\vec{r})$, $U_j = U(\vec{r})$ y $E_{\vec{r}}^{\pm} = e^{\pm \frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial c_{\vec{r}}}}$

En dimension d el volumen de cada celda está dado por $V = a^d$ (todas las celdas son hipercubos iguales de lado a) y puede definirse una densidad de sitios por unidad de volumen como $\mu = N/V$.

Como estamos interesados en estudiar estructuras cuya dimensión será mucho mas grande que la dimensión de las celdas, tomaremos el límite continuo. Para ello notemos que el operador $E_{\vec{r}}^{+1} E_{\vec{r}+\vec{a}_i}^{-1}$ puede escribirse:

$$E_{\vec{r}}^{+1} E_{\vec{r}+\vec{a}_i}^{-1} = \exp \left[\frac{1}{\mu V} \sum_{\vec{r}'} (\delta_{\vec{r}\vec{r}'} - \delta_{\vec{r} \pm \vec{a}_i, \vec{r}'}) \frac{\partial}{\partial c_{\vec{r}'}} \right]. \quad (2.1.17)$$

Por lo tanto podemos escribir los términos $II(\pm\vec{a}_i)$ de la ecuación para P de la siguiente forma:

$$II(\pm\vec{a}_i) = \mu V \sum_{\vec{r}} \left(e^{\left[\frac{1}{\mu V} \sum_{\vec{r}'} (\delta_{\vec{r}\vec{r}'} - \delta_{\vec{r}\pm\vec{a}_i, \vec{r}'}) \frac{\partial}{\partial c_{\vec{r}'}} \right]} - 1 \right) \quad (2.1.18)$$

$$\omega_{\vec{r} \rightarrow \vec{r}\pm\vec{a}_i} c_{\vec{r}} (1 - c_{\vec{r}\pm\vec{a}_i}) P(\{c_{\vec{r}}\}), \quad (2.1.19)$$

En el límite continuo, las sumas sobre los vectores posición pasan a ser integrales en el espacio y además podemos usar:

$$\frac{1}{V} \delta_{\vec{r}\vec{r}'} \longrightarrow \delta^{(d)}(\vec{r} - \vec{r}'); \quad \frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial c_{\vec{r}}} \longrightarrow \frac{\delta}{\delta c(\vec{r})}, \quad (2.1.20)$$

De esta forma, la ecuación queda:

$$II(\pm\vec{a}_i) = \mu V \sum_{\vec{r}} \left(e^{\left[\frac{1}{\mu} \int d\vec{r}' (\delta(\vec{r}-\vec{r}') - \delta(\vec{r}\pm\vec{a}_i-\vec{r}')) \frac{\delta}{\delta c(\vec{r}')} \right]} - 1 \right) \omega_{\vec{r} \rightarrow \vec{r}\pm\vec{a}_i} c_{\vec{r}} (1 - c_{\vec{r}\pm\vec{a}_i}) P(\{c_{\vec{r}}\}), \quad (2.1.21)$$

Podemos ahora usar la definición del operador exponencial a través de su expansión en serie de potencias y esto nos permite escribir las dos ecuaciones anteriores respectivamente como:

$$II(\pm\vec{a}_i) = \mu V \sum_{\vec{r}} \sum_{l=1}^{\infty} \left[\frac{1}{l!} \frac{V^l}{\mu^l} \sum_{\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_l} \prod_{j=1}^l \left(\frac{1}{V} \delta_{\vec{r}, \vec{r}_j} - \frac{1}{V} \delta_{\vec{r}\pm\vec{a}_i, \vec{r}_j} \right) \frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial c_{\vec{r}_j}} \right] \omega_{\vec{r} \rightarrow \vec{r}\pm\vec{a}_i} c_{\vec{r}} (1 - c_{\vec{r}\pm\vec{a}_i}) P(\{c_{\vec{r}}\}), \quad (2.1.22)$$

Y la versión continua en \vec{r}' :

$$II(\pm\vec{a}_i) = \mu V \sum_{\vec{r}} \left[\sum_{l \geq 1} \frac{1}{l!} \frac{1}{\mu^l} \int \prod_{k=1}^l d\vec{r}_k \prod_{k=1}^l \left(\delta(\vec{r} - \vec{r}_k) - \delta(\vec{r} \pm \vec{a}_i - \vec{r}_k) \frac{\delta}{\delta c(\vec{r}_k)} \right) \right] \omega_{\vec{r} \rightarrow \vec{r}\pm\vec{a}_i} c_{\vec{r}} (1 - c_{\vec{r}\pm\vec{a}_i}) P(\{c_{\vec{r}}\}), \quad (2.1.23)$$

La ecuación anterior puede ser calculada para los distintos órdenes de l . El orden $l = 1$ nos dará la ecuación determinista para la evolución de la variable recubrimiento. Nos quedaremos, por lo tanto, con esta última expresión. También utilizaremos la siguiente expansión para la resta de las funciones delta, y usaremos como parámetro el tamaño a de las cajas:

$$\delta(\vec{r} - \vec{r}_j) - \delta(\vec{r} \pm \vec{a}_i - \vec{r}_j) = - \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(\pm 1)^m}{m!} a_i^{\mu_1} \dots a_i^{\mu_m} \partial_{\mu_1 \dots \mu_m} \delta(\vec{r} - \vec{r}_j), \quad (2.1.24)$$

donde $\vec{r} = (r^1, \dots, r^d)$, $\partial_\mu \equiv \frac{\partial}{\partial r^\mu}$, $\mu = 1, 2, \dots, d$. Debido a que $a_i^\mu = a\delta_i^\mu$ podemos escribir la expresión anterior como:

$$\delta(\vec{r} - \vec{r}_j) - \delta(\vec{r} \pm \vec{a}_i - \vec{r}_j) = - \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(\pm a)^m}{m!} (\partial_i)^m \delta(\vec{r} - \vec{r}_j), \quad (2.1.25)$$

donde $\partial_i \equiv \frac{\partial}{\partial r^i}$, $i = 1, 2, \dots, d$. Lo anterior introduce dos parámetros para controlar la expansión. Uno es el orden en la exponencial (l) y el otro es el rango del tamaño de las celdas (a). Por lo tanto podemos escribir la ecuación nuevamente como:

$$\partial_t P(\{c_{\vec{r}}\}) = I + \sum_{i=1}^d \sum_{l=1}^{\infty} II_i^{[l]} = I + II, \quad (2.1.26)$$

Calculemos la cantidad $II_i^{[l]}$, en el límite continuo. Notemos que corresponde a la suma $II(\vec{a}_i) + II(-\vec{a}_i)$ calculada a orden $l = 1$. Entonces:

$$\begin{aligned} II_i^{[1]} &= \int d\vec{r}' \left[\int d\vec{r}'' (\delta(\vec{r} - \vec{r}'') - \delta(\vec{r} + \vec{a}_i - \vec{r}'')) \frac{\delta}{\delta c(\vec{r}'')} \omega_{\vec{r} \rightarrow \vec{r} + \vec{a}_i} c_{\vec{r}''} (1 - c_{\vec{r} + \vec{a}_i}) + \right. \\ &\quad \left. \int d\vec{r}'' (\delta(\vec{r} - \vec{r}'') - \delta(\vec{r} - \vec{a}_i - \vec{r}'')) \frac{\delta}{\delta c(\vec{r}'')} \omega_{\vec{r} \rightarrow \vec{r} - \vec{a}_i} c_{\vec{r}''} (1 - c_{\vec{r} - \vec{a}_i}) \right] P_t(\{c_{\vec{r}}\}), \end{aligned} \quad (2.1.27)$$

Podemos hacer la expansión de la ecuación anterior en potencias de a , pero sin hacer la expansión de las cantidades $\omega_{\vec{r} \rightarrow \vec{r} \pm \vec{a}_i}$. Teniendo en cuenta eso, también haremos la expansión en a para las cantidades $c_{\vec{r} \pm \vec{a}_i}$. Esto se escribe:

$$c_{\vec{r} \pm \vec{a}_i} = c_{\vec{r}} \pm a \partial_i c_{\vec{r}} + \frac{1}{2!} a^2 (\partial_j)^2 c_{\vec{r}} + \dots + \frac{1}{m!} a^m (\partial_j)^m c_{\vec{r}} + \dots \quad (2.1.28)$$

Entonces calculamos $II_i^{[1(a)]}$, que corresponde a el primer orden en la expansión en la exponencial y el primer orden en la expansión del tamaño de las cajas. Haciendo uso de la definición (2.1.16) obtenemos

$$\begin{aligned} II_i^{[1(a)]} &= \int d\vec{r}' \left[\int d\vec{r}'' (-a \partial_i \delta(\vec{r} - \vec{r}'')) \frac{\delta}{\delta c(\vec{r}'')} \omega_{\vec{r} \rightarrow \vec{r} + \vec{a}_i} c_{\vec{r}''} (1 - c_{\vec{r}}) + \right. \\ &\quad \left. \int d\vec{r}'' (a \partial_i \delta(\vec{r} - \vec{r}'')) \frac{\delta}{\delta c(\vec{r}'')} \omega_{\vec{r} \rightarrow \vec{r} - \vec{a}_i} c_{\vec{r}''} (1 - c_{\vec{r}}) \right] P_t(\{c_{\vec{r}}\}) \\ &= (-2a) \int d\vec{r} \frac{\delta}{\delta c(\vec{r})} \partial_i [\gamma_i(\vec{r}) c(\vec{r}) (1 - c(\vec{r}))] P_t(\{c_{\vec{r}}\}), \end{aligned} \quad (2.1.29)$$

Para nuestros cálculos de la ecuación determinista tomaremos hasta el orden a^2 , es decir, consideraremos también la expresión para $II_i^{[1(a^2)]}$. Esta tiene dos contribuciones, una que proviene de los términos lineales en a para las funciones deltas, multiplicados por los términos lineales de la expansión en a para $c_{\vec{r} \pm \vec{a}_i}$. Denominaremos a este término $II_{i,1}^{[1(a^2)]}$. La otra contribución proviene de términos cuadráticos en a para la expansión

de las funciones deltas y de orden cero en la expansión de $c_{\vec{r}}$. Este parte será denominada $II_{i,2}^{[1](a^2)}$. Entonces primero tendremos:

$$\begin{aligned} II_{i,1}^{[1](a^2)} &= \int d\vec{r}' \left[\int d\vec{r}'' (-a\partial_i \delta(\vec{r} - \vec{r}'')) \frac{\delta}{\delta c(\vec{r}'')} \omega_{\vec{r} \rightarrow \vec{r} + \vec{a}_i} c_{\vec{r}} (-a\partial_i c_{\vec{r}}) + \right. \\ &\quad \left. \int d\vec{r}'' (a\partial_i \delta(\vec{r} - \vec{r}'')) \frac{\delta}{\delta c(\vec{r}'')} \omega_{\vec{r} \rightarrow \vec{r} - \vec{a}_i} c_{\vec{r}} (a\partial_i c_{\vec{r}}) \right] P_t(\{c_{\vec{r}}\}) \\ &= (-2a^2) \int d\vec{r} \frac{\delta}{\delta c(\vec{r})} \partial_i [\sigma_i(\vec{r}) c(\vec{r}) \partial_i c(\vec{r})] P_t(\{c_{\vec{r}}\}), \end{aligned} \quad (2.1.30)$$

donde se tomó en cuenta la definición (3.2.3). La otra contribución queda:

$$\begin{aligned} II_{i,2}^{[1](a^2)} &= \int d\vec{r}' \left[\int d\vec{r}'' \left(-\frac{a^2}{2} \partial_i^2 \delta(\vec{r} - \vec{r}'') \right) \frac{\delta}{\delta c(\vec{r}'')} \omega_{\vec{r} \rightarrow \vec{r} + \vec{a}_i} c_{\vec{r}} (1 - c_{\vec{r}}) + \right. \\ &\quad \left. \int d\vec{r}'' \left(-\frac{a^2}{2} \partial_i^2 \delta(\vec{r} - \vec{r}'') \right) \frac{\delta}{\delta c(\vec{r}'')} \omega_{\vec{r} \rightarrow \vec{r} - \vec{a}_i} c_{\vec{r}} (1 - c_{\vec{r}}) \right] P_t(\{c_{\vec{r}}\}) \\ &= (-a^2) \int d\vec{r} \frac{\delta}{\delta c(\vec{r})} \partial_i^2 [\sigma_i(\vec{r}) c(\vec{r}) (1 - c(\vec{r}))] P_t(\{c_{\vec{r}}\}), \end{aligned} \quad (2.1.31)$$

Finalmente la suma de ambas contribuciones nos dará $II_i^{[1](a^2)}$. Haciendo algunas simplificaciones se llega a la expresión siguiente:

$$II_i^{[1](a^2)} = (-a^2) \int d\vec{r} \frac{\delta}{\delta c(\vec{r})} \left[\partial_i^2 \{ \sigma_i(\vec{r}) c(\vec{r}) \} (1 - c(\vec{r})) + \sigma_i(\vec{r}) c(\vec{r}) \partial_i^2 c(\vec{r}) \right] P_t(\{c_{\vec{r}}\}), \quad (2.1.32)$$

De manera análoga a lo hecho anteriormente uno calcula el segundo orden en l , es decir, $II_i^{[2](a^2)}$. Claramente, cualquier término de segundo orden en l , es ya de segundo orden en a . Si consideramos la notación $\vec{r}_1 = x_j^{(1)} \hat{e}_j$, y también $\vec{r}_2 = x_j^{(2)} \hat{e}_j$, donde $\{\hat{e}_j, j = 1, 2, \dots, d\}$ son los d vectores unitarios ortogonales del espacio físico en d dimensiones como ya lo graficamos para $d = 2$ en 2.1, se tiene:

$$\begin{aligned} II_i^{[2](a^2)} &= \frac{\mu}{2} \int d\vec{r} \frac{1}{\mu^2} \left[\int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 (-a\partial_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_1)) (-a\partial_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_2)) \frac{\delta}{\delta c(\vec{r}_1)} \frac{\delta}{\delta c(\vec{r}_2)} \right. \\ &\quad \left. \omega_{\vec{r} \rightarrow \vec{r} + \vec{a}_i} c_{\vec{r}} (1 - c_{\vec{r}}) \right] P_t(\{c_{\vec{r}}\}) + \\ &\quad \frac{\mu}{2} \int d\vec{r} \frac{1}{\mu^2} \left[\int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 (a\partial_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_1)) (a\partial_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_2)) \frac{\delta}{\delta c(\vec{r}_1)} \frac{\delta}{\delta c(\vec{r}_2)} \right. \\ &\quad \left. \omega_{\vec{r} \rightarrow \vec{r} - \vec{a}_i} c_{\vec{r}} (1 - c_{\vec{r}}) \right] P_t(\{c_{\vec{r}}\}) \\ &= (-a^2) \int d\vec{r} \frac{\delta}{\delta c(\vec{r})} \partial_i^2 [\sigma_i(\vec{r}) c(\vec{r}) (1 - c(\vec{r}))] P_t(\{c_{\vec{r}}\}). \end{aligned} \quad (2.1.33)$$

Nuevamente, un simple trabajo algebraico reduce la ecuación anterior a una forma más sencilla:

$$II_i^{[2](a^2)} = \frac{a^2}{\mu} \int d\vec{r} \left[\partial_i \frac{\delta}{\delta c(\vec{r})} \partial_i \frac{\delta}{\delta c(\vec{r})} \sigma_i c(\vec{r}) (1 - c(\vec{r})) \right] P_t(\{c_{\vec{r}}\}), \quad (2.1.34)$$

Como dijimos tempranamente, el tamaño a de las celdas individuales es pequeño comparado con el tamaño mínimo de los patrones espaciales esperados l_o . Aquí estaremos interesados en $d = 1$ y en $d = 2$, y obtendremos una ecuación para el recubrimiento en este último caso.

Notemos también que los coeficientes de las ecuaciones (3.2.3) y (2.1.16) son funciones de la cordenada \vec{r} y por lo tanto uno puede, usando la definición del algoritmo metrópolis (2.1.7) escribirlos de la siguiente forma, donde $\beta = \frac{1}{K_B T}$:

$$\sigma_j(\vec{r}) = \frac{\nu}{2} \left[1 + \exp \left(-a\beta \left| \frac{\partial U}{\partial x_j} \right| \right) \right], \quad (2.1.35)$$

$$\gamma_j(\vec{r}) = -\frac{\nu}{2} \left[1 - \exp \left(-a\beta \left| \frac{\partial U}{\partial x_j} \right| \right) \right] \text{sign} \left(\frac{\partial U}{\partial x_j} \right), \quad (2.1.36)$$

Las expresiones anteriores, insertas en las ecuaciones para los distintos órdenes de l y de a toman ciertos valores cuando uno considera el límite $a \rightarrow 0$. Así tenemos:

$$\begin{aligned} \lim_{a \rightarrow 0} a^2 \sigma_i(\vec{r}) &= \lim_{a \rightarrow 0} \frac{a^2 \nu}{2} (1 + 1 + O(a)), \\ &= a^2 \nu, \\ &= D_o. \end{aligned} \quad (2.1.37)$$

$$\begin{aligned} \lim_{a \rightarrow 0} a \gamma_i(\vec{r}) &= \lim_{a \rightarrow 0} -\frac{a \nu}{2} \left(-a\beta \left| \frac{\partial U}{\partial x_j} \right| \right) \text{sign} \left(\frac{\partial U}{\partial x_j} \right), \\ &= \frac{D_o \beta}{2} \frac{\partial U(\vec{r})}{\partial x_i}. \end{aligned} \quad (2.1.38)$$

En lo anterior se definió la constante de *Difusión* [8] según:

$$D_o = \lim_{a \rightarrow 0} \nu a^2 \quad (2.1.39)$$

Uno puede entender el término anterior como una consecuencia del teorema de *Fluctuación Disipación*, ya que ν da cuenta en este caso de las fluctuaciones del sistema. Ahora tratemos el término I de la ecuación (2.1.14). Usando las ecuaciones (2.1.3) podemos escribir:

$$I = V \sum_{\vec{r}} \mu \left[(E_{\vec{r}}^{-1} - 1) \omega^a (1 - c_{\vec{r}}) + (E_{\vec{r}}^{+1} - 1) \omega^d(\vec{r}) c_{\vec{r}} \right] P_t(\{c_{\vec{r}}\}), \quad (2.1.40)$$

Podemos, imitando lo anterior, escribir la expansión de la serie del operador exponencial:

$$\begin{aligned} I &= \mu [k_a p \int d\vec{r} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l!} \frac{(-1)^l}{\mu^l} \frac{\delta^l}{\delta c(\vec{r})^l} (1 - c(\vec{r})) + \\ & k_{d,o} \int d\vec{r} e^{\beta U(\vec{r})} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l!} \frac{1}{\mu^l} \frac{\delta^l}{\delta c(\vec{r})^l} c(\vec{r})] P_t(\{c_{\vec{r}}\}). \end{aligned} \quad (2.1.41)$$

Denotaremos el primer orden en l como $I^{[1]}$, y por lo tanto, tomaremos los ordenes 1 y 2. Es fácil ver que el primero de estos términos se escribe:

$$I^{[1]} = \int d\vec{r} \frac{\delta}{\delta c(\vec{r})} [\omega_a(1 - c(\vec{r})) + \omega_d(\vec{r})c(\vec{r})] P_t(\{c_{\vec{r}}\}), \quad (2.1.42)$$

Y de manera similar el otro término se escribe:

$$I^{[2]} = \frac{1}{2\mu} \int d\vec{r} \frac{\delta^2}{\delta c(\vec{r})^2} [\omega_a(1 - c(\vec{r})) + \omega_d(\vec{r})c(\vec{r})] P_t(\{c_{\vec{r}}\}), \quad (2.1.43)$$

La ecuación final que mezcla los dos órdenes, esta dada por las ecuaciones, (2.1.42), (2.1.43) junto con las ecuaciones (2.1.34), (2.1.32) y (2.1.29), es decir:

$$\partial_t P_t(\{c_{\vec{r}}\}) = I^{[1]} + I^{[2]} + \sum_{i=1}^d \left[II_i^{[1](a)} + II_i^{[1](a^2)} + II_i^{[2](a^2)} \right]. \quad (2.1.44)$$

Finalmente combinando esas ecuaciones y además escribiendo las sumas sobre las coordenadas, la ecuación que usaremos queda dada por:

$$\begin{aligned} \partial_t P_t(\{c_{\vec{r}}\}) &= \frac{1}{2\mu} \int d\vec{r} \frac{\delta^2}{\delta c(\vec{r})^2} [\omega_a(1 - c(\vec{r})) + \omega_d(\vec{r})c(\vec{r})] P_t(\{c_{\vec{r}}\}) + \\ &\frac{1}{2\mu} \int d\vec{r} \frac{\delta^2}{\delta c(\vec{r})^2} [\omega_a(1 - c(\vec{r})) + \omega_d(\vec{r})c(\vec{r})] P_t(\{c_{\vec{r}}\}) + \\ &(-2a) \int d\vec{r} \frac{\delta}{\delta c(\vec{r})} \sum_{i=1}^d \partial_i [\gamma_i(\vec{r})c(\vec{r})(1 - c(\vec{r}))] P_t(\{c_{\vec{r}}\}) + \\ &(-a^2) \int d\vec{r} \frac{\delta}{\delta c(\vec{r})} \sum_{i=1}^d [\partial_i^2 \{\sigma_i(\vec{r})c(\vec{r})\} (1 - c(\vec{r}))] P_t(\{c_{\vec{r}}\}) + \\ &(-a^2) \int d\vec{r} \frac{\delta}{\delta c(\vec{r})} \sum_{i=1}^d [\sigma_i(\vec{r})c(\vec{r})\partial_i^2 c(\vec{r})] P_t(\{c_{\vec{r}}\}) + \\ &\frac{a^2}{\mu} \int d\vec{r} \sum_{i=1}^d \left[\partial_i \frac{\delta}{\delta c(\vec{r})} \partial_i \frac{\delta}{\delta c(\vec{r})} \sigma_i c(\vec{r}) (1 - c(\vec{r})) \right] P_t(\{c_{\vec{r}}\}). \end{aligned} \quad (2.1.45)$$

Si ahora tomamos en cuenta que $d = 2$ y que $a \rightarrow 0$, usando las definiciones, (2.1.37), (2.1.38), la ecuación, ordenada según los órdenes μ^0 y μ^{-1} queda:

$$\begin{aligned} \partial_t P_t(\{c_{\vec{r}}\}) &= \int \frac{\partial}{\partial c(\vec{r})} [-\omega^a (1 - c(\vec{r})) + k_{d,o} e^{\frac{U(\vec{r})}{K_B T}} c(\vec{r}) \\ &- D_o \{ \nabla^2 c(\vec{r})(1 - c(\vec{r})) + c(\vec{r}) \nabla^2 c(\vec{r}) \} \\ &- \frac{D_o}{K_B T} \partial_i [c(\vec{r})(1 - c(\vec{r})) \partial_i U(\vec{r})] P_t(\{c_{\vec{r}}\}) \\ &\frac{1}{2\mu} \int d\vec{r} \frac{\delta^2}{\delta c(\vec{r})^2} [\omega^a (1 - c(\vec{r})) + k_{d,o} e^{\frac{U(\vec{r})}{K_B T}} + \\ &\frac{1}{2\mu} \int d\vec{r} \partial_i \frac{\delta}{\delta c(\vec{r})} \partial_i \frac{\delta}{\delta c(\vec{r})} 2D_o c(\vec{r})(1 - c(\vec{r}))] P_t(\{c_{\vec{r}}\}). \end{aligned} \quad (2.1.46)$$

La ecuación (2.1.46) representa la ecuación funcional de *Fokker-Planck* para la distribución de probabilidad $P_t(\{c_{\vec{r}}\})$, que es aquí un funcional de $c_{\vec{r}}$. De la teoría de procesos aleatorios, esta ecuación es equivalente a una ecuación diferencial (llamada ecuación de Langevin) parcial estocástica para el campo fluctuante $c(\vec{r}, t)$ que llamamos *recubrimiento*. El orden μ^0 de esta última nos entrega la ecuación determinista para la evolución mesoscópica de esta variable local:

$$\begin{aligned} \partial_t c(\vec{r}, t) = & \omega^a (1 - c(\vec{r})) - k_{d,o} e^{\frac{U(\vec{r})}{K_B T}} c(\vec{r}) + \\ & D_o \nabla^2 c(\vec{r}) + \frac{D_o}{K_B T} \partial_i [c(\vec{r})(1 - c(\vec{r})) \partial_i U(\vec{r})] \\ & \frac{1}{\mu^{1/2}} [k_a p (1 - c(\vec{r}))]^{1/2} f_a(\vec{r}, t) + \\ & \frac{1}{\mu^{1/2}} [k_{d,o}]^{1/2} e^{\frac{U(\vec{r})}{2K_B T}} f_d(\vec{r}, t) + \\ & \frac{1}{\mu^{1/2}} \partial_i \{ [2D_o c(\vec{r})(1 - c(\vec{r}))]^{1/2} f^i(\vec{r}, t) \}, \end{aligned} \quad (2.1.47)$$

En la ecuación Maestra (2.1.47) el orden de los operadores no conmutantes $(c(\vec{r}), \frac{\delta}{\delta c(\vec{r})})$, donde $c(\vec{r}) = \text{multiplicar por } c(\vec{r})$ del funcional $F[c(\cdot)]$ sobre el cual actúa y $\frac{\delta}{\delta c(\vec{r})}$ es la derivación funcional, está dado por la derivación misma que hemos hecho y en consecuencia no hay ninguna ambigüedad para escribir las ecuaciones tipo *Langevin* que serán equivalentes a la ecuación maestra cortada en las derivadas funcionales cuadráticas [13]. Si elegimos escribir estas ecuaciones tipo Langevin usando la prescripción de Ito, obtendremos al orden μ^{-1} tres ruidos blancos internos e independientes con intensidad unitaria, $f_a(\vec{r}, t)$, $f_d(\vec{r}, t)$, $f^i(\vec{r}, t)$, ($i = 1, 2$); ligados a las fluctuaciones aleatorias de los procesos de adsorción, desorción y difusión, respectivamente:

$$\begin{aligned} \langle f_a(\vec{r}, t) f_a(\vec{r}', t') \rangle &= \delta(\vec{r} - \vec{r}') \delta(t - t'), \\ \langle f_d(\vec{r}, t) f_d(\vec{r}', t') \rangle &= \delta(\vec{r} - \vec{r}') \delta(t - t'), \\ \langle f^i(\vec{r}, t) f^j(\vec{r}', t') \rangle &= \delta_{ij} \delta(\vec{r} - \vec{r}') \delta(t - t'), \quad i, j = 1, 2 \end{aligned} \quad (2.1.48)$$

Es importante notar que a partir de esta descripción solo encontramos *ruido multiplicativo*. En la siguiente sección analizaremos las propiedades de la ecuación en el límite Macroscópico, es decir, cuando despreciamos los ruidos y nos quedamos con la ecuación determinista.

2.1.2. Límite Macroscópico de la ecuación de Reacción Difusión

En la sección anterior consideramos que las partículas interactuaban por medio de un potencial atractivo que denotamos $U(\vec{r})$. Si fijamos cierto rango de interacción entre ellas y además un potencial binario $u(\vec{r})$ que representa la interacción entre dos moléculas

separadas por una distancia \vec{r} en la superficie, podemos describir la interacción $U(\vec{r})$ por medio de:

$$U(\vec{r}) = - \int u(\vec{r} - \vec{r}') c(\vec{r}') d\vec{r}', \quad (2.1.49)$$

Si en la ecuación (2.1.47) tomamos solo el orden μ^0 , y si además utilizamos (2.1.49) llegaremos a una ecuación integro-diferencial determinista para el campo de recubrimiento en presencia de una interacción lateral atractiva entre las moléculas adsorbidas:

$$\begin{aligned} \partial_t c(\vec{r}, t) = & k_a p (1 - c(\vec{r})) - k_{d,o} \exp \left(- \frac{1}{K_B T} \int u(\vec{r} - \vec{r}') c(\vec{r}') d\vec{r}' \right) c(\vec{r}) + \\ & D_o \nabla^2 c(\vec{r}) - \frac{D_o}{K_B T} \partial_i \left[c(\vec{r}) (1 - c(\vec{r})) \partial_i \left\{ \int u(\vec{r} - \vec{r}') c(\vec{r}') d\vec{r}' \right\} \right]. \end{aligned} \quad (2.1.50)$$

Los primeros dos términos de esta ecuación [14] describen la cinética de adsorción y desorción. Así tal cual están escritos, hemos considerado, por el momento, que la deposición del material sobre el sustrato es *no disociativa* (no hay separación de moléculas en partículas más simples en la adsorción o en la desorción). La adsorción ocurre a una tasa constante (que corresponde al coeficiente inicial de adherencia) y solo se modifica por el factor de superficie que no ha sido ocupado, $(1 - c)$. La desorción aparece modificada por la aparición de la interacción lateral entre partículas adsorbidas. En la *Teoría de Campo Medio*, las partículas se mueven en un potencial $U(\vec{r})$. Por lo tanto la tasa de desorción está dada por $k_d(\vec{r})c$. Sin embargo esta tasa es válida cuando uno considera que este proceso está activo termalmente y por lo tanto se considera que existe un equilibrio entre los procesos cinéticos de reacción y difusión (Equilibrio Termodinámico). En esta Tesis no será necesaria dicha suposición, ya que la mayoría de los procesos experimentales de deposición pueden mantenerse fuera del equilibrio, y es esta característica, junto con la competencia del cambio de fase, la que provocará la aparición de inestabilidades en la monocapa.

El tercer término de la ecuación (2.1.50) describe el flujo difusional habitual de las moléculas que puede verse como una corriente de difusión del tipo:

$$\vec{J}_{dif} = -D_o \vec{\nabla} c(\vec{r}), \quad (2.1.51)$$

El cuarto término de (2.1.50) describe el flujo superficial viscoso que experimentan las partículas debido a que las variaciones espaciales del potencial $U(\vec{r})$ producen una fuerza $\vec{F} = -\vec{\nabla} U(\vec{r})$ que actúa sobre las partículas adsorbidas produciendo un flujo \vec{J}_{vis} .

Una partícula simple que se mueva bajo la influencia de \vec{F} comienza a moverse con una velocidad $\vec{v} = M\vec{F}$, donde M es la Mobilidad superficial. Sin embargo el flujo de partículas que atraviesa una sección transversal por unidad de tiempo no es simplemente $vc(\vec{r})$, ya que solo ocurrirá a través de sitios que estén vacíos y por lo tanto el factor $(1 - c)$ reduce el área accesible para que este proceso se lleve a cabo. Tomando en cuenta la fórmula de Einstein para la Mobilidad esta corriente se puede expresar como:

$$\vec{J}_{vis} = - \frac{D_o}{K_B T} c(\vec{r}) (1 - c(\vec{r})) \vec{\nabla} U(\vec{r}). \quad (2.1.52)$$

El potencial $U(\vec{r})$ dado por la teoría de campo medio, tendrá cierto rango de interacción, dado por el perfil $u(\vec{r})$ que uno escoja para el potencial de interacción de a pares, que por supuesto dependerá de la naturaleza del sistema.

Cuando el radio de interacción r_o introducido por $u(\vec{r})$ es pequeño comparado con el largo difusional $L_{dif} = (D_o/k_{d,0})^{1/2}$ y además el recubrimiento $c(\vec{r})$ varía insignifican- temente dentro de este rango de interacción, uno puede hacer la siguiente aproximación:

$$\int u(\vec{r} - \vec{r}')c(\vec{r}')d\vec{r}' \approx \int u(\vec{r} - \vec{r}') [c(\vec{r}) + (\vec{r} - \vec{r}')\nabla c(\vec{r}) + \frac{1}{2}(\vec{r} - \vec{r}')^2\nabla^2 c(\vec{r}) + \dots]d\vec{r}', \quad (2.1.53)$$

Las derivadas espaciales se toman en el punto \vec{r} . Esto nos lleva a escribir:

$$\int u(\vec{r} - \vec{r}')c(\vec{r}')d\vec{r}' \approx u_o c(\vec{r}) + \chi \nabla^2 c(\vec{r}), \quad (2.1.54)$$

donde hemos usado argumentos de simetría e isotropía y hemos definido los siguientes coeficientes:

$$u_o = \int u(\vec{r})d\vec{r}, \quad (2.1.55)$$

$$\chi = \frac{1}{2} \int r^2 u(\vec{r})d\vec{r}, \quad (2.1.56)$$

$$0 = \int \vec{r}u(\vec{r})d\vec{r}. \quad (2.1.57)$$

Bajo esas condiciones para el recubrimiento, el término cuadrático en la expansión (2.1.54) es más pequeño que el coeficiente u_o , pero sin embargo debemos retenerlo para evitar ciertas divergencias de la ecuación, asociadas al signo de la constante de difusión y que se refleja en la aparición de la inestabilidad espacial, comportamiento del que nos ocuparemos más adelante.

Tomando en cuenta estas aproximaciones, la ecuación (2.1.50) puede escribirse de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \partial_t c(\vec{r}, t) &= k_{ap}(1 - c(\vec{r})) - k_{d,o} e^{\frac{-u_o c(\vec{r})}{K_B T}} c(\vec{r}) + \partial_i [D_{ef}(c)\partial_i c(\vec{r})] \\ &\quad - \partial_i [G(c)\partial_i \nabla^2 c(\vec{r})], \end{aligned} \quad (2.1.58)$$

Donde hemos despreciado en el argumento de la exponencial los términos de segundas derivadas en $c(\vec{r})$. Además se definieron los coeficientes:

$$\begin{aligned} D_{ef}(c) &= D_o \left[1 - \frac{u_o}{K_B T} c(\vec{r})(1 - c(\vec{r})) \right], \\ G(c) &= \frac{D_o \chi}{K_B T} c(\vec{r})(1 - c(\vec{r})). \end{aligned} \quad (2.1.59)$$

Como vemos, a diferencia de los modelos de reacción difusión habituales, este contiene derivadas espaciales de orden mayor al segundo. Estas deben ser retenidas, pues, al ocurrir la transición de fase en la monocapa evitan divergencias de la ecuación y por lo tanto da un a descripción correcta del sistema. Notamos con anticipación que en dichos casos el coeficiente $D_{ef}(c)$ es negativo. La ecuación (2.1.50) tal cual está escrita, no predice la aparición de *nanoestructuras localizadas*, que han sido experimentalmente obtenidas como ya mencionamos. Por lo tanto aún debemos considerar ciertas aproximaciones a este modelo, cuyo fundamento es microscópico. Una de ellas es exigir que la difusión *no dependa del recubrimiento*, es decir que $G(c)$ sea constante. Esto simplificará la ecuación, pero nos permitirá obtener cualitativa, analítica y numéricamente los resultados experimentales en monocapas.

Para justificar de una manera mas directa esta elección, deduciremos nuevamente nuestro modelo de reacción difusión, utilizando las propiedades termodinámicas de la monocapa.

2.2. Deducción utilizando Modelo Tipo Ising

En esta sección consideraremos una deducción alternativa del modelo propuesta en [24]. Para fijar ideas, escribamos el modelo de la siguiente forma:

$$\partial_t c(\vec{r}) = R[c(\vec{r})] - \vec{\nabla} \cdot \vec{J}[c(\vec{r}, t)], \quad (2.2.1)$$

Aquí $R[c]$ representa los términos que llamaremos de *reacción*, que corresponden a la adsorción, a la desorción, y a las tasas de reacciones químicas propiamente tales que pueden ocurrir en la monocapa en determinados casos en que se consideran más especies interactuando. Por otro lado, \vec{J} representa la corriente de difusión en la capa depositada, es decir, describe el tipo de transporte de los átomo adsorbidos.

El primer término $R[c]$, es un funcional de la cobertura $c(\vec{r})$ y su elección depende del tipo de proceso utilizado para depositar, y además depende de si la adsorción y la desorción son mantenidas termalmente activas, es decir, en equilibrio termodinámico con la fase gaseosa desde la cual las partículas están siendo depositadas (como lo consideramos en la seccion anterior para la desorción). Típicamente, en los experimentos, esto no ocurre y por lo tanto puede elegirse una forma funcional que permita describir propiedades mas sutiles de las deposiciones, que mantienen todo el proceso fuera del Equilibrio Termodinámico (ET).

En esta sección nos ocuparemos de modelar adecuadamente la difusión desde un punto de vista distinto al anterior y de encontrar conecciones que ligen ambas modelizaciones.

La corriente de difusión en la ecuación (2.2.1) se debe a las fuerzas termodinámicas asociadas a variaciones espaciales del potencial químico $\mu[c(\vec{r})]$. A su vez este potencial químico puede calcularse como la derivada funcional de la energía libre \mathcal{F}

$$\vec{J} = -M(c)\vec{\nabla}\varphi[c], \quad \varphi[c] = \frac{\delta\mathcal{F}}{\delta c(\vec{r})}, \quad (2.2.2)$$

donde $M(c)$ es la movilidad de las partículas y que, como vimos antes, puede depender del recubrimiento c .

Consideremos nuevamente un enrejado sobre el sustrato, con sitios enumerados $\{i\}$, donde $i = 1 \dots N$, y con número de ocupación $c_i = 0, 1$ si es que encontramos o no en los sitios algún átomo. Consideremos además una energía de interacción de dos cuerpos entre ellos, ϵ_{ij} , que refleja la interacción entre el i -ésimo y el j -ésimo átomo. Entonces el Hamiltoniano \mathcal{H} será el que describe un sistema de dos estados, como un modelo tipo *Ising* [34] (Lattice gas):

$$\mathcal{H} = \sum_{i,j} \epsilon_{ij} c_i c_j, \quad (2.2.3)$$

donde claramente si $\epsilon_{ij} < 0$, la interacción es atractiva, y es repulsiva en el otro caso.

Para calcular cualquier propiedad será necesario tener la energía libre \mathcal{F} . Para ello necesitaremos la función partición del sistema:

$$\beta\mathcal{F} = -\ln \mathcal{Z}; \quad \mathcal{Z} = Tr(\exp(-\beta\mathcal{H})) \geq 0, \quad (2.2.4)$$

Donde β corresponde a $1/K_B T$ con T la temperatura y K_B , la constante de Boltzmann. Para calcular \mathcal{F} utilizamos la *teoría variacional de campo medio*, la cual nos dirá como se desvían con respecto a los valores medios calculados en Equilibrio termodinámico, las variables y potenciales termodinámicos. Consideremos que entonces podemos hacer una expansión del siguiente estilo:

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_o + \mathcal{F}'(c - \langle c \rangle) + \dots \quad (2.2.5)$$

La expansión anterior se justifica por el hecho de que estamos trabajando en el límite Termodinámico, y en este caso la cantidad $(c - \langle c \rangle) = \frac{1}{\sqrt{N}}$ con N el número de partículas del sistema, es ínfima. Esto permite que nos quedemos solo con el primer término, pues los otros son muy chicos (es una fluctuación). Puede además demostrarse que las expansiones pueden hacerse sobre la función partición \mathcal{Z} .

Como la función partición total del sistema es difícil de evaluar, podemos aproximarla utilizando el siguiente hamiltoniano de campo medio:

$$\mathcal{H}_o = K_B T \sum_i \lambda_i c_i, \quad (2.2.6)$$

Luego, la función partición asociada a este Hamiltoniano está dada por

$$\mathcal{Z}_o = \sum_{c_i} \exp[-\beta K_B T \sum_j \lambda_j c_j] \quad \Rightarrow \quad \mathcal{Z}_o = \prod_j \sum_{c_i} \exp(-\lambda_j c_j), \quad (2.2.7)$$

Los valores que toma c_i son 0 y 1, por lo tanto:

$$\mathcal{Z}_o = \prod_j (1 + e^{-\lambda_j}). \quad (2.2.8)$$

Con la función \mathcal{Z}_o podemos calcular valores medios de las variables de interés (el símbolo $\langle \rangle_o$ denotará los valores medios calculados con \mathcal{Z}_o).

El valor medio del número de ocupación c_i será:

$$\langle c_i \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}_o} \sum_{c_i} c_i \exp(-\beta \mathcal{H}_o) \quad \Rightarrow \quad \langle c_i \rangle = \frac{1}{1 + e^{\lambda_i}} = \theta_i \quad (2.2.9)$$

Notamos entonces que la variable θ_i , que representa al valor medio del número de ocupación de cada átomo, debe tomar valores en el intervalo $[0, 1]$ pues corresponde al porcentaje de átomos con respecto al total que están en el i -ésimo sitio. Esta variable es el análogo a lo que denominamos en la sección anterior recubrimiento o cobertura, y por supuesto este es su valor discretizado como campo. Despejando λ_i de la ecuación (2.2.9) se obtiene:

$$\lambda_i = \ln\left(\frac{1 - \theta_i}{\theta_i}\right), \quad (2.2.10)$$

Entonces \mathcal{F}_o como función de θ_i resulta ser:

$$\mathcal{F}_o = K_B T \ln \left[\prod_i \frac{1}{1 - \theta_i} \right] \quad \Rightarrow \quad \mathcal{F}_o = K_B T \sum_i \ln(1 - \theta_i). \quad (2.2.11)$$

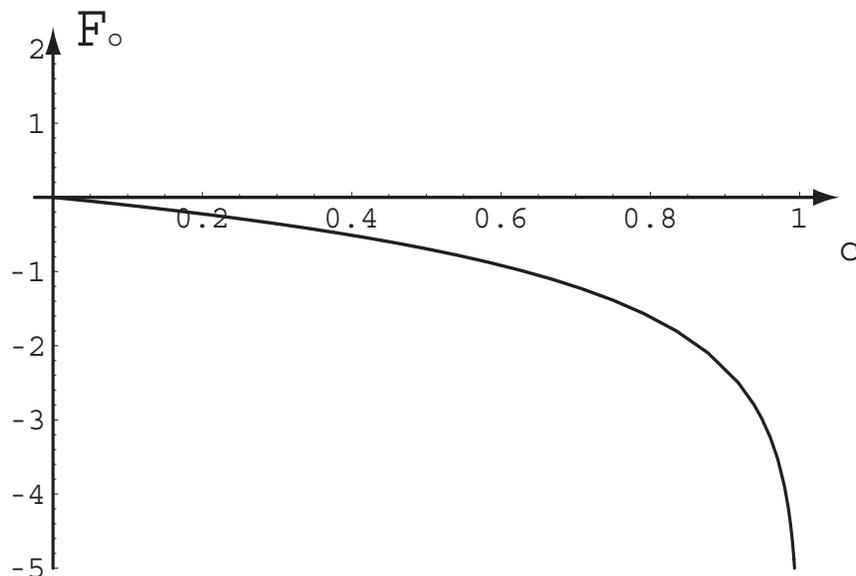
Esta última energía *libre* \mathcal{F}_o tendrá siempre, en el límite continuo, un único mínimo, como se muestra en la figura 2.3. Esto quiere decir que la teoría de Campo Medio no da cuenta bien de la transición de fase en el sistema, pues considera pocos vecinos. Para dar cuenta de una transición, debemos considerar las correcciones y hacer una *teoría de campo medio enmendada*.

La energía libre exacta \mathcal{F} puede ser expandida en series de $\langle \mathcal{H} - \mathcal{H}_o \rangle_o$

$$\mathcal{F} \approx \mathcal{F}_o + \langle \mathcal{H} - \mathcal{H}_o \rangle_o, \quad (2.2.12)$$

El último término de la derecha en la ecuación anterior puede calcularse fácilmente y evaluarse θ_i produciendo:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} - \mathcal{H}_o &= \frac{1}{2} \sum_{ij} \epsilon_{ij} c_i c_j - K_B T \sum_k \lambda_k c_k, \\ \langle \mathcal{H} - \mathcal{H}_o \rangle_o &= \frac{1}{2} \sum_{ij} \epsilon_{ij} \langle c_i c_j \rangle - K_B T \sum_k \lambda_k \langle c_k \rangle, \\ \langle \mathcal{H} - \mathcal{H}_o \rangle_o &= \frac{1}{2} \sum_{ij} \epsilon_{ij} \theta_i \theta_j - K_B T \sum_k \lambda_k \theta_k. \end{aligned} \quad (2.2.13)$$


 Fig. 2.3: Energía libre \mathcal{F}_o

Por lo tanto \mathcal{F} adopta la siguiente expresión al reemplazar el valor obtenido para \mathcal{Z}_o :

$$\mathcal{F} = K_B T \sum_k \ln(1 - \theta_k) - K_B T \sum_k \lambda_k \theta_k + \frac{1}{2} \sum_{ij} \epsilon_{ij} \theta_i \theta_j, \quad (2.2.14)$$

Si consideramos ahora la ecuación (2.2.10) al reemplazar en (2.2.14) para λ_k se llega a la expresión:

$$\mathcal{F} = K_B T \sum_k \ln(1 - \theta_k) - K_B T \sum_k [\ln(1 - \theta_k) - \ln \theta_k] \theta_k + \frac{1}{2} \sum_{ij} \epsilon_{ij} \theta_i \theta_j, \quad (2.2.15)$$

Finalmente reordenando los términos se concluye que:

$$\mathcal{F} = K_B T \sum_k [\theta_k \ln(\theta_k) + (1 - \theta_k) \ln(1 - \theta_k)] + \frac{1}{2} \sum_{ij} \epsilon_{ij} \theta_i \theta_j, \quad (2.2.16)$$

Para calcular el último término de la expresión anterior lo separamos en dos partes según:

$$\mathcal{F} = K_B T \sum_k [\theta_k \ln(\theta_k) + (1 - \theta_k) \ln(1 - \theta_k)] + \frac{1}{2} \sum_{ij} \epsilon_{ij} \frac{1}{2} [(\theta_i^2 + \theta_j^2) - (\theta_i - \theta_j)^2], \quad (2.2.17)$$

Claramente, el penúltimo término de (2.2.17) corresponde a:

$$\frac{1}{2} \sum_{ij} \epsilon_{ij} \frac{1}{2} (\theta_i^2 + \theta_j^2) = \frac{1}{2} \sum_i \epsilon_{ij} \theta_i^2, \quad (2.2.18)$$

y por lo tanto tendremos la siguiente ecuación para la Energía libre en función del valor medio θ_i :

$$\mathcal{F} = K_B T \sum_i [\theta_i \ln(\theta_i) + (1 - \theta_i) \ln(1 - \theta_i)] + \frac{1}{2} \sum_{ij} \epsilon_{ij} \theta_i^2 - \frac{1}{4} \sum_{ij} \epsilon_{ij} (\theta_i - \theta_j)^2. \quad (2.2.19)$$

Como sabemos, para describir fenómenos que ocurren en escalas *mesoscópicas* debemos tomar el límite continuo de (2.2.19). Esto se consigue promediando sobre una colección de celdas (*Coarse-graining*) cuya dimensión a es mas pequeña que la escala nanométrica. Por lo tanto podremos escribir finalmente:

$$\mathcal{F} = \int_S d\vec{r} \left[K_B T f(\vec{r}) - \frac{1}{2} \epsilon_o c(\vec{r})^2 + \frac{1}{2} \xi_o^2 |\nabla c(\vec{r})|^2 \right], \quad (2.2.20)$$

Donde la función $f(\vec{r})$ se define por:

$$f(\vec{r}) = (1 - c(\vec{r})) \ln(1 - c(\vec{r})) + c(\vec{r}) \ln c(\vec{r}). \quad (2.2.21)$$

En la figura 2.4 se muestran graficos de la energía libre para cobertura uniforme $\tilde{f}(c) = f(c) - \frac{1}{2} \epsilon_o c^2$ en dos situaciones típicas. Notamos que para temperaturas suficientemente altas se observa un mínimo y a partir de ciertas temperatura T_c el sistema exhibe un quiebre espontáneo de simetría (Transición de fase que veremos en la siguiente subsección). Por lo tanto al enmendar la teoría de campo medio con los términos siguientes podremos modelar correctamente el sistema.

En lo anterior se definieron los coeficientes ϵ_o y ξ_o adoptando ciertas hipótesis. La primera de ellas es considerar interacción con vecinos cercanos. Sea γ el número de coordinación, es decir, el número de vecinos cercanos que tiene cada partícula en su sitio y que depende de la estructura cristalina del material que se está formando sobre el sustrato. Sea también a la constante de enrejado, es decir, la distancia promedio entre las celdas, que también depende de la estructura cristalina del material. Finalmente denotemos con ϵ la energía de interacción de un par. Entonces en el caso de interacción de corto alcance, el término final de (2.2.20) corresponde exactamente a la primera contribución de la expansión en serie de gradientes de la energía no local de interacción. Este es el espíritu de la teoría de campo medio, considerar la interacción que es no local en cierto sentido (tal cual vimos en la sección anterior), como una aproximación local determinada al entorno mas cercano. Si además el sistema es isotrópico:

$$\sum_{ij} \epsilon_{ij} (\theta_i - \theta_j)^2 \simeq -\xi_o^2 |\nabla c(r)|^2, \quad (2.2.22)$$

con

$$\xi_o^2 = \gamma \varepsilon a^2. \quad (2.2.23)$$

Por otro lado el penúltimo término de (2.2.20) se calcula según:

$$\epsilon_o = -\frac{1}{2} \sum_i \epsilon_{ij} = -\gamma \varepsilon. \quad (2.2.24)$$

Entonces el potencial químico se obtiene fácilmente de la fórmula (2.2.20):

$$\varphi[c(\vec{r})] = \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta c(\vec{r})} = -\epsilon_o c(\vec{r}) + K_B T \ln \left(\frac{c(\vec{r})}{1 - c(\vec{r})} \right) - \xi_o^2 \nabla^2 c(\vec{r}). \quad (2.2.25)$$

Esta es la ecuación de estado del sistema sin la parte de reacción $R[c]$, o sea, para un sistema de partículas sobre un sustrato que pueden difundir en el y que además poseen una interacción atractiva. Todas las propiedades termodinámicas emanan de esta ecuación y de la energía libre. La Dinámica de la monocapa estará gobernada por la competencia entre la cinética de reacción $R[c]$ y la cinética de los fenómenos de transporte representados por $\vec{\nabla} \cdot \vec{J}$ y caracterizada por (2.2.25). Ambas contribuciones a la ecuación de continuidad de masa (2.2.1) no están ligadas necesariamente por alguna cantidad termodinámica, lo que significa que pueden ser gobernadas independientemente.

2.2.1. Transición de Fase

Es fácil ver que la ecuación (2.2.25) predice una separación de fases en las moléculas adsorbidas (como ya lo habíamos notado con la energía libre). La **Estabilidad Termodinámica** requiere:

$$\frac{\delta^2 \mathcal{F}}{\delta c^2} = -\epsilon_o + K_B T \frac{1}{1 - c} > 0, \quad (2.2.26)$$

Si definimos $\epsilon_o = 4K_B T_c$, la condición anterior se satisface para cualquier $T > T_c$ o equivalentemente para $\epsilon_o < 4K_B T$.

De esta manera, para $T < T_c$, los estados en el rango:

$$\frac{1}{2} \left[1 - \sqrt{1 - \frac{T}{T_c}} \right] < c < \frac{1}{2} \left[1 + \sqrt{1 - \frac{T}{T_c}} \right], \quad (2.2.27)$$

son **Termodinámicamente Inestables**, es decir, en este rango, las fases homogéneas son inestables (termodinámicamente) y el sistema se separa en dos fases distintas: una de bajo recubrimiento ($c < 1/2$), y otra con alto recubrimiento ($c > 1/2$). $T = T_c$ define el punto bajo el cual ocurre la separación de fase en la monocapa. El recubrimiento crítico corresponde a $c_c = 1/2$ y el potencial químico en ese punto vale $\mu_c = -2K_B T_c$. Es importante notar que los términos de reacción cambiarán los criterios de estabilidad dinámica

La figura 2.4 ilustra la transición, al graficar $\tilde{f}(c) = f(c) - \frac{1}{2}\epsilon_o c^2$, que corresponde a la energía libre por unidad de superficie, para un sistema de cobertura uniforme. Vemos en 2.4(a) que la energía libre presenta un solo mínimo global que ilustra una sola cobertura homogénea estable cuando $T > T_c$. Por el contrario, en 2.4(b) notamos que cuando $T < T_c$ dos estados estables de cobertura homogénea aparecen:

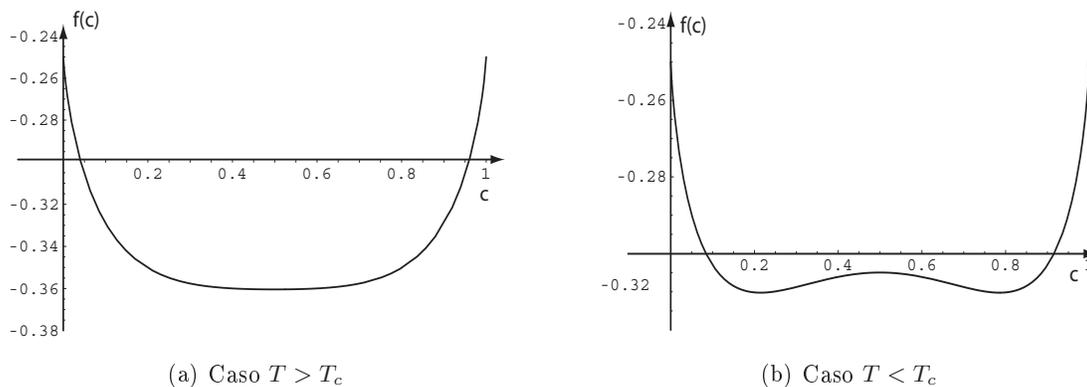


Fig. 2.4: Energía libre $\tilde{f}(c)$, con estructura de doble pozo.

2.3. Equivalencias del Transporte entre ambos modelos

Como dijimos en el último párrafo de la sección 2.2, los términos de reacción y difusión (Transporte) no están necesariamente ligados por alguna cantidad termodinámica y por lo tanto haremos un tratamiento por separado de ellos. Escribimos entonces la ecuación (2.2.1) de la siguiente manera, tomando en cuenta las definiciones (2.2.2):

$$\partial_t c(\vec{r}) = R[c(\vec{r})] + \vec{\nabla} \cdot \left[M(c) \vec{\nabla} \varphi \right], \quad (2.3.1)$$

donde φ esta dado por (2.2.25). Como podemos manejar independientemente ambas contribuciones, consideremos primero la ecuación anterior sin los términos de reacción $R[c]$. En este caso la ecuación se denomina *ecuación de Cahn-hilliard generalizada* [15],[16] debido a que la movilidad depende del parámetros de orden $M = M(c)$.

Tomemos ahora la ecuación (2.1.58). Si denotamos los términos de reacción como $R[c]$ (que en aquel caso han sido considerados en equilibrio con el transporte), dicha ecuación proveniente de un desarrollo utilizando métodos de procesos estocásticos para un sistema microscópico, puede ser escrita como:

$$\partial_t c(\vec{r}) = R[c(\vec{r})] + D_o \vec{\nabla} \cdot \left[\vec{\nabla} c(\vec{r}) - \beta c(\vec{r})(1 - c(\vec{r})) \vec{\nabla} U(\vec{r}) \right], \quad (2.3.2)$$

Donde $U(\vec{r})$ es el potencial local sobre una molécula en \vec{r} y $\beta = \frac{1}{K_B T}$. Luego de sencillos cálculos esta misma ecuación puede ser escrita en la forma (2.3.1) si uno identifica ciertos

términos:

$$\partial_t c(\vec{r}) = R[c(\vec{r})] + \vec{\nabla} \left[D_o \beta c(\vec{r}) [1 - c(\vec{r})] \vec{\nabla} \tilde{\varphi}[c] \right], \quad (2.3.3)$$

$$M(c) = D_o \beta c(1 - c); \quad \tilde{\varphi} = \frac{\delta \tilde{\mathcal{F}}}{\delta c};$$

donde:

$$\tilde{\mathcal{F}} = \frac{1}{\beta} \int f(c) d\vec{r} - \frac{1}{2} \int U(\vec{r}) c(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.3.4)$$

con $f(c)$ dada por (2.2.21).

Típicamente las ecuaciones tipo Cahn-Hilliard son deducidas fenomenológicamente y en su deducción están involucrados conceptos de profundo significado físico [33]. Sin embargo, todo lo que hemos hecho hasta ahora está basado las propiedades de un sistema microscópico, y hemos trabajado con los métodos de procesos estocásticos. También puede realizarse una derivación microscópica de estos modelos de reacción difusión utilizando el gas de enrejado o modelo tipo Ising con una dinámica de intercambio tipo Kawasaki [16], [17]. En esos modelos se deducen ecuaciones no lineales integro-diferenciales para la evolución macroscópica del parámetro de orden (conservado) que describe una aleación binaria sufriendo una separación de fase, y los resultados son los mismos que hasta aquí hemos presentado.

La ecuación (2.3.3) ya está escrita como una ecuación de Cahn Hilliard generalizada, pero $f(c)$ no predice el cambio de fase. Si hacemos un leve manejo algebraico, la energía libre $\tilde{\mathcal{F}}$ puede escribirse de la siguiente forma:

$$\tilde{\mathcal{F}} = \int \tilde{f}(c) d\vec{r} + \frac{1}{4} \int \int u(\vec{r} - \vec{r}') [c(\vec{r}) - c(\vec{r}')] d\vec{r} d\vec{r}', \quad (2.3.5)$$

$$\tilde{f}(c) = f(c) - \frac{1}{2} u_o c^2,$$

con u_o dado por (2.1.55). En esta última energía libre si se predice la transición de fase del sistema tal cual se graficó en 2.4, pues si identificamos:

$$\epsilon_o = u_o = \int u(\vec{r}) d\vec{r} = 4K_B T_c. \quad (2.3.6)$$

la función $\tilde{f}(c)$ presenta dos mínimos no triviales, c_{\pm} cuando la cobertura c es constante (y cuando $T < T_c$) c_{\pm} . Estos son soluciones de la ecuación:

$$\ln \left(\frac{c_{\pm}}{1 - c_{\pm}} \right) = \beta u_o c_{\pm}. \quad (2.3.7)$$

En casi toda la literatura de los modelos C.H el segundo miembro de (2.3.5) esta relacionado ($2D$) a la tensión superficial. La conexión entre los dos modelos es entonces obvia. Cuando consideramos el potencial químico como la derivada funcional de (2.3.4) o equivalentemente de (2.3.5) tendremos:

$$\tilde{\varphi} = \frac{\delta \tilde{\mathcal{F}}}{\delta c(\vec{r})} = K_B T \ln \left(\frac{c(\vec{r})}{1 - c(\vec{r})} \right) - \int u(\vec{r} - \vec{r}') c(\vec{r}') d\vec{r}'. \quad (2.3.8)$$

Esta ecuación describe el potencial químico de las partículas cuando uno considera interacciones de largo alcance, reflejadas en el término no local de la energía de interacción. Si consideramos que el recubrimiento c no varía significativamente dentro del radio de interacción y además este radio es pequeño comparado con el largo difusional podemos expandir tal cual lo hicimos en 2.1.53 y por lo tanto (2.3.9) se escribe:

$$\tilde{\varphi} = K_B T \ln \left(\frac{c(\vec{r})}{1 - c(\vec{r})} \right) - u_o c - \chi \nabla^2 c(\vec{r}), \quad (2.3.9)$$

que es exactamente el mismo resultado obtenido en 2.2.25 identificando las constantes:

$$\epsilon_o = u_o = -\gamma \epsilon,$$

$$\xi_o^2 = \chi = \frac{1}{2} \int \vec{r}^2 u(\vec{r}) d\vec{r} = \gamma \epsilon a^2.$$

donde γ corresponde al número de coordinación, a es la constante de enrejado y ϵ es la energía de interacción de a pares entre los átomos. Esto quiere decir que $\xi_o = \sqrt{\chi}$ esta ligado al rango de interacción. Por lo tanto si nos damos un perfil de interacción de largo alcance $u(\vec{r})$, también podemos obtener estos coeficientes a través de las integrales. Luego ambos modelos coinciden y uno se obtiene del otro fácilmente. Como la energía libre deducida en el modelo Tipo Ising fue considerada solo hasta una primera aproximación en la teoría de Campo medio enmendada, es lógico que esta deducción sea un límite de la otra. La parte de transporte que consideraremos para nuestro estudio de nanoestructuras en esta tesis estará dada por 2.2.25 o su equivalente (2.3.9).

Nos ocuparemos en la siguiente sección de modelar la parte de reacción de la ecuación (2.2.1).

2.4. Modelos para la Adsorción y la Desorción

El término $R[c]$ en (2.2.1) puede ser modelado de diversas maneras, y esencialmente dependerá del tipo de proceso mediante el cual se depositen los átomos que formarán la monocapa sobre el sustrato.

En la ecuación (2.1.3) hemos considerado la probabilidad para los procesos de desorción, suponiendo que el sistema tiene un equilibrio local. Sin embargo también podemos considerar procesos fuera del equilibrio, en los cuales uno debería tener que la dependencia de las tasas de deposición sea polinomial en la cobertura. En el caso de la adsorción, en 2.1.3, la tasa ha sido considerada no dependiente de la cobertura. Su valor depende solo de la presión parcial de la fase gaseosa desde la cual se depositan los átomos (esto equivale a decir que los átomos adsorbidos si están en equilibrio con la fase gaseosa [26]) y de el coeficiente de adherencia de ellos con el sustrato, que a su vez depende de la temperatura.

Como ya se dijo, al considerar procesos que no están termalmente activos y que además están fuera del equilibrio, tales como *Sputtering*, o *deposición asistida por Láser* [25], la

desorción y la adsorción pueden ser tomadas constantes en primera aproximación. Eso nos permite escribir la parte de reacción de la siguiente forma:

$$R[c] = \alpha_o(1 - c) - \beta_o c, \quad (2.4.1)$$

donde α_o y β_o corresponden respectivamente a las tasas de adsorción y desorción de átomos y han sido supuestas independientes de la cobertura. Este será uno de los modelos con los cuales trabajaremos en esta Tesis.

Podemos también considerar proceso fuera del equilibrio que involucren adsorciones o desorciones mas complejas, de manera de abarcar mas mecanismos de deposición. Uno de ellos es el propuesto en [23], en el cual la tasa de desorción es lineal en la cobertura. Simbólicamente podemos escribir este modelo:

$$R[c] = \alpha_o(1 - c) - \beta_o c^2, \quad (2.4.2)$$

Este modelo puede representar también la reacción autocatalítica de un componente simple [27]. Por otro lado ha sido propuesto para estudiar desorción que involucra *asociación molecular*, es decir, una especie de átomos adsorbida que al desprenderse del sustrato lo hace como una molécula (por ejemplo, H adsorbido que se desprende a la fase gaseosa como H_2). Por supuesto, también uno puede considerar que la adsorción es disociativa [26].

Notemos que en general en el término $R[c]$ uno puede considerar las eventuales tasas de reacción de los adsorbatos con alguna especie con la cual haya reacción (autocatalítica por ejemplo), si esto viene al caso y como se ha presentado en algunos trabajos [28]. En este caso es necesario incorporar la cobertura de la otra especie con la cual ocurre la reacción química.

Por lo tanto para modelizar los términos de Reacción en la deposición de la monocapa ocuparemos las reacciones (2.4.1) y (2.4.2) y las adicionaremos a los fenomenos de transporte. Escribiremos de esta manera el modelo general que incluye ambos tipos de reacción:

$$\begin{aligned} \partial_t c(\vec{r}, t) = & \alpha_o[1 - c(\vec{r}, t)] - \beta_o c(\vec{r}, t)^n + \vec{\nabla}(M(c)\vec{\nabla}[-\epsilon_o c(\vec{r}, t)] + \\ & + K_B T \ln \left[\frac{c(\vec{r}, t)}{1 - c(\vec{r}, t)} \right] - \xi_o^2 \nabla^2 c(\vec{r}, t)). \end{aligned} \quad (2.4.3)$$

Donde $n = 1$ es el caso de desorción lineal, y $n = 2$ es el caso cuadrático. Aun podemos simplificar mas esta ecuación haciendo ciertas suposiciones sobre la dependencia de la movilidad $M(c)$ en la cobertura. Recordemos además que la difusión depende exponencialmente de la Temperatura. Supondremos que la movilidad es constante y no depende ni de la temperatura ni la cobertura. Esto nos permite escribir finalmente el modelo como:

$$\begin{aligned} \partial_t c(\vec{r}, t) = & \alpha_o[1 - c(\vec{r}, t)] - \beta_o c(\vec{r}, t)^n + M \nabla^2 [-\epsilon_o c(\vec{r}, t)] + \\ & + K_B T \ln \left[\frac{c(\vec{r}, t)}{1 - c(\vec{r}, t)} \right] - \xi_o^2 \nabla^2 c(\vec{r}, t) \end{aligned} \quad (2.4.4)$$

Estas suposiciones sobre la movilidad solo afectan cuantitativamente los resultados de los modelos, pero el comportamiento cualitativo no se ve alterado al hacer estas aproximaciones.

2.5. Funcional de Lyapunov

Puede demostrarse fácilmente que la ecuación (2.4.4) posee un funcional de Lyapunov no trivial para el caso $n = 1$. Primero notemos que si escribimos :

$$R[c] = \nabla^2 H_1, \quad (2.5.1)$$

Entonces H_1 se puede obtener por medio de:

$$H_1 = \int G(\vec{r}, \vec{r}') R[c(\vec{r}')] d\vec{r}', \quad (2.5.2)$$

Donde $G(\vec{r}, \vec{r}')$ es la *Función de Green* definida por la ecuación de *Poisson*, $\nabla^2 G(\vec{r}, \vec{r}') = -\delta(\vec{r} - \vec{r}')$, que en dos dimensiones tiene como solución la función:

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{2\pi} \ln |\vec{r} - \vec{r}'|, \quad (2.5.3)$$

y en una dimensión es:

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{|\vec{r} - \vec{r}'|}{2}, \quad (2.5.4)$$

Cuando $R[c]$ es constante o lineal en c , que para nuestros modelos corresponde al caso $n = 1$, uno puede simetrizar la derivada funcional y por lo tanto:

$$H_1 = \frac{\delta \mathcal{F}_1}{\delta c(\vec{r})}, \quad (2.5.5)$$

donde:

$$\mathcal{F}_1 = \alpha \int \int G(\vec{r}, \vec{r}') c(\vec{r}) d\vec{r}' d\vec{r} + \frac{\Omega}{2} \int \int c(\vec{r}) G(\vec{r}, \vec{r}') c(\vec{r}') d\vec{r}' d\vec{r}, \quad (2.5.6)$$

en esto hemos definido la suma de las tasa de adsorción y desorción en la variable:

$$\Omega = \alpha + \beta,$$

Esto nos dice que la ecuación (2.4.4) se escribe:

$$\partial_t c(\vec{r}, t) = M \nabla^2 \frac{\delta F}{\delta c(\vec{r})}, \quad (2.5.7)$$

donde F es la *energía libre efectiva* [29] del sistema que corresponde a la suma de \mathcal{F}_1 con \mathcal{F} , calculada antes para la parte de transporte:

$$F = \int \left[K_B T f(\vec{r}) - \frac{1}{2} \epsilon_o c(\vec{r})^2 + \frac{1}{2} \xi_o^2 |\nabla c(\vec{r})|^2 \right] d\vec{r} + \frac{\alpha}{M} \int \int G(\vec{r}, \vec{r}') c(\vec{r}) d\vec{r}' d\vec{r} + \frac{\Omega}{2M} \int \int c(\vec{r}) G(\vec{r}, \vec{r}') c(\vec{r}') d\vec{r}' d\vec{r}. \quad (2.5.8)$$

Aquí hemos ocupado la ecuación (2.2.20). Esta energía libre contiene una parte que corresponde a una interacción atractiva de *corto alcance*, que esta gobernada por los

parámetros ξ_o y ϵ_o , y otra parte que representa una interacción no local efectiva de *largo alcance* que es repulsiva y en esencia esta gobernada por el parámetro Ω

Esta energía libre nos dice básicamente que para $n = 1$ la dinámica es de relajación, esto quiere decir que el sistema formará estructuras minimizando esta energía libre, y que además estas estructuras son estacionarias y no tienen dinámica remanente. En los siguientes capítulos estudiaremos la dinámica de estos modelos y los tipos de estructuras estacionarias que presentan.

Parte II

DINÁMICA DE LA MONOCAPA

Capítulo 3

PATRONES NANOMÉTRICOS EXTENDIDOS

En este capítulo presentaremos generalidades del comportamiento dinámico de los modelos de reacción difusión que hemos de considerar y que fueron deducidos y discutidos ampliamente en el capítulo anterior. Mostraremos en este capítulo la formación de patrones de escala nanométrica en la monocapa, producto de la interacción de dos tipos de procesos. Para comenzar haremos una revisión de resultados conocidos y de los conceptos teóricos necesarios para su comprensión.

3.1. Formación y Estabilidad de Estructuras. Generalidades

Si bien nos concentraremos en caracterizar las estructuras periódicas extendidas y localizadas que aparecen en la monocapa en una y dos dimensiones, la teoría es general y permite además estudiar la aparición de estructuras en otros tipos de sistemas. La pequeña introducción que aquí presentaremos puede encontrarse con mayor detalle en [18] y en [19].

Para estudiar las soluciones localizadas, los patrones y toda la gama de estructuras que aparecen en la monocapa utilizaremos el lenguaje de los *sistemas dinámicos* y de las *ecuaciones en derivadas parciales*.

De manera simbólica hemos de escribir las ecuaciones (EDP) de la siguiente forma:

$$\partial_t u(\vec{r}, t) = \mathbf{F}(u, \partial_{\vec{r}} u), \quad (3.1.1)$$

donde $u(\vec{r}, t)$ es un campo que será el *parámetro de orden* de la ecuación, puede estar en dimensión d , cualquiera. La función F , puede ser una función de \mathbb{R}^d en \mathbb{R}^d . Una solución *estacionaria* de la ecuación dinámica es aquella que no depende del tiempo, es decir:

$$\mathbf{F}(u_E(\vec{r}), \partial_{\vec{r}}) = 0. \quad (3.1.2)$$

La estabilidad dinámica (temporal) lineal de la solución estacionaria u_E se analiza perturbando dicha solución:

$$u(\vec{r})_E \longrightarrow u(\vec{r})_E + \phi(t)e^{ikx}, \quad |\phi(t)| \ll 1.$$

$$\partial_t \phi(t) = \mathbf{M} \phi(t), \quad (3.1.3)$$

La matriz \mathbf{M} depende de k . Si uno de los valores propios tiene parte real positiva, diremos que la solución es entonces *dinámicamente inestable* en relación a una perturbación de número de onda k .

En general las soluciones estacionarias en las que estamos interesados pueden clasificarse en cuatro categorías:

- ◊ Las *soluciones homogéneas* u_E , que corresponden a soluciones estacionarias que no dependen del espacio.
- ◊ Las *soluciones Periódicas*, que corresponden a soluciones estacionarias que dependen del espacio con un período espacial l_o , de tal manera que $u_E(l_o + x) = u_E(x)$
- ◊ Los *frentes*, que son soluciones que constan de dos soluciones estacionarias. En particular estaremos interesados en los *Frentes de Pomeau* que son soluciones estacionarias que tienden por un lado del espacio a una solución homogénea, y por el otro a una solución periódica.
- ◊ Las *Estructuras Localizadas* (E.L): son soluciones que quiebran localmente la invarianza de una solución estacionaria, es decir, son soluciones que por ambos lados tienden asintóticamente a la misma solución de base: estas podemos a su vez subdividir las en dos tipos:
 - Hoyos, que son E.L que tienden asintóticamente a una solución periódica
 - Bosses, que son E.L que tienden asintóticamente a una solución homogénea.

La figura 3.1 nos muestra como son estas estructuras generalmente: Todas las E.L serán

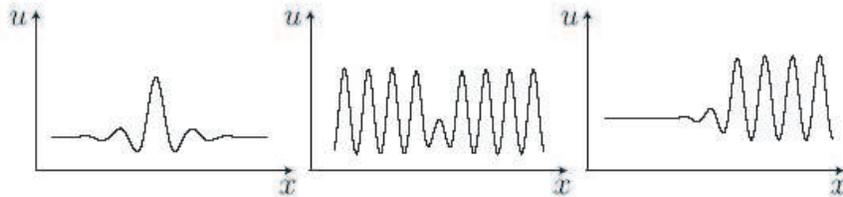


Fig. 3.1: Estructuras Localizadas: De izquierda a derecha tenemos, una E L en forma de Bosse, una E.L en forma de Hoyo y un frente de Pomeau

caracterizadas por su tamaño. Estas últimas pueden ser explicadas por medio de dos vías, explicitadas en profundidad en las referencias [20], donde se dan argumentos geométricos para explicar la existencia de estas estructuras y en [21] donde se utilizan *Ecuaciones de amplitud* y *términos no resonantes* para explicar las mismas. En esta tesis utilizaremos ambas explicaciones.

En muchos casos es posible escribir las soluciones de (3.1.2) como un sistema de ecuaciones diferenciales de primer orden. Para ello es necesario analizar el sistema en el *Espacio de Fases*. De manera simbólica nuevamente, podemos escribir el sistema espacial (3.1.2) de la siguiente forma:

$$\partial_x U = f(U), \quad (3.1.4)$$

donde U puede representar un campo de vectores, que están contenidos en un espacio de fase cuya dimensión está dada por el orden más alto de las derivadas espaciales sobre $u(\vec{r})$ y por la dimensión del espacio de configuración. En este espacio de fases las soluciones estacionarias antes consideradas tienen una estructura y una denominación diferente:

- ◊ Las soluciones homogéneas corresponden a un *Punto fijo*, U_E , que no depende de la variable espacial
- ◊ Las soluciones periódicas corresponden a un *Ciclo Límite* U_{cl} , de manera tal que, $U_{cl}(x + L) = U_{cl}(x)$
- ◊ Los Frentes de Pomeau son soluciones u *Órbitas heteroclínicas*, en particular los frentes de Pomeau, es decir, soluciones de (3.1.4) que, por un lado tienden hacia un punto fijo, y por otro hacia un ciclo límite.
- ◊ Las Estructuras Localizadas son *Órbitas Homoclínicas*, es decir, una solución de (3.1.4) que para $x \rightarrow \infty$ tiende a un punto fijo (en el caso de los Bosses), o a un ciclo límite (en el caso de los Hoyos).

Uno puede de manera similar estudiar la estabilidad de cada una de estas estructuras asociadas en el espacio de fase. Los valores propios de un punto fijo se obtienen de manera análoga al caso de la solución homogénea, según los autovalores de una matriz tal cual (3.1.3). Los valores propios de la matriz serán los del punto fijo, y los vectores propios asociados a ellos nos darán las direcciones (que parten desde el punto fijo) de las *variedades invariantes inestables o estables* dependiendo si corresponden respectivamente a un autovalor con parte real negativa o positiva.

El equivalente para el caso de los ciclos límites son los *Exponentes de Floquet*, que no serán necesarios en el análisis presentado en esta Tesis.

Uno de los resultados más importantes que cabe recalcar antes de terminar con este breve compendio de definiciones, es el hecho de la existencia de frentes relacionados a la coexistencia de soluciones homogéneas y periódicas (Frentes de Pomeau). Dichos frentes que son estacionarios típicamente en un punto denominado *punto de Maxwell*, que corresponde en el espacio funcional al punto en que las soluciones son equivalentes en el sentido energético. Sin embargo, en una región de parámetros \mathcal{P} , denominada *Región de Pinning* (que contiene el punto de Maxwell), estos frentes también son estacionarios. Puede interpretarse la región anterior como una zona de existencias de órbitas heteroclínicas [20].

3.2. Formación de Patrones débilmente no lineales en la Monocapa

Para comprender de manera fácil los fenómenos que estudiaremos en la dinámica de la monocapa en deposición, muchos de los análisis serán realizados en una dimensión espacial. Algunos de ellos serán revisados también en dos dimensiones, donde las predicciones de las simulaciones numéricas de los modelos tienen más importancia, sobre todo para tener en cuenta la viabilidad de posibles experimentos.

3.2.1. Análisis de Estabilidad Lineal

Para partir consideremos la ecuación que reúne ambos tipos de desorción que vamos a considerar ($n = 1, 2$) y que ya han sido justificados en el capítulo anterior:

$$\begin{aligned} \partial_t c(\vec{r}, t) &= \alpha_o [1 - c(\vec{r}, t)] - \beta_o c(\vec{r}, t)^n + M \nabla^2(\varphi), \\ \varphi &= \epsilon_s - \epsilon_o c(\vec{r}, t) + K_B T \ln \left[\frac{c(\vec{r}, t)}{1 - c(\vec{r}, t)} \right] - \xi_o^2 \nabla^2 c(\vec{r}, t). \end{aligned} \quad (3.2.1)$$

En este caso el potencial químico ha sido denotado por φ y además hemos considerado que existe una energía de ligazón entre el sustrato y la monocapa, ϵ_s , que es independiente de variaciones espaciales, debido a la homogeneidad.

La ecuación anterior (3.2.1) presenta una solución estacionaria homogénea, que denotaremos c_o , con sentido físico para cada valor de n :

$$c_o = \begin{cases} \frac{\alpha_o}{\alpha_o + \beta_o} & \text{si } n = 1 \\ \frac{\alpha_o}{2\beta_o} \left(\sqrt{1 + \frac{4\beta_o}{\alpha_o}} - 1 \right) & \text{si } n = 2 \end{cases} \quad (3.2.2)$$

El análisis de estabilidad lineal sobre cada una de las soluciones homogéneas anteriores nos permitirá ver que para ciertos valores de las tasas de deposición (α_o y β_o) y de la temperatura (T) del baño térmico donde la deposición se está llevando a cabo, las solución c_o se deviene inestable espacialmente, dando origen a la formación de un patrón extendido o una auto estructura.

El siguiente análisis es válido para ambos tipos de desorciones, lineal y cuadrática. Consideremos primero, para fijar, durante este capítulo, el caso con $n = 1$. Si perturbamos la solución homogénea de la siguiente forma $c(\vec{r}, t) = c_o + \sigma(\vec{r}, t)$ la ecuación para la perturbación $\sigma(\vec{r}, t) \ll 1$ es ($n = 1$):

$$\partial_t \sigma(\vec{r}, t) = -\Omega \sigma + \Gamma \nabla^2 \left[-\sigma(\vec{r}, t) + \mu \ln \left(\frac{c_o + \sigma(\vec{r}, t)}{1 - c_o - \sigma(\vec{r}, t)} \right) - \nabla^2 \sigma(\vec{r}, t) \right], \quad (3.2.3)$$

donde los parámetros en la ecuación quedan definidos según:

$$\Gamma = \frac{D_o \epsilon_o^2}{\xi_o^2 K_B T} = \frac{M_o \epsilon_o^2}{\xi_o^2}; \quad \Omega = \alpha_o + \beta_o; \quad \mu = \frac{T}{4T_c}. \quad (3.2.4)$$

En esta última ecuación podemos redefinir la variable temporal por medio del cociente $\tau = \Gamma t$ (que corresponde a escalar esta variable). Esto simplemente redefiniría los coeficientes de adsorción y desorción expresados en el parámetro Ω . Este escalamiento del tiempo sería equivalente a tomar unidades de tal manera que la cantidad Γ definida por (3.2.4), sea igual a 1 ($\Gamma = 1$)

Si además en la ecuación anterior usamos el siguiente ansatz para escribir la perturbación como $\sigma(\vec{r}, t) = A_o e^{\lambda t + i k x}$, (incluso de manera mas general, en modos de Fourier) el análisis de estabilidad lineal, que consiste en conservar términos lineales en (3.2.3) al expandir, nos da el Autovalor de la solución c_o , en función de la perturbación de número de onda $k = \frac{2\pi}{\lambda}$

$$\lambda(k) = -\Omega - \epsilon \Gamma k^2 - \Gamma k^4, \tag{3.2.5}$$

$$\epsilon = -1 + \frac{\mu}{c_o(1 - c_o)}.$$

Esto nos da una relación entre la tasa de crecimiento exponencial de la solución y la longitud de onda. Dejando fijos los valores de α_o y β_o , el único parámetro libre es la temperatura (que en rigor también haría fluctuar la difusión). Luego, para cierto valor de T , que llamaremos T_P (con $T_P < T_c$), la solución homogénea se deviene inestable formando un patrón (solución periódica) cuya longitud de onda esencialmente corresponde a aquella asociada al número de onda k_p para el cual ocurre la *Bifurcación Espacial*. La función (3.2.5) que corresponde a la relación de dispersión lineal, se ha graficado para distintas Temperaturas en la figura 3.2

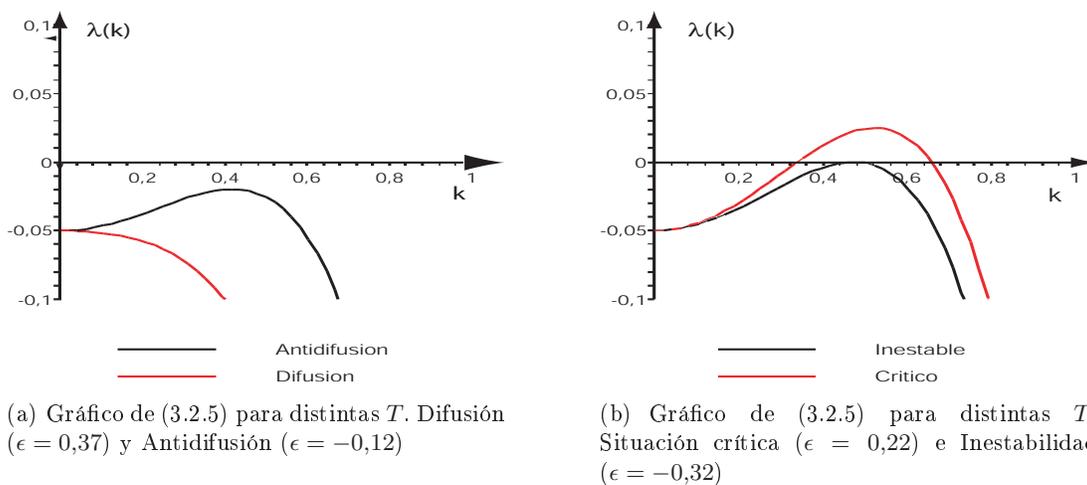


Fig. 3.2: Autovalor asociado a c_o , para distintas temperaturas y $\Omega = 0,05$

En la figura 3.2 podemos ver distintos valores de la temperatura para valores fijos de las tasas de deposición. En la figura 3.2(a) tenemos los comportamientos para los cuales la concentración c_o es estable. Notamos que para la temperatura T_c se pasa de Difusión

($T > T_c$) a Antidifusión ($T_p < T < T_c$) y donde las interacciones de de largo alcance dominan el sistema produciendose la Transición de fase. En la figura 3.2(b) notamos las situación crítica en la cual el autovalor se anula ($T = T_p$), y luego cuando se vuelve inestable ($T < T_p$)

La *Curva de Estabilidad Marginal* (que corresponderá a $\nu = 0$, situación crítica) esta dada por:

$$T = 4T_c c_o(1 - c_o) \left[1 - k^2 - \frac{\Omega}{k^2 \Gamma} \right], \quad (3.2.6)$$

La Bifurcación (inestabilidad) ocurre en los siguientes puntos (Plano T,k)

$$k_p = \sqrt[4]{\frac{\Omega}{\Gamma}}; \quad T_p = 4T_c(1 - |\epsilon_p|)c_o(1 - c_o), \quad (3.2.7)$$

Donde además tendremos:

$$|\epsilon_p| = \frac{T_p}{4T_c} = 2\sqrt{\frac{\Omega}{\Gamma}}, \quad (3.2.8)$$

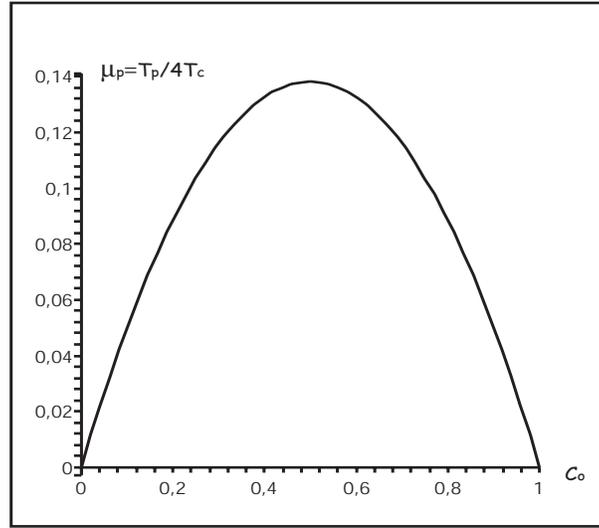
Lo anterior nos dice que para temperaturas $T > T_p$, el estado estacionario homogéneo es estable, mientras que para $T < T_p$ es linealmente inestable. Como dijimos, las inhomogeneidades espaciales *cerca* del punto de bifurcación (3.2.7) deben tener un número de onda crítico k_p , es decir, la amplitud del patrón debe crecer como la raíz cuadrada del parámetro de bifurcación.

Como lo ilustra la figura 3.3, cuando $c_o = c_c = 1/2$ notamos que la temperatura T_p es máxima, y por lo tanto, la inestabilidad es mas favorable. Cuando las tasas de deposición son bajas también se ve favorecida la inestabilidad pues T_p crece al decrecer α_o . Por el contrario, k_p decrece cuando α_o es mas chico, pero también es máximo en la cobertura crítica.

Aquí hemos considerado, por razones de simplicidad, que la Difusión es constante. En [22] puede verse como la posible dependencia en la temperatura de una difusión activa termalmente, varía de manera cuantitativa los resultados anteriores. Sin embargo, el comportamiento cualitativo es el mismo y nuestra aproximación mantiene rango de validez muy aceptable. También en [22] se analiza que ocurre en el caso en que la difusión es anisotrópica y depende de las variable que dan las direcciones espaciales (2D). Nuevamente los cambios son solo cuantitativos, y la forma cualitativa de como aparece la inestabilidad permanece inalterada.

3.2.2. Selección de Patrones en la Monocapa no Uniforme

Para realizar el análisis no lineal que permite entender la formación de las nanoestructuras, la ecuación para la perturbación $\sigma(\vec{r}, t)$ puede ser expandida en serie de potencia para el logaritmo y esto nos permite obtener la siguiente ecuación:

Fig. 3.3: Gráfico de μ_p en función de c_o

$$\partial_t \sigma(\vec{r}, t) = -\Omega \sigma(\vec{r}, t) + \Gamma \nabla^2 [\epsilon \sigma(\vec{r}, t) + \omega \sigma(\vec{r}, t)^2 + \theta \sigma(\vec{r}, t)^3 + \dots - \nabla^2 \sigma(\vec{r}, t)], \quad (3.2.9)$$

donde los coeficientes de la expansión (ϵ , ω , θ , etc) dependen de c_o y de $\mu = T/4T_c$. Cuando $c_o = c_c$ la solución homogénea coincide con el punto crítico en el cual ocurre la separación de fase. En ese caso la ecuación (3.2.9) solo conserva los términos impares en la expansión logarítmica. Esto puede también verse a través de la energía libre \mathcal{F} que fue definida en el capítulo anterior para nuestro modelo y que correspondería a la Energía libre usual de *Landau* que describe fenomenológicamente las transiciones de fase de segundo orden con simetría de inversión:

$$\mathcal{F} = \frac{1}{2} \int_S d\vec{r} \left[4K_B(T - T_c) \rho(\vec{r})^2 + \frac{16K_B T}{6} \rho(\vec{r})^4 + \xi_o^2 |\vec{\nabla} \rho(\vec{r})|^2 \right], \quad (3.2.10)$$

Sin embargo en la ecuación completa (3.2.9) la simetría de inversión es quebrada por los procesos cinéticos de adsorción y desorción. Consideraremos, cuando ocurra que $c_o = c_c$, que la variable perturbada será $c = c_o + \rho$, para poder diferenciarla de los otros casos.

La gran mayoría de nuestros análisis no lineales están basados en la descripción por medio de *Ecuaciones de Amplitud*, que son ecuaciones minimales y universales escritas en torno a las bifurcaciones y que nos entregan una ecuación para la envolvente de las oscilaciones de las soluciones periódicas que aparecen en torno a estas Bifurcaciones [18].

Las ecuaciones de Amplitud, eso sí, tienen sentido únicamente cerca (o relativamente cerca) de la bifurcación. Pueden calcularse a través de algunos métodos standard, como lo son el *multiscaling*, que consiste en separar los tiempos y las dimensiones en variables

rápidas y lentas, o las *formas normales*, que son ecuaciones minimales universales escritas en torno a puntos críticos. Aquí las trataremos como mezcla de ambas.

Por simplicidad, consideremos la ecuación (3.2.9) en una dimensión. El análisis en dos dimensiones también será expuesto, pero de manera más concisa. Consideremos entonces una situación muy cercana a la crítica ($T \approx T_p$). En este caso, supondremos que los parámetros están cerca de la condición crítica, es decir, varían en pequeñas cantidades, donde además siguen estando fijas la desorción y la adsorción:

$$\epsilon = \epsilon_p + \nu; \quad k = k_p + q; \quad \nu, q \ll 1. \quad (3.2.11)$$

Es fácil ver que, la variación de la relación de dispersión $\lambda(k)$ y lo que varía el número de onda q en la curva marginal, están dados por:

$$\delta\lambda \sim \nu, \quad q \sim \nu^{1/2} \quad (3.2.12)$$

Esto nos da el escalamiento espacial y temporal que debemos tomar, y que son la base de la separación en variables rápidas y lentas en el scaling:

$$\tau = \nu t, \quad y = \nu^{1/2} x \quad (3.2.13)$$

Suponemos también que la perturbación σ la podemos escribir como una superposición de oscilaciones espaciales, con número de onda cercano al crítico, luego usamos el Ansatz:

$$\begin{aligned} \sigma(\vec{r}, t) &= A(\tau)e^{i(k_p+q)x} + c.c + \dots + W, \\ &= \underbrace{A(\tau)e^{i\nu^{1/2}x}} e^{ik_p x} + c.c + \dots + W, \\ &= A(\tau, y)e^{ik_p x} + c.c + \dots + W, \end{aligned} \quad (3.2.14)$$

Donde W son funciones que representan pequeñas correcciones y están ligadas al cambio de variables no lineal, que es el primer paso para encontrar la forma normal (Ecuación Universal). No explicitaremos aquí el cálculo completo. El cálculo lineal, introduciendo (3.2.14) en (3.2.9) en $1D$ nos entrega:

$$\nu \partial_\tau A = k_p^2 \nu \Gamma A + 4\nu \Gamma \partial_{yy} A, \quad (3.2.15)$$

De todos aquellos términos del mismo orden, el signo del coeficiente cúbico nos dirá el tipo de bifurcación, tomando en cuenta solo los términos resonantes, que son los que no podemos eliminar por medio de un cambio de variable asintótico (son aquellos proporcionales a $e^{ik_p x}$). Por otro lado, la ecuación debe tener siempre el mismo orden en todos sus términos. Este está determinado por algún exponente del parámetro de bifurcación (que en este caso es ν), luego tendremos :

$$\nu \partial_\tau A = k_p^2 \nu \Gamma A - 3k_p^2 \theta \Gamma A |A|^2 + 4\nu \Gamma \partial_{yy} A, \quad (3.2.16)$$

En la ecuación anterior conocemos k_p como una función de ϵ_p . Además el coeficiente θ corresponde al término cúbico en la expansión del logaritmo. Si consideramos:

$$A = \frac{2\nu}{3\epsilon_p \theta} B, \quad y = \sqrt{2\epsilon_p} z, \quad T = \Gamma \tau, \quad (3.2.17)$$

Finalmente si $\epsilon = 2\nu$, la ecuación de amplitud en torno al punto crítico se puede escribir:

$$\partial_T B = \epsilon B - B|B|^2 + \partial_{zz} B, \quad (3.2.18)$$

Esta es la ecuación de amplitud prototipo de una transición de segundo orden, es decir, que predice la aparición de Patrones en torno al punto de bifurcación donde ocurre la inestabilidad espacial del estado homogéneo [34]. Puede verse además que estos patrones tiene una amplitud pequeña que va como la raíz cuadrada del parámetro de bifurcación ν , como ya habíamos notado. A este tipo de Bifurcación se le conoce además con el nombre de *Supercrítica*, en el contexto de Sistemas Dinámicos.

Las soluciones estacionarias y homogéneas de (5.3.12) corresponden a $\partial_T B = 0$ y a tomar $\partial_{zz} B(T, z) = 0$. Esto nos entrega:

$$|B_{eq}| = \sqrt{\nu}, \quad (3.2.19)$$

La figura 3.4 nos muestra generalmente como ocurre la transición. La solución con amplitud cero (correspondiente a c_o) bifurca en dos patrones estables de amplitud de equilibrio dada por (3.2.19) cuando $\nu = 0$. La línea segmentada representa que la solución c_o es inestable en la región de parámetros en la cual el patrón es estable.

La figura 3.5 nos muestra patrones obtenidos simulando las ecuaciones (3.2.9) y (3.2.3) para los mismos valores de los parámetros.

La figura 3.5(a) corresponde a un patrón en el régimen débilmente no lineal, dado por la simulación de la ecuación (3.2.9). Los valores de los parámetros corresponden a: $c_o = 0,5$; $\Gamma = 1$; $\theta = 0,69$; $\epsilon = -0,48$; $\Omega = 0,05$; y $\omega = 0$. Por otro lado, simulando la ecuación completa (3.2.3) uno obtiene la figura 3.5(b). En este caso los parámetros son los mismos; $c_o = 0,5$; $\Gamma = 1$; $\mu = 0,13$ y $\Omega = 0,05$.

Podemos notar que la aproximación considerando hasta el término cúbico es bastante buena, dado que para valores cercanos a cobertura crítica $c_o = 0,5$, el análisis en función de ecuación de amplitud es válido.

En todo nuestro análisis el parámetro que hemos dejado variable es la temperatura. En ciertos experimentos, las deposiciones son procesos isotermales, y en este caso uno puede variar, por ejemplo, la presión de la fase gaseosa desde la cual se depositan átomos en el sustrato. Esto se vería reflejado en una variación en el coeficiente de adsorción α_o , que sabemos es proporcional a la presión parcial del gas. Los resultados, sin embargo,

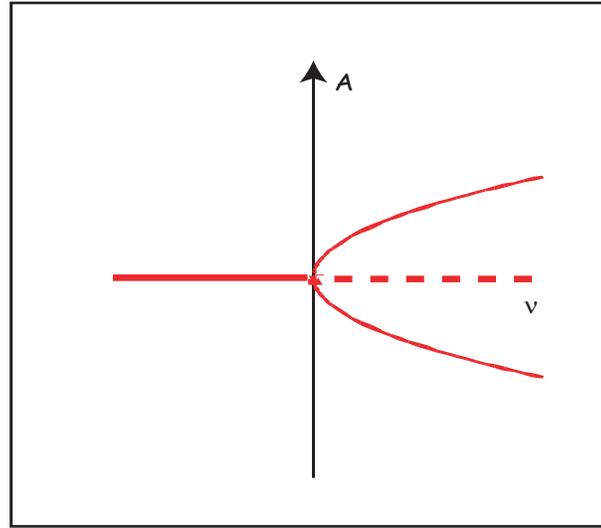
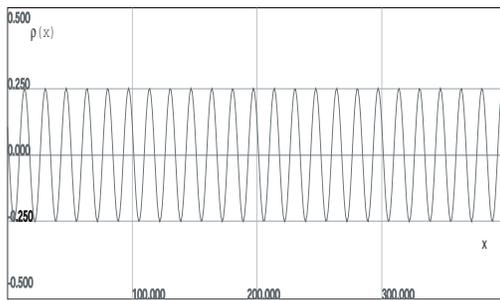
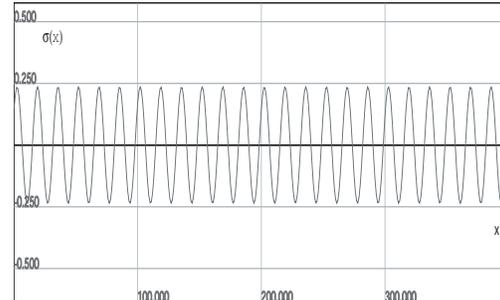


Fig. 3.4: Bifurcación Supercrítica



(a) Solución Ecuación crítica



(b) Solución Ecuación completa

Fig. 3.5: Patrones débilmente no lineales

siguen siendo los mismos, ya sea que uno mueva la presión o la temperatura, pues siempre estaremos bajo una temperatura crítica en la cual ocurrirá una separación de fase. Una descripción hecha en base a la variación de la presión, moviendo el coeficiente de adsorción es considerada, por ejemplo, en [23].

Las formas y simetrías que tienen estos patrones en $2D$ son bastante conocidas. Tanto para $n = 1$, como para $n = 2$, puede verse un comportamiento muy similar (ver [23] y [22], por ejemplo). En este caso la ecuación (3.2.9), que esta expandida en torno a c_o , es expandida además, igual que antes, cerca del punto de bifurcación. Usaremos el siguiente Ansatz para escribir $\sigma(\vec{r}, t)$:

$$\sigma(\vec{r}, t) = \sum_{j=1}^3 A_j(\vec{r}, t) e^{i\vec{k}_j \cdot \vec{r}} + c.c., \quad (3.2.20)$$

Además se tiene:

$$\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3 = \vec{0}; \quad |\vec{k}_1| = |\vec{k}_2| = |\vec{k}_3| = k_p, \quad (3.2.21)$$

Esto nos permite llegar a un set de tres ecuaciones para cada amplitud, reemplazando tal cual se hace en una dimensión:

$$\begin{aligned} \partial_t A_1 &= \left[\nu a + 4b (\vec{k}_1 \cdot \nabla)^2 \right] A_1 + \omega c \bar{A}_2 \bar{A}_3 - \theta d A_1 (|A_1|^2 + 2|A_2|^2 + 2|A_3|^2), \\ \partial_t A_2 &= \left[\nu a + 4b (\vec{k}_2 \cdot \nabla)^2 \right] A_2 + \omega c \bar{A}_1 \bar{A}_3 - \theta d A_2 (|A_2|^2 + 2|A_1|^2 + 2|A_3|^2), \\ \partial_t A_3 &= \left[\nu a + 4b (\vec{k}_3 \cdot \nabla)^2 \right] A_3 + \omega c \bar{A}_2 \bar{A}_1 - \theta d A_3 (|A_3|^2 + 2|A_2|^2 + 2|A_1|^2). \end{aligned} \quad (3.2.22)$$

Estas tres ecuaciones corresponden a la forma normal para el sistema bidimensional dado por 3.2.9, donde a, b, c, d, son funciones de los parámetros físicos del problema. La ecuación 3.2.9 puede verse como una ecuación de *Swift-Hohenberg generalizada* o como un sistema de Cahn-Hilliard Perurbado . Es bien conocido [24] que las únicas estructuras estables cerca del punto ϵ_p corresponden a *Rollos* y *Hexágonos*. Todo esto puede fácilmente deducirse de las ecuaciones de amplitud antes escritas. En base a estas ecuaciones es fácil explicar la figura 3.7.

Notemos que los coeficientes de la expansión de la función logaritmo en la ecuación (3.2.3) se pueden escribir de la siguiente forma:

$$G[\sigma(\vec{r})] = \mu \ln \left[\frac{c_o + \sigma}{1 - c_o - \sigma} \right] = \ln \left[\frac{c_o}{1 - c_o} \right] + \sum_{m=1}^{\infty} g_m(\mu, c_o) \sigma(\vec{r})^m, \quad (3.2.23)$$

$$g_m(\mu, c_o) = \frac{\mu}{m} \left[\frac{c_o^m - (c_o - 1)^m}{c_o^m (1 - c_o)^m} \right], \quad (3.2.24)$$

donde $\epsilon = -1 + g_1$; $\omega = g_2$; $\theta = g_3$, etc. También llamaremos desde ahora en adelante a $g_4 = \gamma$; y $g_5 = \delta$. La figura 3.6 nos muestra el gráfico de estos cinco primeros coeficientes, a una temperatura dada ($\mu = 0,1$), como función de c_o : En 3.6 las líneas segmentadas corresponden a coeficientes pares y las líneas continuas a los coeficientes impares. Puede verse que el coeficiente lineal ϵ es negativo en un gran rango de concentraciones de equilibrio cuando $\mu < 0,25$. Esto es consecuencia de la separación de fases de alta y baja cobertura que ocurre cuando el sistema es mantenido bajo la temperatura crítica (recordemos que $\mu = T/4T_c$). El resto de los coeficientes impares es siempre positivo.

Lo interesante es notar que *bajo* el valor crítico de la cobertura $c_c = 0,5$; el coeficiente ω es negativo y es positivo *sobre* esta cobertura crítica. En las ecuaciones de amplitud (3.2.22) los términos en A_i so proporcionales ω y por lo tanto será positivo o negativo dependiendo de la solución de la cobertura c_o de partida. Esto determina los valores

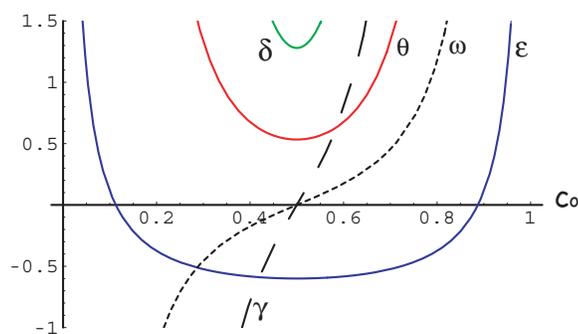


Fig. 3.6: Coeficientes de la expansión logarítmica

para los cuales son más favorables los rollos o los hexágonos. Entonces, para coberturas $c_0 < c_c$, son favorables los hexágonos H_0 , donde el máximo de la amplitud del patrón está ubicado en el centro de los hexágonos. Esto corresponde a una red triangular equilátera de puntos de alta cobertura (mayor que el estado que lo sostiene). Al acercarnos al valor c_c los hexágonos se vuelven inestables con respecto a los rollos y estos dominan y son favorables en una región simétrica cercana al valor crítico. Si la cobertura sigue creciendo más allá del valor crítico, lo que obtendremos son hexágonos H_π donde ahora el mínimo de la amplitud del patrón está ubicado en el centro de los hexágonos y esto corresponde a puntos de baja cobertura: La figura 3.7 resume esquemáticamente todo lo dicho, mostrando simulaciones numéricas de la ecuación (3.2.9) realizadas en [22] y [23]:

Este comportamiento dinámico se debe a que cerca de $c_0 = 0,5$ la dinámica del sistema es simétrica con respecto a este recubrimiento. A medida que nos alejamos de este recubrimiento, los términos cuadráticos se vuelven relevantes y comienzan a aparecer hexágonos, y dependiendo del signo de estos términos tendremos dos tipos de Hexágonos. Esta transición entre patrones, puede verse también simulando la ecuación (3.2.3) para valores de la cobertura cercana al crítico. La diferencia esencial radica en la aparición de *Defectos* [18]. Esta aparición no es fortuita y le da a la ecuación original una validez mucho mayor, ya que la aparición de estos defectos topológicos son propios de problemas físicos reales, y además que tienen una verificación experimental tangible. [30]. Cabe acotar aquí que la dinámica de la ecuación total es muy lenta debido a la aparición de defectos. Estos interactúan como partículas con potenciales de largo y corto alcance. La dinámica de defectos no será estudio de esta Tesis, un estudio detallado ha sido efectuado en [18].

En todas las figuras anteriores, la figura de la derecha y de la izquierda corresponden a la misma simulación del sistema en $2D$ a la de la derecha. Los parámetros bajo los cuales se simuló (3.2.3) son: $\Omega = 0,05$; $\mu = 0,126$. Solo el valor de c_0 cambia tal como se indica en las figuras.

En la siguiente sección veremos por qué estas estructuras tienen dimensiones nanométricas, y por lo tanto, las zonas de alta cobertura reunirían grupos de cientos de partículas u átomos.

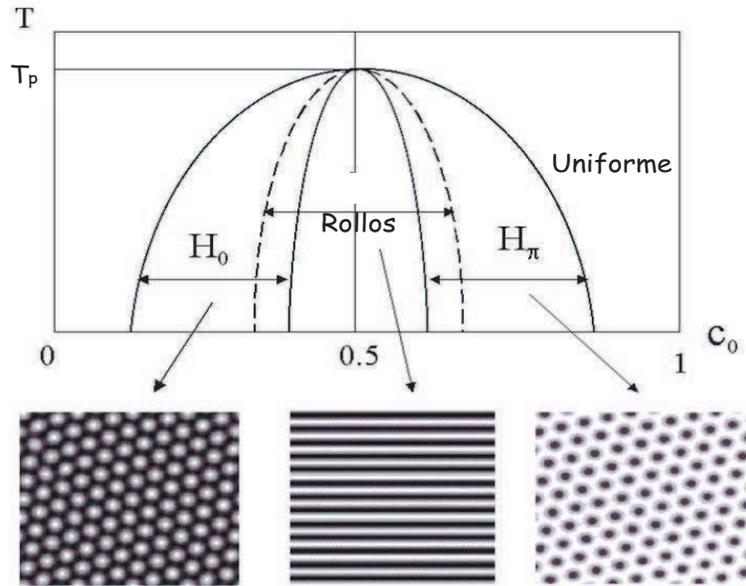
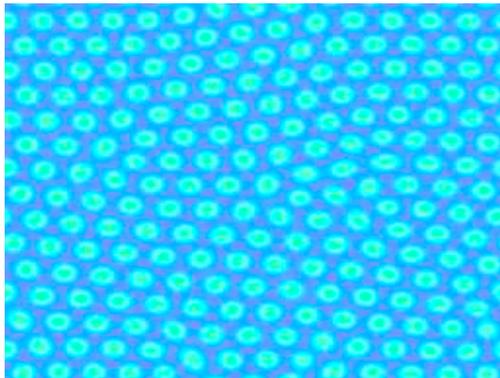
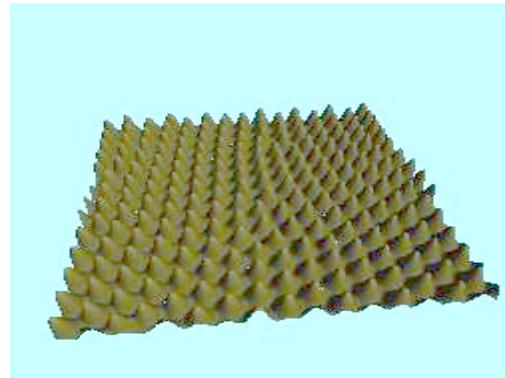


Fig. 3.7: Transición de patrones en torno a $c_c = 0,5$



(a) Hexágonos H_0 en 2D. Proyección



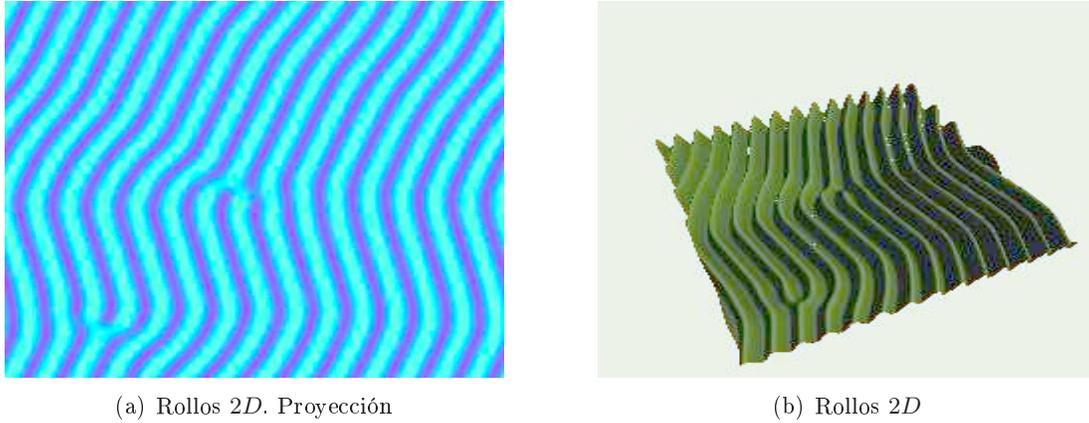
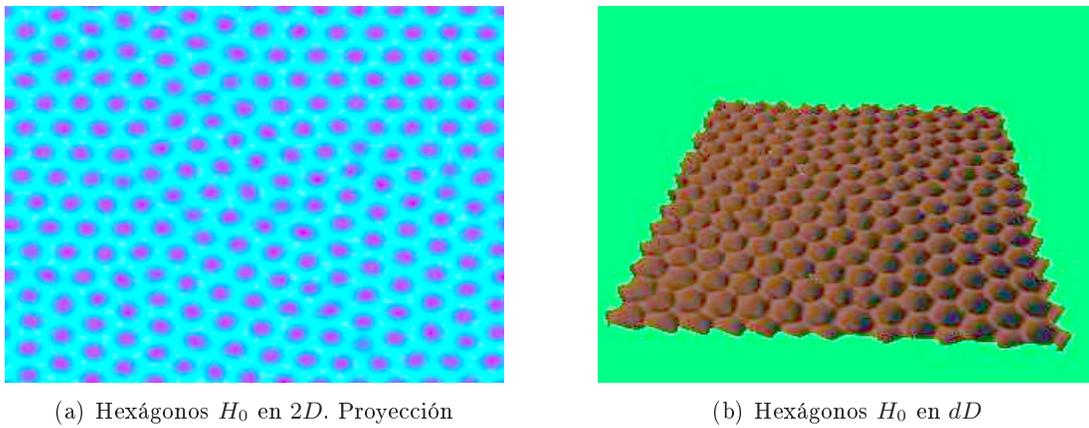
(b) Hexágonos H_0 en 2D

Fig. 3.8: Hexágonos H_0 en la ecuación (3.2.3) con $c_o = 0,4$

3.2.3. Escalas nanométricas de los patrones

Teniendo en mente el mecanismo analítico mediante el cual la inestabilidad del estado homogéneo se desarrolla para formar patrones, podemos chequear si este mecanismo es posible experimentalmente. Para ello consideraremos algunos valores obtenidos en experimentos de deposición de placas.

Ciertas especies son usadas comúnmente en la elaboración de películas delgadas. Por


 Fig. 3.9: Rollos en la ecuación (3.2.3) con $c_o = 0,5$

 Fig. 3.10: Hexágonos H_π en la ecuación (3.2.3) con $c_o = 0,6$

ejemplo Al , Cu , Ti , TiN . Consideremos una capa de Al depositándose sobre un sustrato. Al cristaliza en redes FCC con constante de red $a_{Al} = 4,05[A]$ a temperatura ambiente, y luego se incrementa muy levemente al incrementarse la temperatura ($4,11[A]$ a $800[K]$). La energía de interacción de a pares es atractiva entre los $2,7$ a $5,3[A]$ y tiene un mínimo alrededor de $4,1[A]$, y esta puede ser tomada entonces como $\epsilon = -0,0553[eV]$. Si el Al es depositado sobre un sustrato de $TiN(100)$, por ejemplo, la diferencia entre redes es muy pequeña y puede despreciarse la tensión superficial como un factor que influye en la formación de patrones. En esta situación el número de coordinación es 4 , $\epsilon_o \approx 0,22[eV]$ y $T_c \approx 641[K]$.

Por otra parte, las simulaciones de *Dinámica Molecular* muestran que el coeficiente de Difusión en este tipo de deposiciones varía desde $4 \times 10^{-4}[\frac{cm^2}{s}]$ a $700[K]$ hasta $5 \times 10^{-5}[\frac{cm^2}{s}]$ a $500[K]$ y hasta $2 \times 10^{-7}[\frac{cm^2}{s}]$ a $300[K]$. Luego si las tasa de deposición son de alrededor del $1[\frac{\mu m}{min}]$ (que corresponde a tiempos de adsorción del orden de $2 \times 10^{-2}[s]$) uno encuentra que $k_p \approx 0,4 \times 10^{-8}[m^{-1}]$ es decir $\lambda_p \approx 15[nm]$. Por lo tanto en mecanismos típicos de deposición podríamos obtener estructuras cuya longitud de

onda λ es del orden de decenas de nanómetros. Esto quiere decir que aquellas zonas donde la concentración es alta, corresponden a agrupaciones de cientos de átomos de la especie en deposición. Debemos notar además que a estas escalas los comportamientos son Macroscópicos. Puede verse gráficamente [22] que el máximo de la tasa de crecimiento lineal decrece para temperaturas decrecientes (Por lo tanto para difusiones decrecientes). Por lo tanto inestabilidad se ve suprimida para temperaturas suficientemente bajas. Por el contrario, el número de onda del modo mas rápido que se incrementa al bajar la temperatura.

Una consecuencia de lo anterior es que el *Al* depositado sobre *TiN*(100) a una temperatura de 300[K] no debería desarrollar una inestabilidad. También puede calcularse todo lo anterior para el caso de *Cu* depositado en *Ta*. Los datos en este caso son: $a_{Cu} = 3,61[A]$; $a_{Ta} = 3,3[A]$; $\epsilon_o = -0,177[eV]$; $T_c = 2060[K]$; Todo esto nos da una longitud de onda para el patrón del orden de $\lambda_c \approx 16[nm]$

Como comentario debemos notar que las inhomogeneidades que se producen en la cobertura de la monocapa, por ejemplo, al volverse inestable el estado homogéneo, deben introducir efectos de elasticidad y tensión superficial, que básicamente modificarían las simetrías de las estructuras que se seleccionan al formarse el patrón. Esta descripción que aquí estamos considerando corresponde a la de una monocapa y por lo tanto estos efectos pueden despreciarse. Sin embargo al considerar el problema del crecimiento de muchas capas, estos efectos deben ser considerados. Como vemos entonces la pérdida de la homogeneidad de la monocapa y los mecanismos de formación de patrones pueden servir como plantillas para estados posteriores del crecimiento de mas capas acopladas.

Recordemos que todo este análisis tiene sentido para coberturas homogéneas c_o cercanas al valor que hemos denominado crítico (1/2). Este mecanismo de aparición de patrones diremos que ocurre en un *Régimen débilmente no lineal* y su descripción por medios de ecuaciones de amplitud esta totalmente justificada [18]. En la próxima sección veremos que pasa en el *Régimen altamente no lineal* que estará dado básicamente por concentraciones homogéneas lejanas a la crítica (1/2), y que, en el caso de desorción lineal se traduce en valores pequeños de Ω ($10^{-3} - 10^{-4}$).

Por otro lado, al simular la ecuación completa, el logaritmo no solo introduce una gran no linealidad, sino que además establece un límite para los valores que puede tomar la variable concentración. La gran mayoría de los trabajos existentes sobre el tema simulan la ecuación expandiendo el logaritmo hasta el orden cúbico en el parámetro de orden. Debido a esto solo tiene sentido asociar estos resultados a un régimen débilmente no lineal en el cual las concentraciones de equilibrio son cercanas a $c_o = 1/2$. Esto se debe a que las soluciones patrón típicamente explotan fuera del rango de validez físico que exige que la concentración esté entre 0 y 1. Notemos que al expandir se pierde la propiedad de la función logaritmo que acota la concentración entre el rango de validez Físico. Sin embargo, si uno analiza el comportamiento cualitativo de la ecuación al orden cubo, obtiene comportamientos similares a la ecuación completa, incluso si nos encontramos en el régimen altamente no lineal. Esto se analizará en el Capítulo 4.

Recalamos que el análisis anterior también puede hacerse para el caso de desorción

no lineal ($n = 2$), es decir, para este caso también se desarrollan patrones. La única diferencia radica en el valor que los parámetros toman, pero el mecanismo mediante el cual la inestabilidad se desarrolla es el mismo. Esta ecuación, sin embargo, presenta una gran variedad de estructuras y por lo tanto requerirá un análisis más detallado que presentaremos en el Capítulo 5.

3.3. Formación de patrones altamente no lineales

Cuando el valor de la concentración c_o es lejano al crítico ($0,3 > c_o > 0,7$), la simulación numérica de la ecuación (3.2.3) muestra el desarrollo de una inestabilidad que conduce a la formación de patrones. Sin embargo, estos patrones son altamente no lineales (como se ve en la figura 3.3) y además ocurren en una región muy pequeña del *Espacio de Parámetros*, ya que la difusión depende de la temperatura, y por lo tanto la inestabilidad ocurre en un rango de temperaturas muy limitado. En este régimen la segregación en el sistema es muy fuerte.

La figura 3.3 nos muestra una simulación numérica de la ecuación (3.2.3) en 1D para los parámetros: $\mu = 0,1$; $c_o = 0,865$; $\Omega = 0,005$; $\Gamma = 1$; $\alpha = 0,004325$; $\beta = 0,000675$. Por otro lado la figura 3.3 nos muestra para los mismos parámetros un patrón altamente no lineal, pero con $c_o = 0,135$. La figura 3.12 muestra los patrones para los mismos valores de los parámetros en dimensión dos (2D) y su proyección

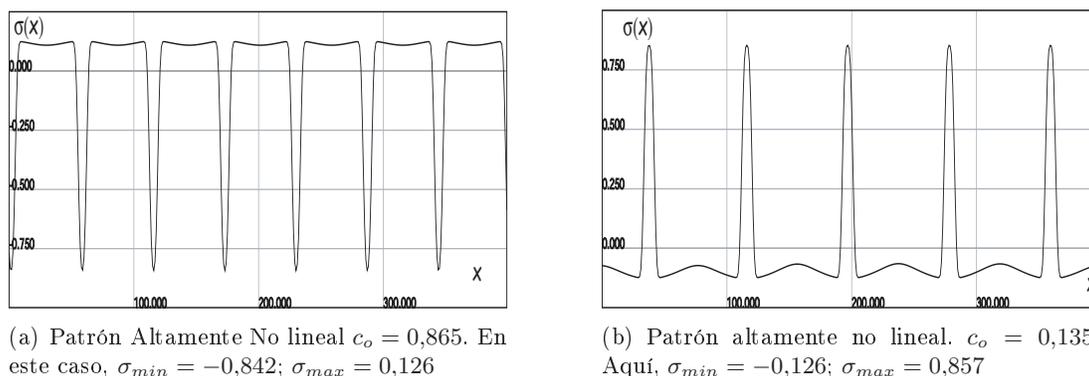
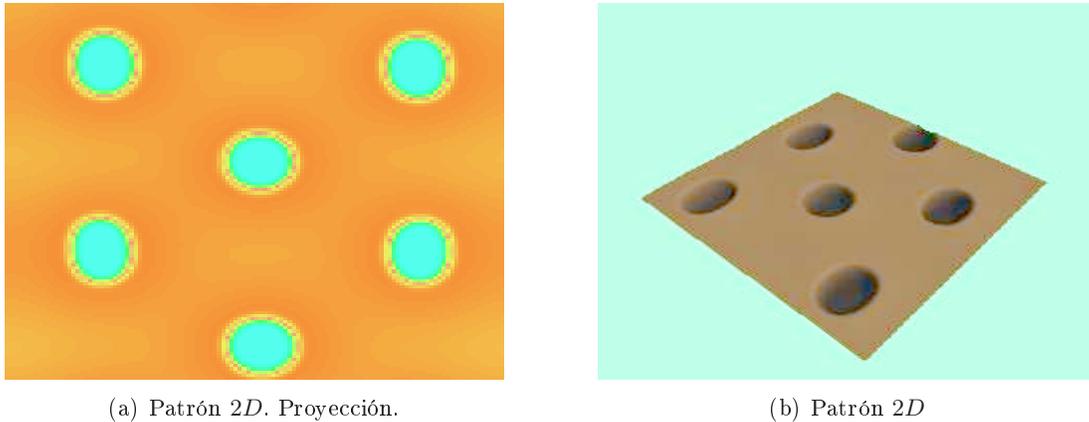


Fig. 3.11: Patrones altamente no lineales

En este caso podemos observar un fenómeno muy interesante. Antes de que el valor propio asociado a c_o (Relación de Dispersión) cambie de signo negativo a positivo, ya se comienza a observar la aparición del patrón con una amplitud muy no lineal. Esto quiere decir que al ver el diagrama de bifurcación uno esperaría una *coexistencia entre estados*. En este caso un estado homogéneo coexistiría con un estado patrón de amplitud que crecería muy no linealmente. Como el régimen en que esto ocurre está lejos del valor crítico de concentración, no podemos como en la sección anterior predecir por medio de un diagrama de bifurcación analítico esta coexistencia usando las técnicas de Ecuación de amplitud para ello. Esto se debe a que el mismo ansatz que usamos en lo anterior



(a) Patrón 2D. Proyección.

(b) Patrón 2D

Fig. 3.12: Patrón en el régimen altamente no lineal

(Ecuación 3.2.14) para describir las oscilaciones, no es válido en este caso dado que la figura nos muestra que estas oscilaciones distan mucho de ser sinusoides.

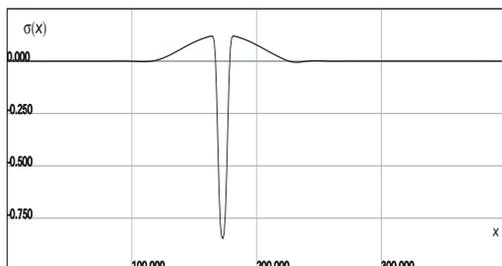
Cuando dos estados coexisten podemos observar la aparición de frentes [18], es decir, soluciones dinámicas de la ecuación (3.2.3) en que parte del espacio es ocupado por una de las soluciones que coexisten y la otra parte es ocupada por la otra solución que coexiste. Estos frentes se mueven con una velocidad característica en una u otra dirección dependiendo de que solución es energéticamente mas favorable (en este caso el patrón o la solución homogénea). Cuando es fácil calcular un *Funcional de energía libre* del sistema (lo que no ocurre en este caso), para el modelo y para la ecuación de amplitud, se puede ver que cada una de las soluciones que coexisten corresponden a mínimos de esta energía libre.

Cuando uno es mas energéticamente favorable que el otro, el frente se propaga en una dirección (desde el menos favorable energéticamente al mas favorable), hasta que la solución dominante será la que cubra todo el espacio. *En un solo punto del espacio de Parámetros* ambas soluciones son energéticamente equivalentes y por lo tanto el frente es estacionario. Para nuestro caso esto corresponde a un *Frente de Pomeau* entre un estado homogéneo y otro periódico.

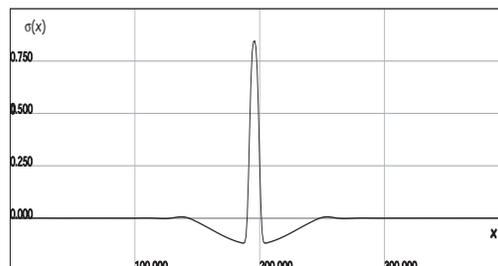
3.4. Estructuras Localizadas en el régimen altamente no lineal

Como se ha mostrado en [21] los sistemas que exhiben Histéresis presentan lo que se conoce como *Región de Pinning*, que corresponde a una región en el espacio de parámetros (que contiene al punto de Maxwell) y en la cual el frente es igualmente estacionario. Fuera de esta región el frente se propaga [21] en una u otra dirección con una velocidad bien definida. Es posible además en esta región generar *Estructuras Localizadas*, es decir estructuras que tienen como estado base, por ejemplo, el estado homogéneo por ambos costados del espacio. La figura 3.4 muestra que nuestro sistema en el régimen altamente no lineal, durante la coexistencia del estado patrón y el homogéneo presenta Estructuras

Localizadas (E.L), que en esta región son muy no lineales. La simulación de la ecuación (3.2.3) se ha efectuado en el siguiente rango de parámetros: Figura 3.13(a): $\mu = 0,105$; $c_o = 0,865$; $\Omega = 0,005$; $\Gamma = 1$; $\beta = 0,004325$; $\alpha = 0,000675$. Figura 3.13(b): $\mu = 0,105$; $c_o = 0,1355$; $\Omega = 0,005$; $\Gamma = 1$; $\alpha = 0,004325$; $\beta = 0,000675$. Además en las figuras 3.15 y 3.14 se muestran las correspondientes simulaciones en dos dimensiones para el perfil de concentraciones. Pueden observarse oscilaciones en los bordes de todas las estructuras.



(a) E.L de gran vacancia. Vacantón. Aquí, $\sigma_{min} = -0,846$; $\sigma_{max} = 0,119$

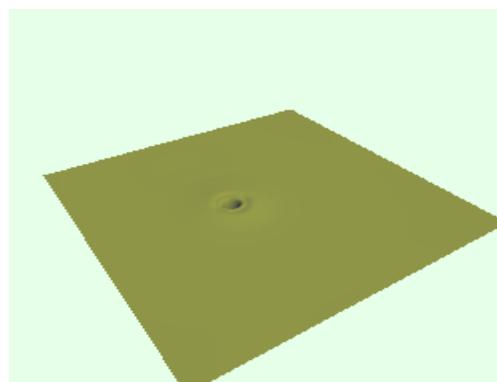


(b) E.L de gran adsorción. Adsortón. Aquí, $\sigma_{min} = -0,119$; $\sigma_{max} = 0,845$

Fig. 3.13: Estructuras localizadas en la región de Pinnig



(a) Vacantón 2D



(b) Vacantón D

Fig. 3.14: E.L de gran vacancia

Debido a la gran *barrera de nucleación* de estas estructuras patrón, la estructura localizada mas pequeña que uno puede formar es aquella con una sola oscilación . Sin embargo, uno puede formar estructuras de dos o mas oscilaciones, como se predice [20]. En nuestro caso, la explicación de como se forman estas estructuras coincide con [20], debido a que solo podemos analizar este régimen a través de la teoria de sistemas dinámicos (argumento geométrico). Nuevamente todas las predicciones son solamente numéricas, ya que no podemos hacer ningun cálculo analítico en un régimen como este.

La figura 3.16 nos muestra la obtención numérica de la amplitud de equilibrio de los patrones como función del parámetro de bifurcación, que en este caso corresponde a $\mu = T/4T_c$. Notamos que antes de que el estado estacionario homogéneo se vuelva inestable

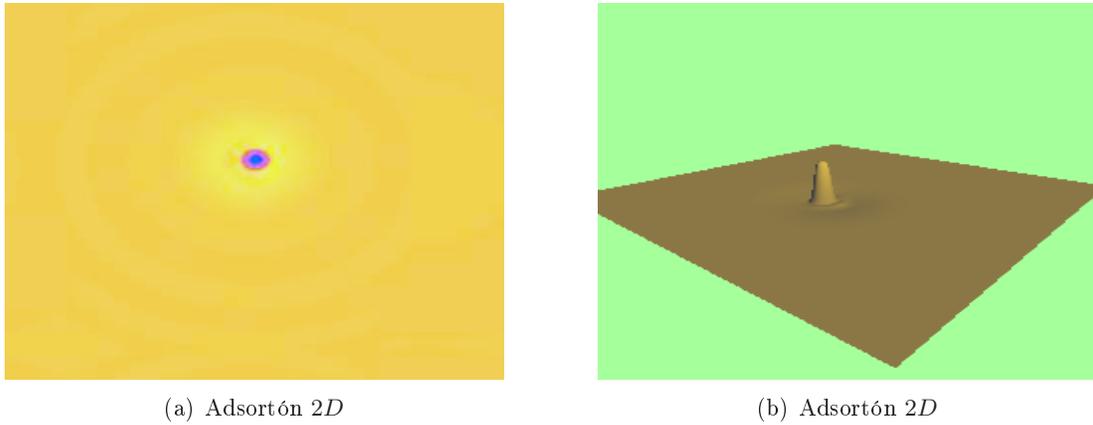


Fig. 3.15: E.L de gran adsorción

(que corresponde al punto $\mu = \mu_p = T_p/4T_c$, de valor 0,10026 según nuestros parámetros), aparecen las soluciones periódicas, por medio de bifurcaciones tipo *Saddle-Node* en $\mu = \mu_{sm} = 0,125$. Hemos usado para nuestros cálculos numéricos los mismos valores de las figuras para ambas concentraciones de equilibrio (que en el diagrama corresponde a la rama superior de la amplitud de equilibrio). Las estructuras localizadas existen en una pequeña región entre ambos valores de μ graficados. El patrón se comienza a propagar sobre el estado homogéneo en $\mu_1 = 0,1014$, el valor de μ_2 es un tanto difícil de calcular numéricamente debido a que la gran barrera de nucleación de los patrones hace que le sea difícil al estado homogéneo propagarse cuando este es mas favorable.

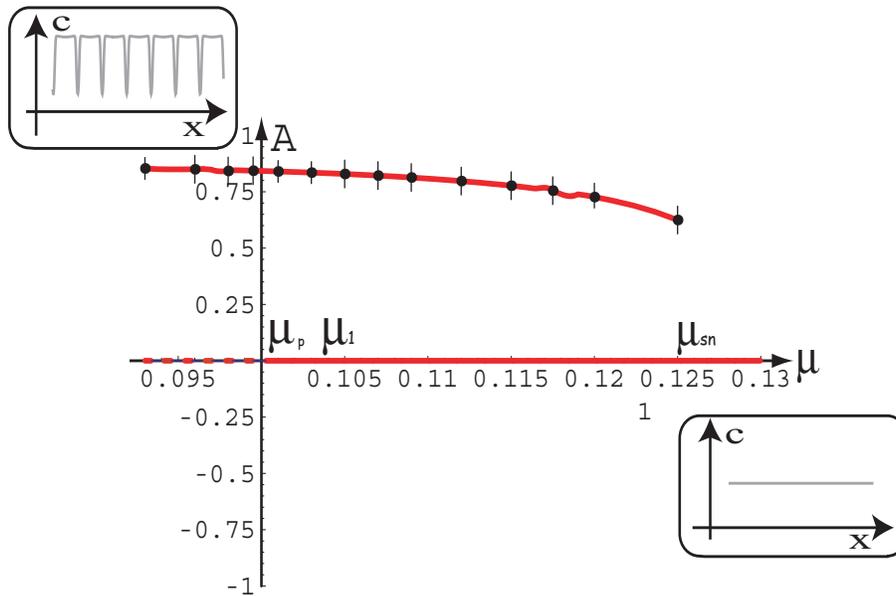


Fig. 3.16: Diagrama de Bifurcación

Como esta estructura que puede formarse en la región de Pinnig es del orden de las décimas del nanometro, las llamaremos *Nanoestructuras Localizadas* y como ya se dijo pueden ser aplicadas a una serie de elaboraciones de mecanismos de interés, tanto tecnológico como científico. También pueden ser usadas como plantillas para estados posteriores de deposición en el proceso de crecimiento de las monocapas. Llamaremos a la nanoestructura Localizada de gran adsorción *Adsorión* y físicamente correspondería a una zona local de la monocapa donde la concentración es alta, es decir corresponde a una zona donde los átomos se han agrupado en una estructura de aproximadamente $8[nm]$, si consideramos valores para *Al* sobre *TiN* (En este caso en las simulaciones $x = 50$ en la discretización corresponde a $20[nm]$). El resto del espacio permanece con muy baja cobertura. Lógicamente el término *Vacantón* se refiere a una zona local del espacio donde la concentración es muy baja, y el estado que la soporta es de alta concentración. Físicamente es una región donde prácticamente no se han adsorbido átomos del material en deposición.

Al hacer simples cálculos para los parámetros con los cuales se simuló, uno encuentra que el tamaño típico de estas estructuras (radio en $2D$) es de $d \approx 8[nm]$. En el gráfico en una dimensión de la concentración $c(x)$ se aprecia de mejor manera que estas estructuras poseen oscilaciones a sus costados, que muestran la coexistencia entre el estado homogéneo que sostiene al patrón no lineal. En otras regiones (variando μ básicamente) estas oscilaciones son más notorias a medida que se vuelve más favorable energéticamente el patrón sobre el estado homogéneo. Debemos recordar que en todos estos análisis, siempre el sistema está bajo la temperatura crítica y hay antidifusión.

Todas las estructuras vistas en este capítulo para el modelo con desorción lineal ($n=1$) también están presentes en el modelo con desorción cuadrática. La generalización es bastante simple y corresponde solo a una nueva interpretación de algunos parámetros, como por ejemplo Ω que está asociado a la adsorción y a la desorción. En el capítulo siguiente estudiaremos un tipo de Estructura Localizada presente en ambos modelos que tiene una naturaleza distinta a las hasta ahora expuestas.

Capítulo 4

NANOESTRUCTURAS LOCALIZADAS

Como hemos visto en el capítulo anterior, existen *Nanoestructuras Localizadas* en la dinámica de recubrimiento de la monocapa en deposición. Estas estructuras están presentes en un régimen muy no lineal y por otro lado, han sido revisadas para el caso en que la desorción es lineal en c . Sin embargo, existen Estructuras Localizadas que son soluciones de la ecuación (3.2.3) y que se comportan de una manera un tanto distinta a las anteriores, que se deben a la coexistencia de dos tipos de soluciones estacionarias (un patrón y un estado homogéneo) y además se crean en una región de *Pinnig* o *fijación*. Estas estructuras existen para valores mayores (o menores) de la concentración homogénea c_o en el cual observamos los Adsortones y Vacantones. La región de existencia en el espacio de parámetros es menor que las anteriores y corresponden a una región para la cual existe difusión para el estado homogéneo (es decir $\epsilon > 0$). Estas estructuras son posibles de describir dentro de un límite que considera pequeñas tasas de desorción ($\Omega \approx 10^{-4}$). En este caso la ecuación (3.2.9) puede ser vista como una ecuación tipo *Cahn-Hilliard* (C.H), perturbada por un término lineal o cuadrático dependiendo del tipo de desorción que consideremos.

A estas E.L las llamaremos *Estructuras Tipo Burbuja*. En [31] se estudia la dinámica de Coarsening de la ecuación de C.H dentro del marco de la interacción de defectos. Esta ecuación permite que muchas burbujas se formen, como estructuras localizadas no estacionarias, pero debido a que el sistema posee un *Funcional de Lyapunov*, su dinámica es de relajación y solo una estructura sobrevive (o un frente dependiendo si las condiciones de borde son periódicas o flujo nulo). La transición dinámica que lleva desde el baño de burbujas (o gotas dependiendo del valor de la concentración) al estado final con una sola de ellas es conocida como *Dinámica de Coarsening* o *Dinámica de Dominios*. La *Descomposición Spinodal* y la dinámica de Dominios han sido estudiadas en diversos trabajos [31]. En este capítulo mostraremos como aproximar las soluciones de (3.2.3) en este régimen de *C.H Perturbado* y como se ve afectada la descomposición spinodal del sistema C.H al introducir los términos de Reacción.

Veremos que la diferencia esencial entre las estructuras del capítulo anterior y las tipo burbujas es que estas últimas poseen una interacción. Al generar un baño de ellas no se agrupan como si fuesen un patrón localizado si no que, mas bien, tienen una dinámica de interacción como entes separados, al igual que en [31] para el caso de C.H. Numéricamente

uno ve que su interacción es repulsiva, tendiendo a alejarse entre ellas.

4.1. Nanoestructuras Tipo Burbuja

Como notamos en el Capítulo 2, al bajar la temperatura de la monocapa esta presenta una separación de fase que corresponde en nuestro caso a fases de alta y baja cobertura. Si la monocapa estuviese compuesta por aleaciones de materiales o por varias especies la transición produciría la separación de ellas como componentes independientes.

Notamos también que los estados en el rango explicitado en (2.2.27) eran inestables **en el sentido termodinámico**, es decir, se separaban en fases (de alta y baja cobertura). Sin embargo la adición de los términos de reacción cambia un poco este esquema, y el sistema debe considerarse *fuera del equilibrio termodinámico*. Para valores de parámetros en los cuales existen Estructuras Localizadas en el la Región de Pinning, el sistema posee *antidifusión* ($\epsilon < 0$) y a diferencia de lo que veremos ahora, las interacciones de largo alcance dominan el sistema. Lo anterior se debe a que las concentraciones de equilibrio estacionario consideradas hasta ahora, viven en el rango dado por (2.2.27). Por lo tanto la separación de las fases ocurre y la competencia con la Adsorción y con la Desorción producen patrones que ya estudiamos.

Cuando consideramos concentraciones c_o mas altas o mas bajas que los casos anteriores, para el mismo rango de parámetros, probablemente la difusión gobierne y la interacción de corto alcance sea mas efectiva. Si c_o es lo suficientemente alto (o bajo), deja de estar en el intervalo dado por (2.2.27). En este caso vemos que el sistema tiende a comportarse de manera muy similar a los sistemas C.H. y esto se debe a que las tasas de deposición son pequeñas y los términos de reacción son despreciables y pueden considerarse como una perturbación al sistema.

Consideremos entonces la ecuación:

$$\partial_t c(\vec{r}, t) = \alpha_o[1 - c(\vec{r})] - \beta_o c(\vec{r})^n + M \nabla^2 \left[-\epsilon_o c(\vec{r}, t) + K_B T \ln \left[\frac{c(\vec{r}, t)}{1 - c(\vec{r}, t)} \right] - \xi_o^2 \nabla^2 c(\vec{r}, t) \right], \quad (4.1.1)$$

Donde $\alpha_o = k_a p_s$ y $\beta_o = k_d$, tal cual en los primeros capítulos. En estos cálculos consideraremos ambos tipos de desorción, y todo el análisis se hará en el caso con $n = 2$, pues es obvio que bastará con cambiar los parámetros para recuperar el caso lineal ($n = 1$). La ecuación escrita para el parámetro de orden σ , en torno de la bifurcación, esta dada por:

$$\partial_t \sigma(\vec{r}, t) = \alpha_o[1 - c_o - \sigma] - \beta_o(c_o + \sigma)^2 + M \epsilon_o \nabla^2 \left[\epsilon \sigma(\vec{r}) + \omega \sigma(\vec{r})^2 + \theta \sigma(\vec{r})^3 + \dots + \frac{\xi_o^2}{\epsilon_o} \nabla^2 \sigma(\vec{r}) \right], \quad (4.1.2)$$

Donde los coeficientes $(\epsilon, \omega, \theta)$ ya han sido definidos en (3.6). Para dejar esta ecuación como una ecuación tipo C.H, aproximamos la serie en el orden cubo, luego hacemos la traslación $\sigma = u - u_o$, de manera tal de eliminar el término cuadrático en σ . Posteriormente escalamos para dejar el término cúbico con coeficiente unitario ($\theta > 0$), Para terminar escalamos el espacio y luego el tiempo según la cantidad $\tilde{\Gamma}$. Luego de estos pasos la ecuación puede escribirse de manera general como:

$$\partial_\tau u(y, \tau) = A + Bu + Cu^2 + \nabla^2 [\tilde{\epsilon}u + u^3 - \nabla^2 u], \quad (4.1.3)$$

Donde los coeficientes y escalamientos están dados por:

$$\begin{aligned} X &= \frac{\xi_o}{\sqrt{\epsilon_o \theta}} x; & \tau &= \tilde{\Gamma} t; & \tilde{\Gamma} &= \Gamma \theta^2, \\ \tilde{\epsilon} &= \frac{\epsilon}{\theta} - 3u_o^2; & u_o &= \frac{\omega}{3\theta}, \end{aligned} \quad (4.1.4)$$

Notemos que como ω y θ son funciones conocidas de c_o , todos los coeficientes aquí definidos serán funciones de esta variable y de μ . Del gráfico 3.6 puede verse que signos toman para valores de la concentración extremos ($0,9 < c_o < 0,1$). Podemos ver que el valor absoluto de los coeficientes es grande en estas zonas. Por otro lado los valores de A , B , y C dependen de si la desorción es lineal o cuadrática. Esto nos dice que, para desorción lineal tendremos:

$$A = \frac{\Omega}{\tilde{\Gamma}} u_o; \quad B = -\frac{\Omega}{\tilde{\Gamma}}; \quad C = 0, \quad (4.1.5)$$

Para desorción cuadrática:

$$A = \frac{1}{\tilde{\Gamma}} (\alpha u_o - \beta_o u_o^2); \quad B = \frac{1}{\tilde{\Gamma}} (-\alpha + 2\beta_o u_o); \quad C = -\frac{\beta_o}{\tilde{\Gamma}}, \quad (4.1.6)$$

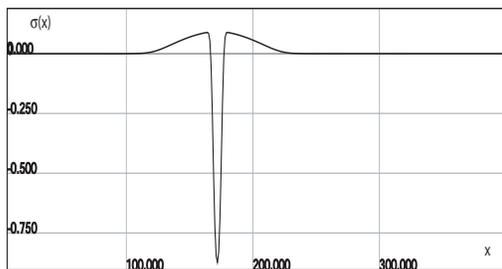
$$\alpha = \alpha_o \sqrt{1 + \frac{4\beta_o}{\alpha_o}}, \quad (4.1.7)$$

Donde Ω ha sido definido en el Capítulo 3 en 3.2.4 y α es el coeficiente lineal en σ . Nuevamente el escalamiento de las variables que podemos hacer en las simulaciones numéricas nos permitirá tomar $\tilde{\Gamma} = 1$. Entonces trabajaremos con la ecuación (4.2.1) de manera general, notando que los coeficientes de las ecuaciones (4.1.5) y (4.1.6), son pequeños en el rango de c_o que nos interesa calcular.

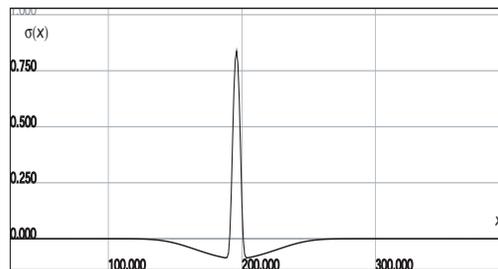
Simulaciones numéricas de la ecuación (3.2.3) nos muestran el siguiente esquema, para ($n = 1$):

donde 4.1(a) y 4.2(a) corresponde a una cobertura de $c_o = 0,9$, y 4.1(b) junto con 4.2(b) corresponde a $c_o = 0,1$. Ambas figuras para la misma región de parámetros: $\Omega = 0,005$; $\mu = 0,1$; $\Gamma = 1$.

Para $n = 2$ hemos graficado la estructura de alto recubrimiento en la figura 4.3 según las simulaciones en $1D$ y $2D$. Los parámetros son para ambas; $c_o = 0,9009$; $\alpha_o = 0,00409$;

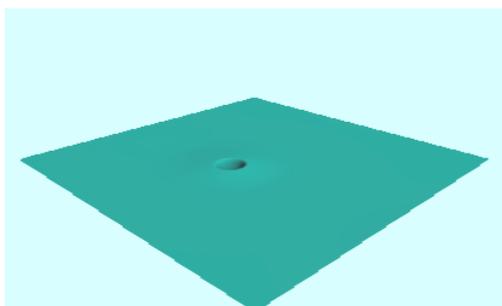


(a) Vacantón tipo burbuja, para $n = 1$ en $1D$. Aquí $\sigma_{min} = -0,871; \sigma_{max} = 0,088; \sigma = c - c_o$

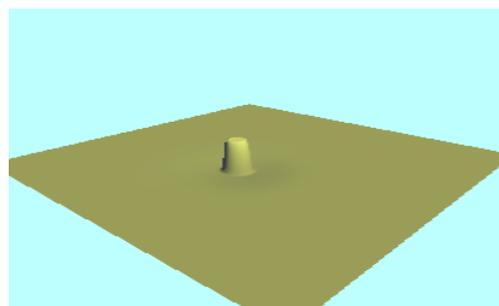


(b) Adsorón tipo burbuja para $n = 1$ en $1D$. Aquí $\sigma_{min} = -0,0852; \sigma_{max} = 0,838; \sigma = c - c_o$

Fig. 4.1: E.L tipo burbuja 1D. Desorción lineal.

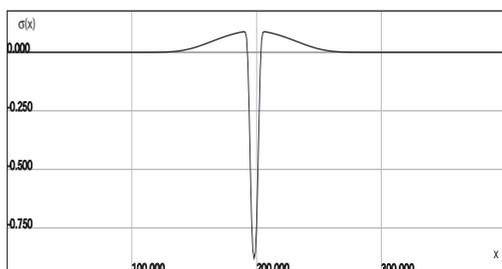


(a) Vacantón tipo burbuja para $n = 1$ en $2D$. Aquí $\sigma_{min} = -0,889612; \sigma_{max} = 0,0081157; \sigma = c - c_o$

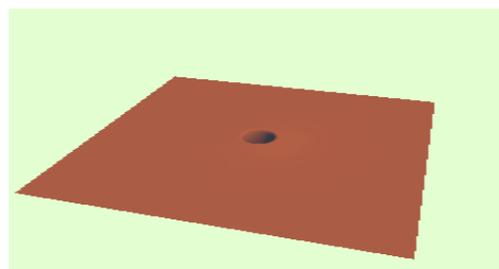


(b) Adsorón tipo burbuja para $n = 1$ en $2D$. Aquí $\sigma_{min} = -0,080409; \sigma_{max} = 0,8898; \sigma = c - c_o$

Fig. 4.2: E.L tipo burbuja 2D. Desorción lineal



(a) Vacantón tipo burbuja para $n = 2$ en $1D$. Aquí $\sigma_{min} = -0,879; \sigma_{max} = 0,0087; \sigma = c - c_o$



(b) Vacantón tipo burbuja para $n = 2$ en $2D$. Aquí $\sigma_{min} = -0,886; \sigma_{max} = 0,0704; \sigma = c - c_o$

Fig. 4.3: E.L tipo burbuja 1D. Desorción no lineal

$\beta_o = 0,0005; \mu = 0,1; \Gamma = 1$. El sistema con desorción cuadrática no presenta Adsorón tipo burbuja.

En los gráficos para este rango de parámetros, $x = 50$ (que corresponde a 50 puntos en la discretización) equivale a $20[nm]$, si reemplazamos para los valores del capítulo anterior en el caso que depositásemos Al sobre TiN . Por lo tanto el ancho de estas estas estructuras corresponde aproximadamente a $8[nm]$. Puede verse en estas figuras que las

estructuras dejan de tener oscilaciones en los bordes, siendo comparativamente distintas a las estructuras localizadas existentes en la región de pinning, que describimos en el capítulo anterior.

En la sección siguiente veremos como describir analíticamente estas Estructuras Localizadas en un límite que llamaremos *Cahn-Hilliard Perturbado* y que corresponde a bajas tasas de deposición.

4.2. Límite de Cahn Hilliard Perturbado.

La ecuación:

$$\partial_\tau u(y, \tau) = A + Bu + Cu^2 + \nabla^2 [\tilde{\epsilon}u + u^3 - \nabla^2 u], \quad (4.2.1)$$

es la conocida ecuación de Cahn-Hilliard [32] cuando $A = B = C = 0$, que es además una ecuación conservativa y que originalmente fue deducida en el contexto de separación de fases en mezclas binarias [33]. En nuestro problema original la propiedad conservativa del parámetro de orden es quebrada por la cinética de adsorción y desorción. En el caso conservativo, Las soluciones estacionarias de la ecuación satisfacen (en 1D):

$$\lambda = \tilde{\epsilon}u + u^3 - \partial_{xx}u, \quad (4.2.2)$$

donde λ está relacionado a las condiciones iniciales del sistema que determinan la conservación del area bajo la curva $y = u(x, t)$. Cuando este parámetro se anula ($\lambda = 0$) el sistema tiene soluciones tipo frente (Kink-Antikink):

$$u_\pm(x, x_\pm(t)) = \pm \sqrt{|\tilde{\epsilon}|} \tanh\left[\sqrt{\frac{|\tilde{\epsilon}|}{2}}(x - x_\pm(t))\right], \quad (4.2.3)$$

Aquí $x_\pm(t)$ indica la posición del corazón (punto donde se anula el frente) del Kink y el antikink respectivamente. En base a estas dos soluciones tipo frente uno puede construir una solución tipo burbuja cuando el valor del parámetro λ es pequeño. En el caso conservativo estas soluciones tipo burbuja son estables [31].

Aquí se demuestra como la interacción entre este tipo de soluciones juega un crucial papel en la dinámica de coarsening, que tiende a que el sistema se separe en dominios de diferentes tamaños. El sistema posee un funcional de Lyapunov que nos indica que estas estructuras son estacionarias y que no hay dinámica remanente en ellas, minimizando este funcional.

La dinámica en la región de descomposición espinodal de la ecuación de C.H está gobernada por un baño de burbujas cuya interacción determina el estado final del coarsening. Esta familia de soluciones localizadas está indexada por dos parámetros que corresponden a x_o , la posición del centro de la burbuja y λ , que es una medida del area conservada (y del ancho Δ de la burbuja). En el límite en que λ es pequeño y positivo esta solución tipo burbuja (correspondiente a una E.L de baja cobertura) de C.H está dada por:

$$\begin{aligned}
 U(x, x_{\pm}(t)) &= u_-(x - x_-(t)) + u_+(x - x_+(t)) - \sqrt{|\bar{\epsilon}|} + \omega(x_+, x_-, x), \\
 &= \rho(x_+, x_-, x) + \omega(x_+, x_-, x), \\
 x_{\pm} &= x_o \pm \frac{\Delta}{2}; \quad \omega \approx \mathcal{O}\left(\sqrt{|\bar{\epsilon}|}e^{-\sqrt{2|\bar{\epsilon}|}\Delta}\right),
 \end{aligned}
 \tag{4.2.4}$$

donde la función ω es de orden exponencialmente chico y ρ se ha definido para simplificar la notación y corresponde a la suma de las funciones hiperbólicas mas la raíz del parametro de bifurcación. Por lo tanto en función de lo anterior tendremos:

$$\begin{aligned}
 U(x, x_{\pm}(t)) &= -\sqrt{|\bar{\epsilon}|} - \sqrt{|\bar{\epsilon}|} \tanh\left[\sqrt{\frac{|\bar{\epsilon}|}{2}}(x - x_-(t))\right] + \sqrt{|\bar{\epsilon}|} \tanh\left[\sqrt{\frac{|\bar{\epsilon}|}{2}}(x - x_+(t))\right] \\
 &\quad + \omega(x_+, x_-, x),
 \end{aligned}
 \tag{4.2.5}$$

Como el centro y el ancho (definido como la distancia entre los ceros de la burbuja) dependen del tiempo uno puede demostrar [31] que un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias permiten explicar la dinámica de coarsening y los estados finales de relajación.

La figura 4.4 nos muestra la solución tipo burbuja de la ecuación de Cahn Hilliard dada por la integración numérica de esta [31].

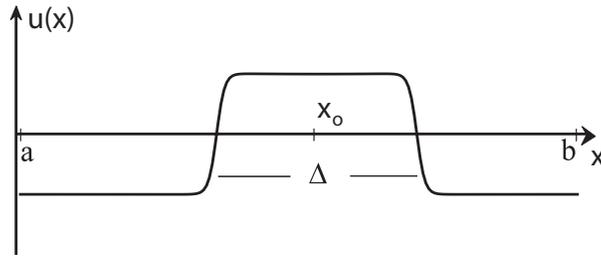


Fig. 4.4: Solución tipo burbuja de la ecuación Cahn Hilliard

Nosotros consideraremos aquí que (4.2.5) es solución de nuestro sistema perturbado (4.2.1) cuando los coeficientes de adsorción y desorción son pequeños y además $c_o \geq 0,9$, es decir, para el caso de la gota (gran desorción localizada), o $c_o \leq 0,1$, para el caso de la burbuja (gran adsorción localizada). Haremos aquí la deducción con la gota, es decir, con los parámetros tales que la solución del sistema sea una *Isla de vacancia o Vacantón tipo gota*. El cálculo es simétrico con respecto a la burbuja, que representa el *Adsorción tipo burbuja o isla de adsorción*. Para ello impondremos la persistencia de la gota (o la burbuja) como solución localizada del sistema inicial, en este límite. Entonces reemplazando este ansatz en la ecuación y linealizando en ω , que no depende del tiempo, se tendrá:

$$\partial_t U = R[U] + I_o,
 \tag{4.2.6}$$

Donde cada término estará dado por una expresión lineal en ω y sus respectivas correcciones de orden mayor:

$$\begin{aligned}\partial_t U &= \partial_{z_-} u_- \dot{x}_- - \partial_{z_+} u_+ \dot{x}_+; \\ z_{\pm} &= x - x_{\pm},\end{aligned}\tag{4.2.7}$$

Para el caso del término $R[u]$ se tiene:

$$\begin{aligned}R[u] &= A + Bu + Cu^2, \\ &= A + B\rho + C\rho^2 + (B + 2C\rho)\omega + C\omega^2, \\ &\approx A + B\rho + C\rho^2,\end{aligned}\tag{4.2.8}$$

Aquí hemos utilizado el hecho de que los coeficientes A, B, C son pequeños y por lo tanto sus productos por ω son pequeños también.

El término I_o puede escribirse como:

$$I_o = I_1 + \mathcal{L}\omega + \mathcal{O}(\omega^2),\tag{4.2.9}$$

donde despreciaremos las correcciones cuadráticas y superiores en ω . Además \mathcal{L} corresponde al operador lineal en ω y I_1 a la parte independiente de ω . Estos están dados por:

$$I_1 = \partial_{xx} [\tilde{\epsilon}\rho + \rho^3 - \partial_{xx}\rho],\tag{4.2.10}$$

$$\mathcal{L}\omega = \{\tilde{\epsilon}\partial_{xx} + 3\partial_{xx}(\rho^2) - \partial_{xxxx}\}\omega,\tag{4.2.11}$$

Reuniendo estos resultados, uno puede escribir una ecuación lineal para ω de la siguiente forma:

$$\mathcal{L}\omega = b,\tag{4.2.12}$$

Para que esta ecuación tenga solución es necesario que se cumpla que $b \in \text{Im}(\mathcal{L})$ o alternativamente que $b \perp v$ donde $v \in \text{Ker}(\mathcal{L}^\dagger)$. Usaremos esta última alternativa para encontrar una condición de solvabilidad para el ancho de Estructura Localizada. Notemos que:

$$b = \partial_t U - R[U] - I_1,\tag{4.2.13}$$

Necesitamos caracterizar el $\text{Ker}(\mathcal{L}^\dagger)$ y por lo tanto calcular el adjunto del operador lineal. Para ello definimos el producto interno (similar al de Mecánica Cuántica):

$$\langle f|g \rangle = \frac{1}{2L} \int_{-L/2}^{L/2} dx f \cdot g,\tag{4.2.14}$$

donde L es el tamaño del espacio unidimensional finito. Es fácil ver que este producto interno nos permite calcular el Adjunto de una manera muy sencilla. Este es:

$$\mathcal{L}^\dagger = \tilde{\epsilon}\partial_{xx} + 3\rho^2\partial_{xx} - \partial_{xxxx},\tag{4.2.15}$$

Los elementos de $Ker(\mathcal{L}^\dagger)$ son:

$$Ker(\mathcal{L}^\dagger) = \{a_1, a_2x, \int u_+ dx, \int u_- dx\}, \quad (4.2.16)$$

Donde a_1 y a_2 son constantes. Por otro lado uno puede demostrar que los dos últimos elementos son pseudo vectores del $Ker(\mathcal{L}^\dagger)$ cuyas integrales en el espacio no estan acotadas. La integral sobre todo el espacio de la segunda función tampoco está acotada (no es cuadrado integrable). La primera función puede ser normalizada, y puede ser escogida para aplicar la *Alternativa de Fredholm*:

$$\begin{aligned} 0 &= \langle 1|b \rangle, \\ &= \langle 1|\partial_t U \rangle - \langle 1|R[U] \rangle - \langle 1|I_1 \rangle, \end{aligned} \quad (4.2.17)$$

Cada término representa integrales sobre todo el espacio, de las funciones que se señalan. Puede demostrarse que el tercer término en (4.2.17) es exponencialmente chico y por lo tanto las integrales son cero. El primer término corresponde a :

$$\langle 1|\partial_t U \rangle = \langle 1|\partial_{z_-} u_- \rangle x_- - \langle 1|\partial_{z_+} u_+ \rangle x_+, \quad (4.2.18)$$

Puede verse también que las integrales definidas por ambos productos en la ecuación anterior son iguales y por lo tanto uno puede escribir:

$$\begin{aligned} \langle 1|\partial_t U \rangle &= d\dot{\Delta}, \\ d &= \pm \langle 1|\partial_{z_\pm} u_\pm \rangle, \\ \Delta &= x_+ - x_-, \end{aligned} \quad (4.2.19)$$

Donde d es un coeficiente, que se obtiene de calcular la integral de las soluciones u_\pm .

El segundo término de la ecuación corresponde a:

$$\begin{aligned} \langle 1|R[U] \rangle &= \langle A \rangle + B\langle \rho \rangle + C\langle \rho^2 \rangle, \\ \rho &= u_-(x - x_-(t)) + u_+(x - x_+(t)) - \sqrt{|\tilde{\epsilon}|}, \end{aligned} \quad (4.2.20)$$

En esta última expresión el primer término nos da la constante A proporcional al largo del sistema. Haremos los cálculos considerando una gota. El segundo término es la constante B por el area bajo la gota (o la burbuja, en cuyo caso es positiva) y por lo tanto es proporcional a el ancho Δ y a la raíz del parámetro de bifurcación $\tilde{\epsilon}$ mas un término proporcional al largo del sistema. También hay que tomar en cuenta el area que queda bajo la curva y es negativa. El tercer término es solo proporcional al largo y al parámetro de bifurcación, de la burbuja al cuadrado:

$$\langle 1|R[U] \rangle = AL + 2B\sqrt{\tilde{\epsilon}}\Delta - B\sqrt{\tilde{\epsilon}}L + CL\tilde{\epsilon} - C\Delta\tilde{\epsilon}, \quad (4.2.21)$$

Por lo tanto si juntamos ambos resultados tendremos, utilizando la solución burbuja:

$$d\dot{\Delta} = AL + 2B\sqrt{\tilde{\epsilon}}\Delta - B\sqrt{\tilde{\epsilon}}L + CL\tilde{\epsilon} - C\Delta\tilde{\epsilon}, \quad (4.2.22)$$

Luego la situación de equilibrio para el ancho debe ser $\dot{\Delta} = 0$. Luego se obtiene la condición para el ancho de las soluciones tipo partícula:

$$\Delta_{eq} = -\frac{(A - B\sqrt{\tilde{\epsilon}} + C\tilde{\epsilon})}{2B\sqrt{\tilde{\epsilon}} - C\tilde{\epsilon}}L. \quad (4.2.23)$$

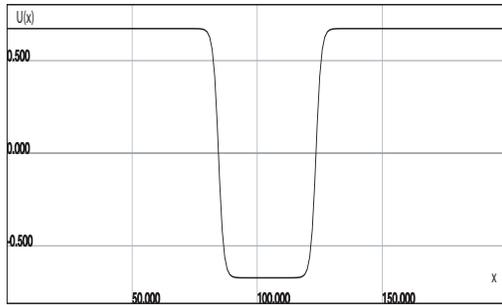
Por otro lado, se puede sacar un resultado análogo si se calcula la ecuación para el área no conservada de la gota o la burbuja, partiendo desde (4.2.1). Este resultado nos indica que existe un ancho de equilibrio para las estructuras (o un área de equilibrio), es decir, si uno genera un baño de ellas, solo una con tamaño Δ_{eq} sobrevivirá debido a la dinámica del sistema. Además, debido a la forma de la ecuación (4.2.22), nos dice que Δ_{eq} es un estado de equilibrio estable, o sea, un atractor. Sin embargo, como su talla es proporcional al largo del sistema, uno concluye que las estructuras de este tipo existen como un efecto del tamaño finito de este, es decir, cuando $L \rightarrow \infty$ no deberíamos tener burbujas o gotas. Este dramático efecto se debe a que la cinética de adsorción y desorción rompe una de las simetrías del sistema de C.H, que consiste en la conservación del área. Debido a esto uno espera que las cantidades asociadas al área de la burbuja sufran comportamientos extraños. En este caso esto se refleja en la dependencia del ancho Δ con el largo del sistema. De esta manera hemos chequeado numéricamente que el ancho depende del tamaño de la caja, simulando para diversos largos. La estructura desaparece para cajas lo suficientemente grandes.

Uno puede hacer predicciones numéricas para las figuras con desorción lineal y cuadrática con los valores dados en la sección anterior. De forma evidente el resultado es mejor para desorción lineal. Aun así para desorción no lineal no logra formarse la estructura de baja cobertura, o alta adsorción localizada.

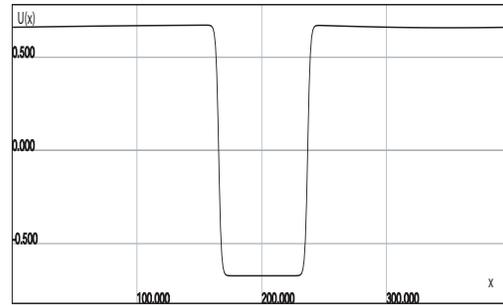
Si consideramos el caso $n = 1$, utilizando para ello los coeficientes definidos en (4.1.4), uno encuentra que el ancho de la burbuja (gota) está dado por:

$$\Delta_{eq} = \frac{L}{2} \left(1 \pm \frac{u_o}{\sqrt{\tilde{\epsilon}}} \right), \quad (4.2.24)$$

Por otro lado debemos recordar que u_o es positivo para la gota y negativo para la burbuja. Este último resultado nos dice que el ancho de equilibrio no depende de el valor de Ω . Sin embargo numéricamente se puede comprobar cual es el orden óptimo que debe tener Ω , para que nuestra aproximación tenga sentido. A continuación vemos gráficos de ambas ecuaciones (4.2.1) y (4.1.2), para el caso de desorción lineal ($n = 1$). Vemos en todos los casos soluciones numéricas para distintos tamaños del sistema y además para distintos valores de Ω , fluctuando entre 0 y 10^{-3} . La figura 4.6 muestra dos soluciones estacionarias de la ecuación (4.2.1) en el caso en que $C = 0$, es decir, cuando la desorción es lineal: La figura 4.8 nos muestra soluciones numéricas de la ecuación completa. Podemos notar en 4.10(a) que el caso en que $\Omega \sim 10^{-4}$ uno tiene el comportamiento tipo burbuja. Es importante señalar que cualitativamente el comportamiento de la ecuación total para el sistema es muy bien simulado por el sistema CH- Perturbado. La figura 4.6(b), nos muestra un comportamiento muy parecido al presentado por las soluciones burbujas de la ecuación completa. Como ya se dijo, cuando $\Omega \sim 10^{-4}$ vemos un comportamiento

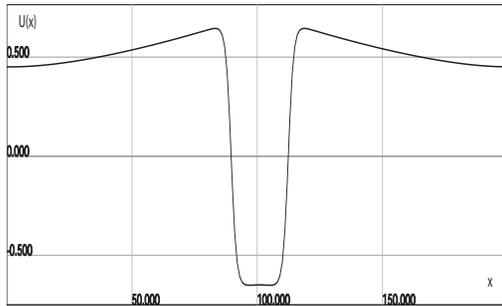


(a) Solucion de (4.2.1) con $\Omega = 0$; $\tilde{\epsilon} = -0,45$; $u_o = 0,4$. En este caso $L = 200$.

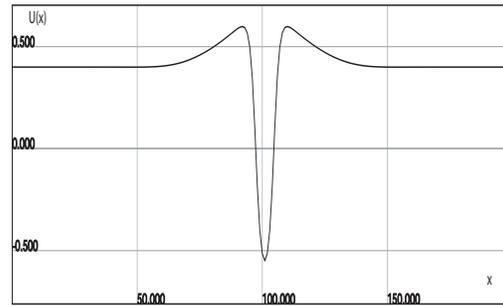


(b) Solucion de (4.2.1) con $\Omega = 0$; $\tilde{\epsilon} = -0,45$; $u_o = 0,4$. En este caso $L = 400$.

Fig. 4.5: Soluciones numéricas de Canh-Hilliard Perturbado. $L = 200$ y $L = 400$.

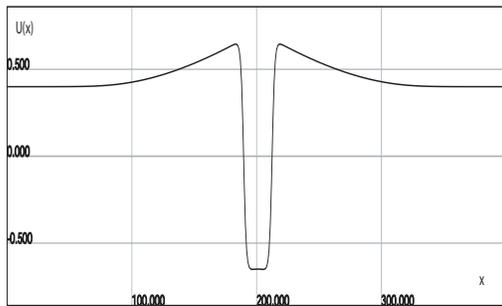


(a) Solucion de (4.2.1) con $\Omega = 0,0003$; $\tilde{\epsilon} = -0,45$; $u_o = 0,4$; $L = 200$.

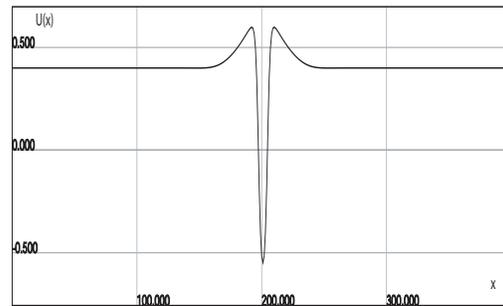


(b) Solucion de (4.2.1) con $\Omega = 0,003$; $\tilde{\epsilon} = -0,45$; $u_o = 0,4$; $L = 200$.

Fig. 4.6: Soluciones numéricas de Canh-Hilliard Perturbado. $L = 200$



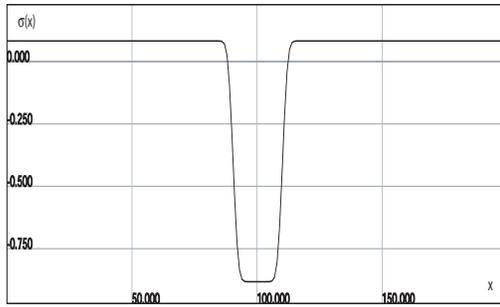
(a) Solucion de (4.2.1) con $\Omega = 0,0003$; $\tilde{\epsilon} = -0,45$; $u_o = 0,4$; $L = 400$.



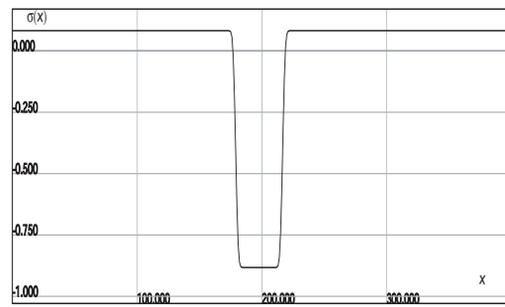
(b) Solucion de (4.2.1) con $\Omega = 0,003$; $\tilde{\epsilon} = -0,45$; $u_o = 0,4$; $L = 400$.

Fig. 4.7: Soluciones numéricas de Canh-Hilliard Perturbado. $L = 400$

muy similar a las burbujas de tipo C.H, y es en este rango donde debe valer nuestra aproximación. Debemos recalcar que nos interesa ver que el comportamiento cualitativo entre ambos sistemas es el mismo, dado que no tienen sentido que los valores que toma la variable u en las figuras anteriores se escapen del rango físicamente aceptable para la cobertura.

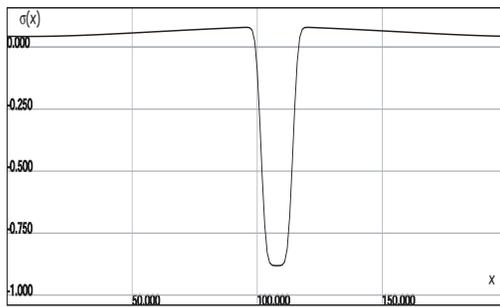


(a) Solucion de (4.1.2) con $\Omega = 0; \mu = 0,12; c_o = 0,9; L = 200; \sigma_{min} = -0,882358; \sigma_{max} = 0,082358$.

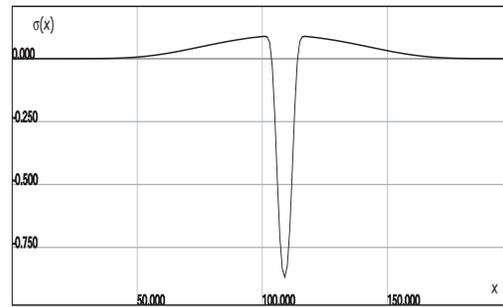


(b) Solucion de (4.1.2) con $\Omega = 0; \mu = 0,12; c_o = 0,9; L = 400; \sigma_{min} = -0,882358; \sigma_{max} = 0,082358$.

Fig. 4.8: Soluciones numéricas de la ecuación completa (4.1.2) con $n = 1$. $L = 200$ y $L = 400$.

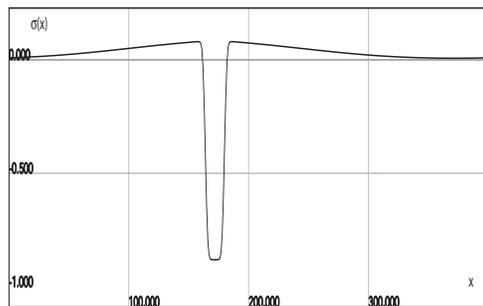


(a) Solucion de (4.1.2) con $\Omega = 0,0005; \mu = 0,12; c_o = 0,9; L = 200; \sigma_{min} = -0,881; \sigma_{max} = 0,079$.

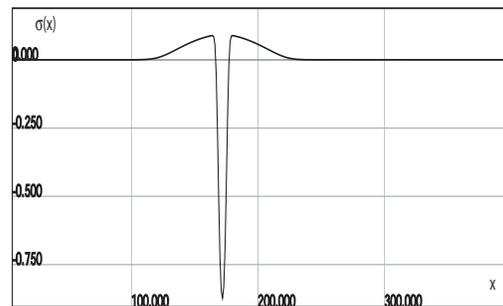


(b) Solucion de (4.1.2) con $\Omega = 0,005; \mu = 0,1; c_o = 0,9; L = 200; \sigma_{min} = -0,867; \sigma_{max} = 0,088$.

Fig. 4.9: Soluciones numéricas de la ecuación completa (4.1.2) con $n = 1$. $L = 200$.



(a) Solucion de (4.1.2) con $\Omega = 0,0005; \mu = 0,12; c_o = 0,9; L = 400; \sigma_{min} = -0,8807; \sigma_{max} = 0,0799$.



(b) Solucion de (4.1.2) con $\Omega = 0,005; \mu = 0,1; c_o = 0,9; L = 400; \sigma_{min} = -0,871; \sigma_{max} = 0,088$.

Fig. 4.10: Soluciones numéricas de la ecuación completa (4.1.2) con $n = 1; L = 400$

Si reemplazamos para los valores de la simulación de la ecuación completa, es decir, $\Omega = 0,005; \mu = 0,1; c_o = 0,1; \Gamma = 1$, esto nos da un ancho escalado de $\Delta_{eq} = 0,1085L'$,

donde $L' = \frac{L}{\sqrt{\theta}}$ corresponde al largo del sistema escalado. Para $L = 400$ puntos esto nos da: $\Delta_{eq} = 7,51$; que coincide muy bien con la representación numérica de la ecuación completa (4.1.2). En el caso de reemplazar para los parámetros de las figuras asociadas a (4.2.1), la aproximación es buena para la figura 4.6(a), dándonos un ancho de equilibrio de $\Delta_{eq} = 40,37$, calculado con 200 puntos. Cabe recordar que el modelo de C.H Perturbado que utilizamos tiene validez para bajas deposiciones. Además altos valores de Ω no exhiben soluciones tipo burbuja para algún valor de μ , que debe decrecer lo suficiente incluso para producir una inestabilidad en el caso de formarse patrones. De esta forma en dos órdenes de magnitud de las tasa de deposición un sistema perturbado describe bastante bien la ecuación completa para el comportamiento del sistema en el régimen de soluciones tipo burbuja. Cabe notar que las soluciones analíticas de un sistema de este tipo no son posibles de encontrar, salvo por métodos perturbativos. Por otro lado, como el caso $n = 1$ posee un potencial de Lyapunov, estas estructuras tipo burbuja son estacionaria y mínimos globales de este sistema. Esto quiere decir que estas estructuras localizadas que existen en cierto orden del valor Ω (10^{-3}) corresponden a homoclinas del sistema. De manera natural, el orden menor para Ω (10^{-4}), nos entrega estructuras que dependen del largo del sistema y no deberían existir en el límite de sistema infinito.

4.3. Interacción de la Soluciones tipo Burbuja

Numéricamente uno puede verificar que el baño de burbujas tiene una interacción repulsiva para sus componetes. Esto nos dice que un grupo de burbujas tratará de alejarse mutuamente. En particular se puede chequear con dos de ellas ubicadas a una distancia inicial dada y ver la evolución en el tiempo. Las figuras 5.8 muestran la evolución temporal de un par de Vacantones tipo burbuja que se repelen ($t_1 < t_2 < t_3 < t_4 < t_5 < t_6$): las

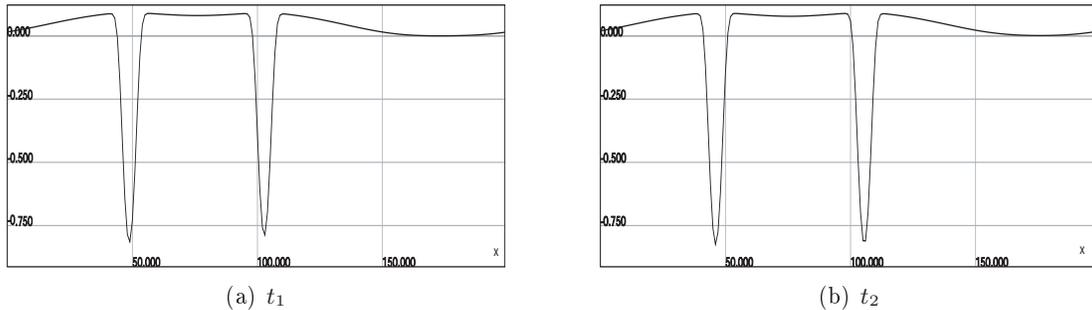
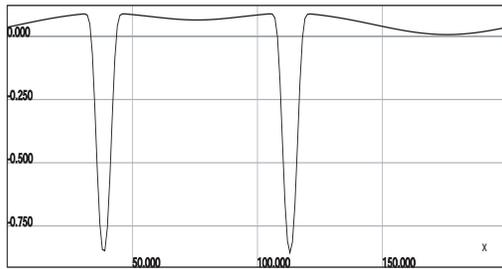
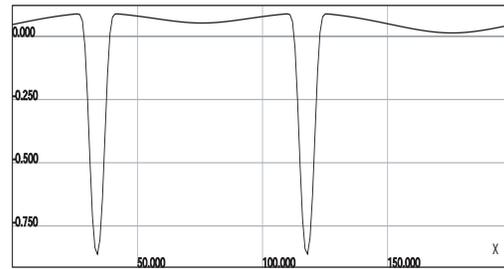


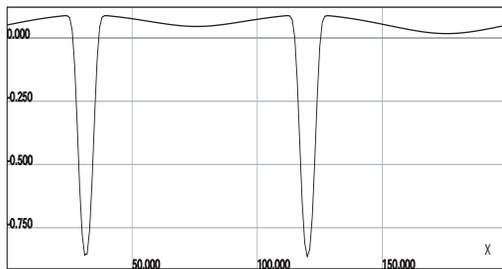
figura anteriores han sido hechas para el caso $n = 1$ en el siguiente rango de parámetros: $c_o = 0,9$; $\alpha_o = 0,0045$; $\beta_o = 0,0005$; $\Omega = 0,005$; $\Gamma = 1$; $\mu = 0,1$. Además el valor máximo y mínimo para la variable $\sigma = c - c_o$ corresponden a: $\sigma_{min} = -0,8655$; $\sigma_{max} = 0,088$.



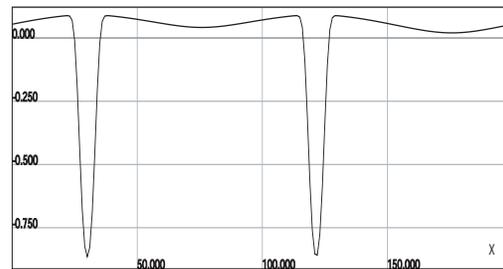
(c) t_3



(d) t_4



(e) t_5



(f) t_6

Fig. 4.11: Simulación numérica de la interacción entre vacancias de tipo burbuja

Capítulo 5

MODELO CON DESORCIÓN NO LINEAL

En este capítulo estudiaremos en detalle las propiedades y las estructuras presentes en el modelo con desorción cuadrática. Mostraremos que el escenario de bifurcación presentado en el modelo anterior se modifica dentro de cierto rango de parámetros, dando lugar a un tipo de Nano estructuras localizadas que no están presentes en el modelo con desorción lineal (en el régimen débilmente no lineal). En este caso, nuestro análisis puede realizarse por medio de la técnica de ecuaciones de Amplitud. También veremos que gran parte de las estructuras presentes en el régimen altamente no lineal del modelo con $n = 1$ pueden encontrarse en este modelo.

5.1. Análisis de Estabilidad lineal

Consideremos esta vez el modelo con $n = 2$ en la ecuación (3.2.1); es decir:

$$\partial_t c(\vec{r}, t) = \alpha_o [1 - c(\vec{r}, t)] - \beta_o c(\vec{r}, t)^2 + M \nabla^2 \left[\epsilon_s - \epsilon_o c(\vec{r}, t) + K_B T \ln \left[\frac{c(\vec{r}, t)}{1 - c(\vec{r}, t)} \right] - \xi_o^2 \nabla^2 c(\vec{r}, t) \right], \quad (5.1.1)$$

donde $\alpha_o = k_a p_s$ y $\beta_o = k_d$. Ya hemos explicitado en el *Capítulo 2* los tipos de procesos que pueden ser descritos por este modelo y además hemos justificado su elección.

Esta ecuación, como ya se dijo, presenta dos soluciones estacionarias homogéneas, pero solo una de ellas con sentido físico:

$$c_o = \frac{\alpha_o}{2\beta_o} \left(\sqrt{1 + \frac{4\beta_o}{\alpha_o}} - 1 \right), \quad (5.1.2)$$

Perturbamos esta solución de la siguiente forma: $c = c_o + \sigma$, y obtenemos una ecuación para el parámetro de orden σ con $\sigma \ll 1$:

$$\partial_t \sigma(\vec{r}, t) = -\alpha \sigma - \beta_o \sigma^2 + \Gamma \nabla^2 \left[-\sigma(\vec{r}, t) + \mu \ln \left(\frac{c_o + \sigma(\vec{r}, t)}{1 - c_o - \sigma(\vec{r}, t)} \right) - \nabla^2 \sigma(\vec{r}, t) \right], \quad (5.1.3)$$

Vemos que la parte que representa los fenómenos de transporte permanece inalterada con respecto al otro modelo ($n=1$) y por lo tanto las constantes μ y Γ valen lo mismo que en

ese caso. Por simplicidad, redefiniremos la adsorción original del problema por medio de:

$$\alpha = \alpha_o \sqrt{1 + \frac{4\beta_o}{\alpha_o}}, \quad (5.1.4)$$

Será también muy útil definir el cociente $r = \alpha_o / \beta_o$. La ecuación 5.1.3 presenta la gran mayoría de los comportamientos de las secciones anteriores. Si escribimos la perturbación en modos de Fourier de la forma:

$$\sigma = \sigma_o e^{\lambda(k)t + ikx}, \quad (5.1.5)$$

y luego reemplazamos en la ecuación linealizada de (5.1.3) obtenemos la relación de estabilidad:

$$\lambda(k) = -\alpha - \epsilon \Gamma k^2 - \Gamma k^4, \quad (5.1.6)$$

que es exactamente igual a la del modelo con desorción lineal con la única diferencia de que Ω es reemplazado por el nuevo valor α . Por lo tanto, el análisis es análogo al anterior y nuevamente para cierto valor del parámetro variable que es μ el estado estacionario homogéneo se volverá inestable dando lugar a la formación de una solución periódica extendida (patrón). Esto quiere decir que los resultados de las secciones 221 y 222 se repiten exactamente aquí, en el sentido de los tipos de patrones formados. Como el parámetro ϵ tiene el mismo valor que antes, la curva de estabilidad marginal, y el punto en el plano (T, k) donde ocurre la bifurcación tendrán la misma forma cambiando Ω por α . Además el escenario planteado por la figura 3.2 es exactamente el mismo como se deduce en [23] en el caso en que varía la presión (y por consiguiente la adsorción) y el proceso es isothermal. Entonces:

$$T = 4T_c c_o (1 - c_o) \left[1 - k^2 - \frac{\alpha}{k^2 \Gamma} \right], \quad (5.1.7)$$

$$k_p = \sqrt[4]{\frac{\alpha}{\Gamma}}; \quad T_p = 4T_c (1 - |\epsilon_p|) c_o (1 - c_o), \quad (5.1.8)$$

$$|\epsilon_p| = \frac{T_p}{4T_c} = 2\sqrt{\frac{\alpha}{\Gamma}}, \quad (5.1.9)$$

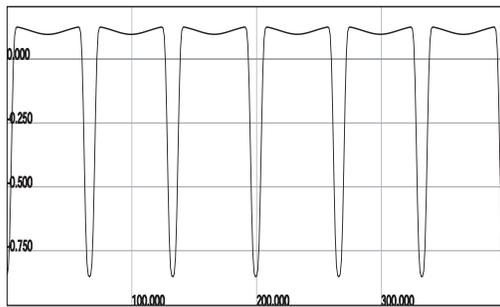
Aquí nuevamente consideraremos que la difusión es constante y el parámetro de bifurcación estará relacionado a la temperatura, que es el único parámetro variable de nuestro sistema.

Al igual que en caso anterior ($n = 1$), cuando la inestabilidad se ha desarrollado $\lambda = 0$ define la región cercana a la inestabilidad (Curva Marginal) en el plano (T, k) . Cuando la Temperatura decrece bajo el valor crítico, perturbaciones moduladas de número de onda definido dentro de un rango comienzan a crecer generando una solución periódica extendida. Al igual que antes, uno nota la presencia de un valor de corte, digamos k_- , en la relación de dispersión que se debe a la presencia de α que a su vez proviene de considerar los procesos de reacción. Por lo tanto, al contrario de la descomposición spinodal habitual [35] que posee, por ejemplo, la ecuación de Cahn-Hilliard, los modos mas *suaves* son en

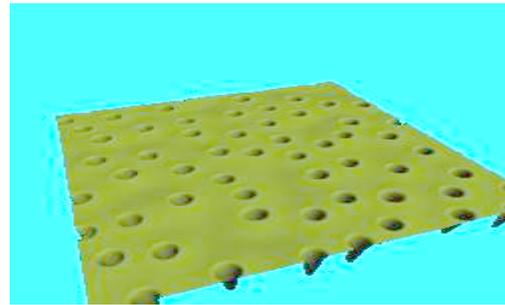
este caso dampados [36] dando como resultado que la competencia entre los procesos de adsorción y desorción actúan *enfriando* la separación de fase y previniendo la total separación del sistema en dominios (Coarsening). Este proceso es mucho mas lento que la descomposición espinodal habitual y ese es el sentido de decir que la separación de los dominios *se enfría*.

5.2. Régimen Altamente No lineal

Partiremos analizando el régimen no lineal, que nuevamente estará dado para altas y bajas concentraciones homogéneas c_o . Simulaciones numéricas de la ecuación 5.1.3 nos entregan patrones altamente no lineales cuando la inestabilidad se produce: La figura



(a) Patrón en el régimen no lineal 1D



(b) Patrón en el régimen no lineal 2D

Fig. 5.1: Patrones altamente no lineales en el modelo cuadrático

5.1(a) nos muestra un patrón en el régimen altamente no lineal para los siguientes valores de los parámetros: $\mu = 0,1$; $\alpha = 0,005$; $\alpha_o = 0,00379$; $\beta_o = 0,0007$; $c_o = 0,8626$. el valor de la amplitud del patrón en el gráfico es de $\sigma = -0,85116$.

Como lo notamos en el capítulo anterior, ambos modelos presentan las estructuras tipo burbuja, por lo tanto en este capítulo solo nos limitaremos a estudiar las estructuras en la región de Pinning.

Nuevamente uno espera que en una zona del espacio de parámetros la coexistencia entre los patrones de gran amplitud y el estado homogéneo genere una región en la que se produzcan estructuras localizadas de distintas oscilaciones, donde la menor estructura será la que tenga una sola oscilación. A estas estructuras les hemos llamado Vacantón y Adsorión, dependiendo si la cobertura de equilibrio es alta o baja, respectivamente. La figura nos muestra un Vacanton cuando tenemos c_o lo suficientemente alto: al igual que antes, la explicación de estas figuras por medio de ecuaciones de amplitud no es posible ya que un Ansatz como el del Capítulo 2 para la zona cercana al punto de bifurcación no es válido, dado a que claramente las oscilaciones del quiebre de la homogeneidad distan de poder ser modeladas por sinusoides. Nuevamente la explicación tiene el fundamento geométrico dado en [20].

La figura 5.3 corresponde a un gráfico numérico de la amplitud de los patrones en función

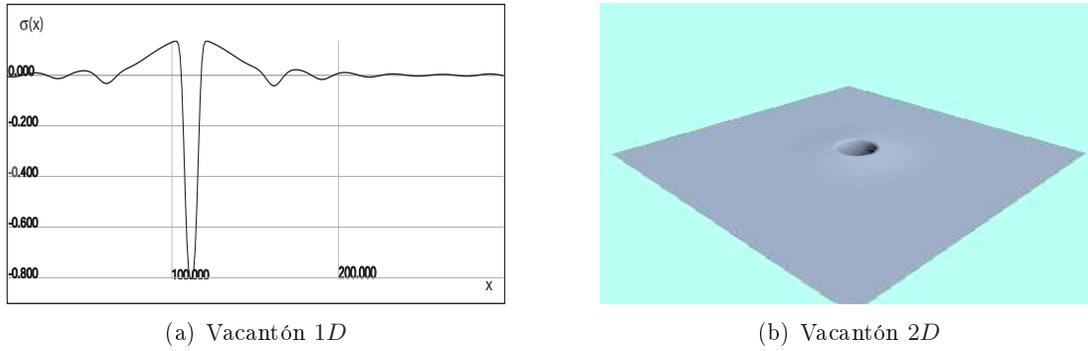


Fig. 5.2: Estructura Localizada en la región de Pinning. Vacantón

del parámetro μ . Aquí se aprecia claramente que las estructuras localizadas se forman en una región de Histéresis o coexistencia entre los estados homogéneo y patrón. Los valores de los parámetros en la figura son: $c_o = 0,86264$; $\alpha = 0,005$; $\alpha_o = 0,00379$; $\beta_o = 0,0007$; $\Gamma = 1$.

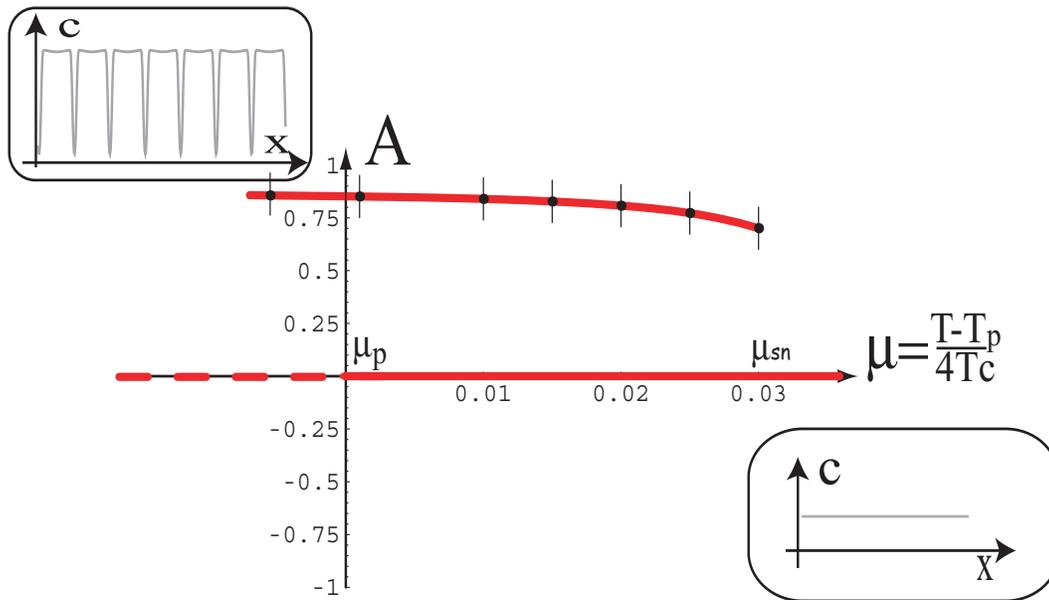


Fig. 5.3: Diagrama de Bifurcación en el régimen altamente no lineal

Como hemos podido notar de (3.6) a medida que uno se aleja de la cobertura crítica (en ambas direcciones de la recta), los coeficientes de la expansión se vuelven cada vez mas importantes. En la siguiente sección veremos que en torno a la cobertura que hemos denominado crítica ($c_c = 1/2$), donde el régimen es débilmente no lineal, la bifurcación dependerá bastante de la región de parámetros en la que uno se mueva, encontrando dos tipos de diagramas de bifurcación (y por lo tanto dos tipos de comportamientos distintos).

No es necesario hacer énfasis en que las escalas de estos patrones también son del orden de las décimas de nanómetros, pudiendose evaluar los parámetros para valores físicos conocidos por métodos experimentales y numéricos .

5.3. Patrones Extendidos y Localizados en el régimen Débilmente no lineal

Cuando estamos muy cerca del recubrimiento crítico c_c (para valores cercanos a 0,5), los análisis pueden efectuarse Analíticamente a través de ecuaciones de Amplitud. Veremos que el esquema representado en la figura 5.3 continua siendo válido, es decir, podremos tener coexistencia encontrando Patrones localizados de escala nanométrica, con oscilaciones débiles. Claramente el término cuadrático debe jugar algún papel importante en la dinámica de la monocapa. Por otro lado, la presencia de las nuevas estructuras esta limitada a una zona bastante pequeña del espacio de parámetros y por lo tanto obtener ecuaciones de amplitud por el método de *multiescaling* puede dejar afuera términos que juegan un papel relevante. Debido a lo anterior, calcularemos una ecuación de amplitud usando las técnicas de *Formas Normales* para este tipo de sistemas [18].

Tomamos entonces la ecuación 5.1.3, pero la expandimos hasta el orden quinto tendremos:

$$\partial_t \sigma(\vec{r}, t) = -\alpha \sigma(\vec{r}, t) - \beta \sigma(\vec{r}, t)^2 + \Gamma \nabla^2 [\epsilon \sigma(\vec{r}, t) + \omega \sigma(\vec{r}, t)^2 + \theta \sigma(\vec{r}, t)^3 + \gamma \sigma(\vec{r}, t)^4 + \delta \sigma(\vec{r}, t)^5 \dots - \nabla^2 \sigma(\vec{r}, t)], \quad (5.3.1)$$

Podemos escribir esta ecuación en torno a la bifurcación, es decir en torno al parámetro: $\epsilon = -(|\epsilon_p| + \nu)$, $\nu > 0$, $\nu \ll 1$, y además separarla en una parte lineal y otra no lineal:

$$\partial_t \sigma = \mathcal{L}[\sigma] + NL[\sigma], \quad (5.3.2)$$

Claramente la parte lineal corresponde al operador (1D):

$$\mathcal{L} = -\alpha + \epsilon \Gamma \partial_{xx} - \Gamma \partial_{xxxx}, \quad (5.3.3)$$

La parte no lineal $NL[\sigma]$ corresponde al resto de la ecuación con el logaritmo expandido en potencias. Encontraremos ahora la ecuación de amplitud (Forma Normal) de esta ecuación. Consideramos nuevamente que podemos escribir un Ansatz:

$$\sigma(x, t) = A(\tau, y) e^{ik_p x} + c.c + \dots + W, \quad (5.3.4)$$

donde tomaremos el escalamiento tal cual se tomó en (3.2.13). La función W representa en este caso el cambio de variables no lineal. Escribiremos, para ser mas sugerentes:

$$\sigma(x, t) = \sigma^{[1]} + \sigma^{[2]} + \sigma^{[3]} + \dots \quad (5.3.5)$$

donde cada potencia de σ indica el orden de la potencia de la Amplitud A compleja en el cambio de variable. O sea que tenemos;

$$\sigma^{[1]} = A(\tau, y) e^{ik_p x + c.c}; \quad \sigma^{[2]} = a_1 A^2 e^{2ik_p x} + \overline{a_1} \overline{A}^2 e^{-2ik_p x} + a_2 |A|^2; \dots \quad etc. \quad (5.3.6)$$

La parte lineal de la ecuación (5.3.1) nos da el resultado que ya habíamos obtenido para desorción lineal, al reemplazar el Ansatz (5.3.4) en la ecuación:

$$\nu \partial_\tau A = k_p^2 \nu \Gamma A + 4\nu \Gamma \partial_{yy} A, \quad (5.3.7)$$

Por supuesto, esta ecuación esta dada por los términos proporcionales a $e^{ik_p x}$, que llamaremos *Términos Resonantes*, ya que no tienen solución para el operador $\mathcal{L}u = Ae^{ikx}$, debido a que están en la imagen de \mathcal{L} . Al hacer el cambio de variable no lineal vendrán del cálculo términos proporcionales a otras potencias en la exponencial compleja de la forma $e^{imk_p x}$. Estos son los denominados *términos no resonantes*, que al ser considerados en la ecuación de amplitud permitirán explicar las estructuras localizadas que se observan [37], como veremos mas adelante. Notamos que al orden siguiente se tiene:

$$\partial_t \sigma^{[2]} = 0, \quad (5.3.8)$$

y por lo tanto, al reemplazar el cambio de variable al orden 2 de (5.3.6), tendremos, para las mismas potencias de A :

$$-\mathcal{L}\sigma^{[2]} = NL[\sigma^{[1]}]^{(2)}, \quad (5.3.9)$$

donde el paréntesis redondo en el lado derecho de la ecuación anterior nos indica que la parte no lineal debe ser tomada solo al orden cuadrático en σ . Esta ecuación nos permite encontrar los coeficientes a_1, \bar{a}_1, a_2 , que dependen de los parámetros físicos del sistema y tendrán en general valores reales. En estos cálculos las derivadas espaciales sobre A son de orden superior en ν y por lo tanto, como son cantidades pequeñas, no las consideraremos en el desarrollo del cálculo. Luego de una gran cantidad de cálculos directos, los valores de los coeficientes del segundo orden son:

$$\begin{aligned} a_1 = \bar{a}_1 &= \frac{-\beta_o - 4\Gamma\omega k_p^2}{\alpha + 4\epsilon\Gamma k_p^2 + 16k_p^4\Gamma}, \\ a_2 &= \frac{-2\beta_o}{\alpha}, \end{aligned} \quad (5.3.10)$$

De manera iterativa, uno va obteniendo los coeficientes del cambio de variables al orden siguientes con los coeficientes del orden anterior, es decir:

$$-\mathcal{L}\sigma^{[s]} = NL[\sigma^{[s-1]}]^{(s)}, \quad (5.3.11)$$

y uno va despreciando los términos que incluyen derivadas espaciales en A . de esta forma se obtiene una ecuación de amplitud que corresponde a la condicion de solvabilidad de reemplazar (5.3.4) en la ecuación:

$$\partial_t A = c_1 A + c_3 |A|^2 A + c_5 |A|^4 A + \mathcal{D}\partial_{xx} A + h.o.t., \quad (5.3.12)$$

donde *h.o.t* son aquellos términos resonantes de potencias mas altas, c_1 es el parámetro de bifurcación, que cuando es positivo el sistema exhibe formación de patrones. El parámetro c_3 controla el tipo de bifurcación. Esta será *Supercrítica o de segundo orden* si $c_3 < 0$ y *Subcrítica o de primer orden* si $c_3 > 0$. \mathcal{D} es la difusión efectiva para la amplitud A .

Si se cumple que $c_5 < 0$ y $c_3 \ll 1$ y además se usa el scaling $A \sim \sqrt[4]{c_1}$, $\partial_t \sim c_1$, $c_3 \sim \sqrt{c_1}$, $c_5 \sim \mathcal{D} \sim O(1)$, y $\partial_x \sim \sqrt{c_1}$, uno puede despreciar los términos de orden superior. En la figura 5.4 se muestra un gráfico de los coeficientes de la ecuación de amplitud como función de la cobertura de equilibrio c_0 . Las regiones oscuras corresponden a aquellas donde la bifurcación será subcrítica. Fuera de ellas la bifurcación es supercrítica y se observan patrones extendidos con las simetrías comentadas en el Capítulo 3. Los valores de los parámetros en 5.4 son: $\mu = 0,0092$; $\Gamma = 1$; $\beta = 0,16$. En aquella región

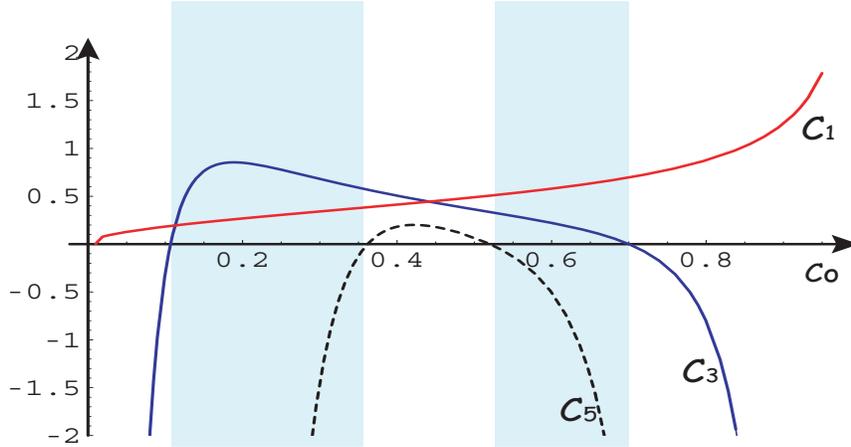


Fig. 5.4: Coeficientes de la ecuación de amplitud

de parámetros donde la bifurcación es Subcrítica (zonas oscuras del gráfico) la ecuación de amplitud (5.3.12) exhibe coexistencia entre el estado estacionario uniforme ($A=0$), y el estado patrón de la cobertura, ($A = \sqrt{|c_3 + \sqrt{c_3^2 - 4c_1c_5}|/2|c_5|}$). Sin embargo pese a la gráfica coexistencia entre ambos tipos de estructuras la ecuación de amplitud Resonante (5.3.12) no exhibe estructuras localizadas (Patrones localizados en nuestro caso). Esto se debe a que para explicar el fenómeno de *Locking o bloqueo* donde los frentes son estacionarios y se forman las estructuras localizadas, es necesario considerar las variables que han sido eliminadas por ser no resonantes o no adiabáticas. Estas escalas se acoplan debido a que las variaciones de la envolvente son del orden de la estructura espacial que se forma. Esta cojetura que se debe inicialmente a Pomeau, fue corroborado en [37] para el caso de un ejemplo particular, en $1D$.

Del cálculo uno obtiene una serie de términos No resonantes, de los cuales agregaremos los *dominantes* a la ecuación (5.3.12), que nos permitirán describir las estructuras localizadas. Consideremos la *ecuación de amplitud enmendada*:

$$\partial_t A = c_1 A + c_3 |A|^2 A + c_5 |A|^4 A + \mathcal{D} \partial_{xx} A + (m_1 |A|^2 A^2 + m_2 A^4) e^{ik_c x / \sqrt{c_1}}, \quad (5.3.13)$$

donde los coeficientes m_1 y m_2 , son complejos y dependen de los parámetros físicos del problema, tal cual los coeficientes resonantes. Las expresiones exactas de tales coeficientes serán reportadas en [38]

Estos términos no resonantes juegan el papel de un forzamiento espacial paramétrico, con oscilaciones muy rápidas. Agregarlos además permite recuperar ciertas invarianzas de la ecuación y la amplitud que se pierden al encontrar la ecuación para la envolvente ($x \rightarrow x + x_o, A \rightarrow Ae^{ik_c x_o}$). Por otro lado son los términos no resonantes los que contienen la escala pequeña de la solución periodica subyacente, que interactúa con la gran escala de la envolvente(A) y es dicha interacción la que produce el fenómeno de bloqueo[39].

La ecuación de amplitud Resonante tiene como solución un frente que une una solución espacial periódica con un estado homogéneo de cobertura y existe una zona donde ambos coexisten. En la figura 5.5 se grafica la bifurcación subcrítica que predice dicha coexistencia y que ha sido hecha para los parámetros donde se observan las estructuras.

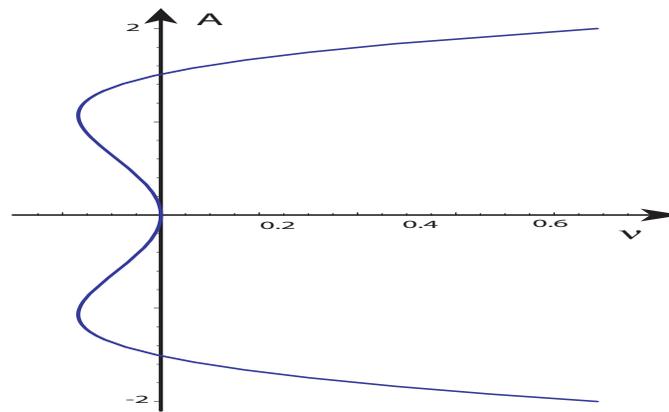


Fig. 5.5: Bifurcacion Subcrítica

Uno puede calcular la interacción de frentes partiendo del conocimiento de estas soluciones. Como la interacción de los frentes es de naturaleza oscilatoria (que alterna entre repulsiva y atractiva) se puede inferir la existencia de patrones localizados, que también tienen escala nanométrica. El fenómeno de locking se manifiesta en una región que contiene el punto de maxwell (donde el frente es estacionario) denominada región de Pinning.

La figura 5.6 nos presenta la simulación numérica de la ecuación 5.1.1 dentro del rango de parámetros predicho en los cálculos de los coeficientes de la ecuación de amplitud: $\mu = 0,0092; c_o = 0,5; \alpha_o = 0,008; \beta_o = 0,16, \Gamma = 1$. Además se tiene que $\sigma_{min} = -0 - 49916, \sigma_{max} = 0,370704, \sigma = c - c_o$. Aquí podemos ver la estructura mas pequeña que es posible formar. Esto se debe a que la región de parámetros donde pueden existir es pequeña. Por otro lado existen sistemas en los cuales una celda del patrón es inestable y solo una estructura de tamaño finito es capaz de nuclearse. También puede observarse que las estructuras de mas de una celda son inestables y solo existe la posibilidad de nuclear una estructura [20]. En la figura 5.7 podemos ver un patrón localizado de talla mayor y además una estructura simetrica a la anterior, en la que el estado de soporte

es la solución periódica. Llamamos a estas estructuras localizadas *Hoyos*. Por otro lado

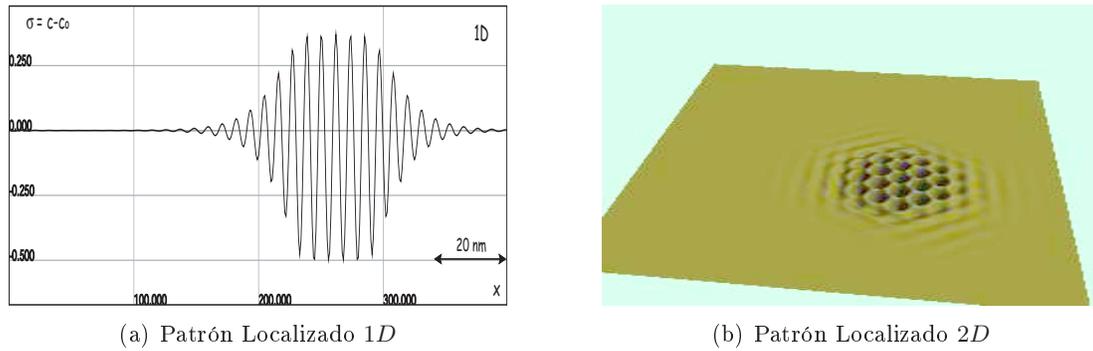


Fig. 5.6: Estructura Localizada en la region de Pinning.

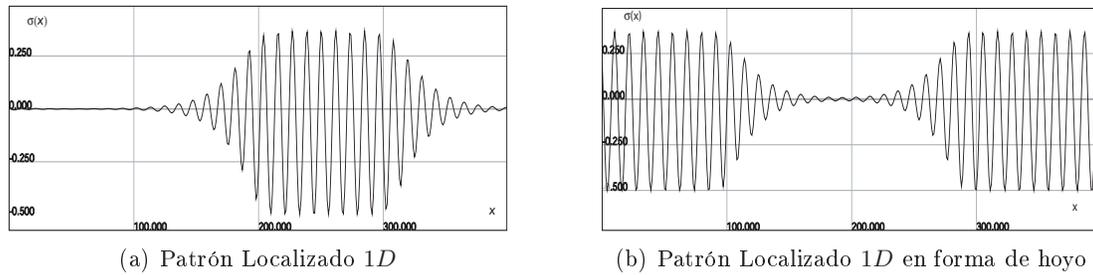


Fig. 5.7: Estructuras Localizadas en la region de Pinning.

en [23] se comenta que un modelo en el cual la desorción es cuadrática, la formación de dominios se ve *enfriada* en una zona donde en teoría no deberían existir patrones, es decir antes de que se produzca la inestabilidad espacial. Sin embargo es fácil entender dicho fenómeno desde la perspectiva de la interacción de frentes y la región de Pinning. Al encontrarse muy cerca de la zona de coexistencia estacionaria, o región de pinning, el frente deja de ser estacionario y comienza a propagarse. En las cercanías de esta región la dinámica es demasiado lenta y un estado comienza a dominar a otro dependiendo de cual es energéticamente mas favorable. De esta forma la formación de dominios proviene en [23] de un estado invadiendo a otro (el patrón invade el estado homogéneo o viceversa). Típicamente la invasión se realiza a través de la nucleación de celdas, o la desaparición de celdas, dependiendo de que estado invada a cual. En la siguiente figura se muestran diversas etapas de esta formación de islas (de vacancia en este caso) para el modelo (5.1.1): entonces hemos encontrado utilizado un mecanismo analítico para describir patrones localizados en la región de Pinning debido a la interacción de frentes, cuando estamos en un régimen debil no lineal, en las cercanías de $(0,3 \sim c \sim 0,7)$. a medida que la cobertura c_o se aleja de ese rango el comportamiento es muy no lineal y las E.L y ademas los patrones dejan de tener las simetrías que poseen los patrones y estructuras del régimen débil. En la siguiente figura 5.9 mostramos una estructura de este modelo en las cercanías entre los dos regímenes: Los valores de los parámetros corresponden a: $\mu = 0,183$; $c_o = 0,69$; $\Gamma = 1$; $\alpha = 0,006$; $\beta_o = 0,002$; $\alpha_o = 0,0032$.

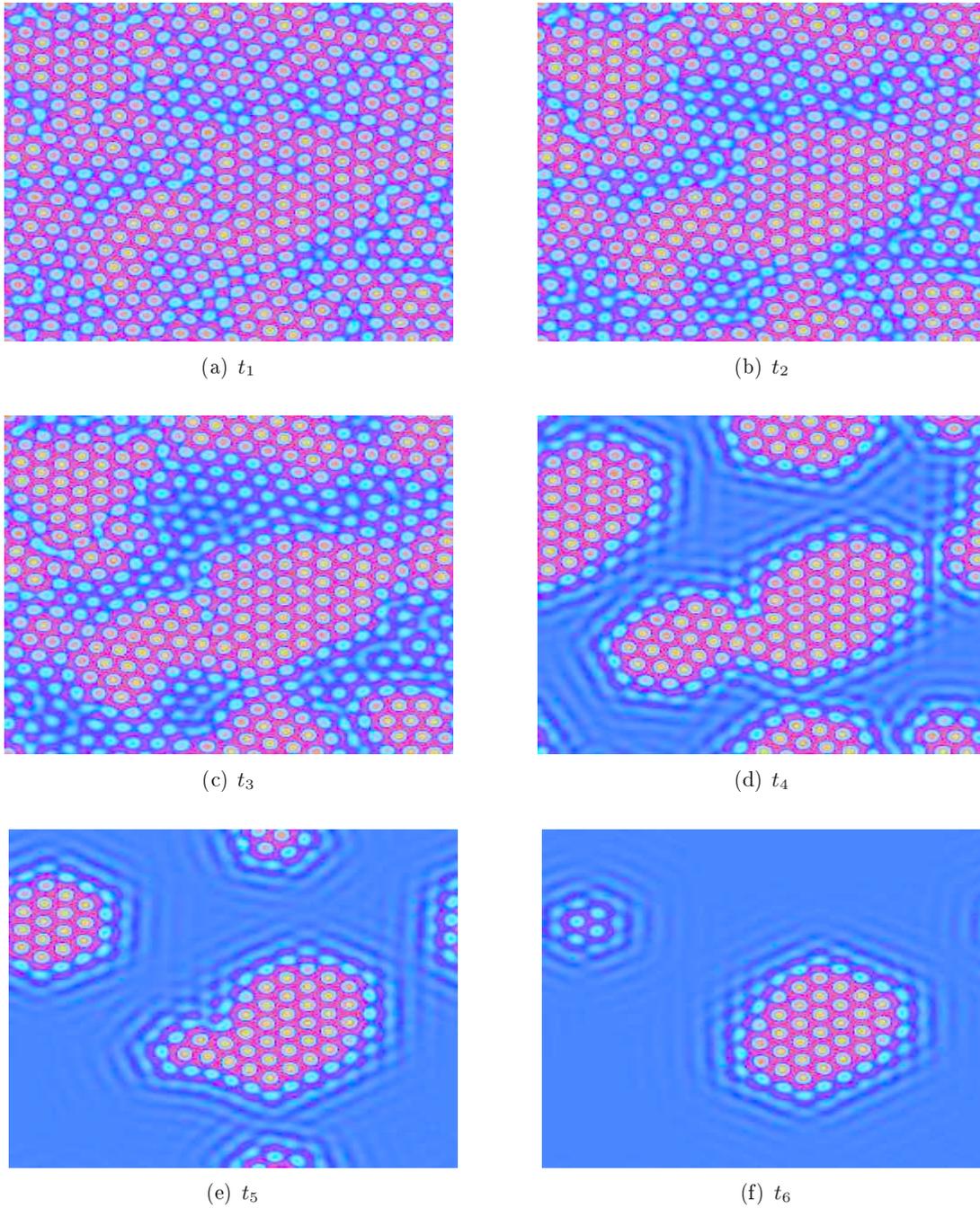


Fig. 5.8: Simulación numérica de la formación de islas de enfriamiento. $t_1 < t_2 < t_3 < t_4 < t_5 < t_6$.

5.4. Coexistencia de dos estados patrones

La ecuación (5.3.1) nos permitió tener una región donde los coeficientes eran tales que la bifurcación era subcrítica y la coexistencia entre estados periódicos y homogéneos era

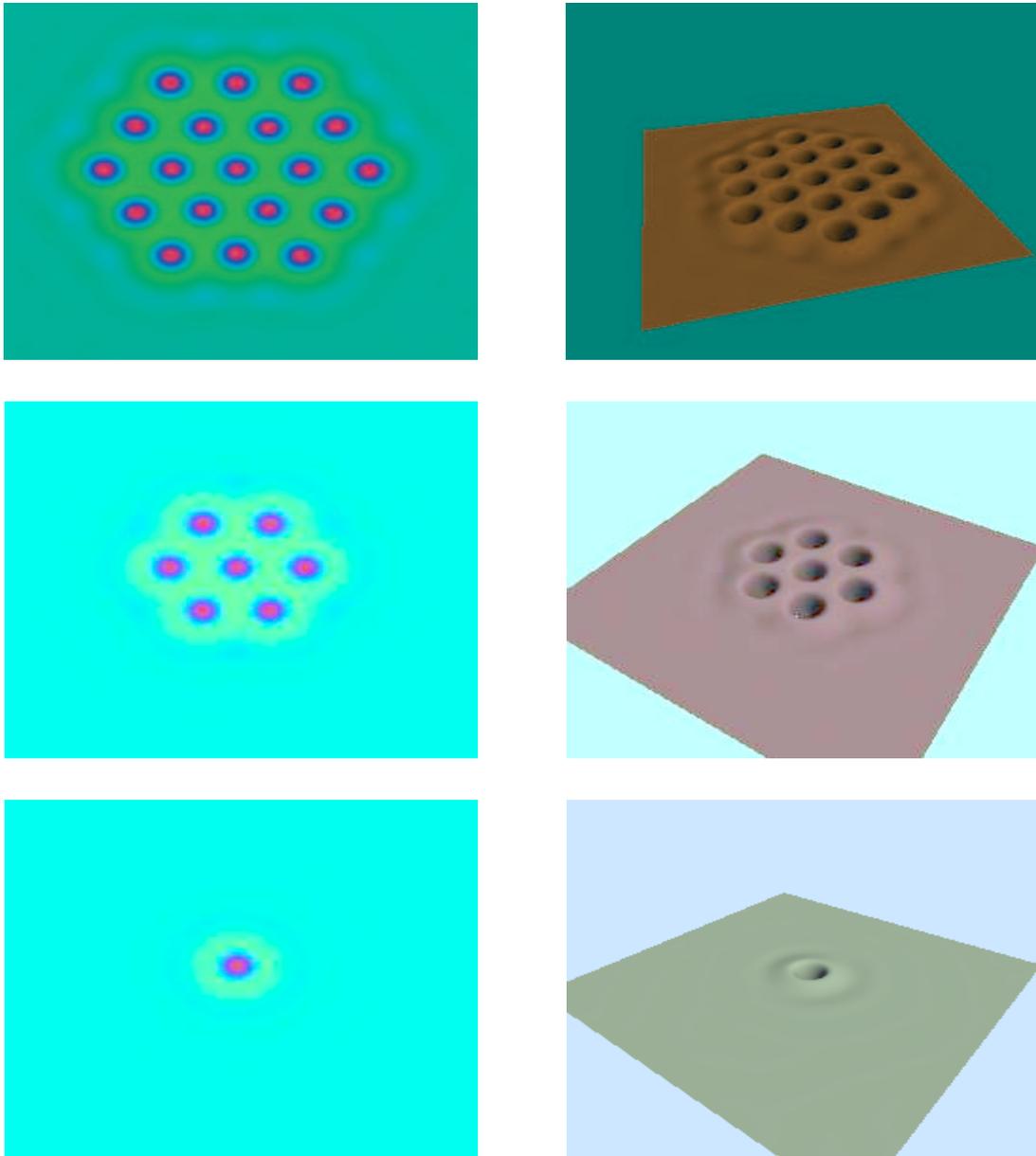


Fig. 5.9: Patrones Localizados en la interfase de ambos comportamientos

posible. Sin embargo es válida la pregunta de si es posible considerar mas términos en la ecuación (5.3.1) de manera tal de encontrar una región donde la bifurcación sea Super-Subcrítica, y sea por lo tanto posible tener coexistencia entre dos estados patrones. Una bifurcación de este tipo requiere de mover dos parámetros en el espacio de parámetros, lo que quiere decir que es de *codimensión* dos. Debido a lo anterior es muy difícil que este tipo de comportamiento se encuentre de forma natural.

La figura (5.10) nos muestra que la dinámica de la monocapa en cierta región de

parámetros es capaz de generar estructuras producto de la coexistencia de dos estados patrones. Uno puede entender estas estructuras localizadas como peacks Localizados [40] Los parámetros corresponden a tasas de adsorción muy bajas y altas tasas de desorción

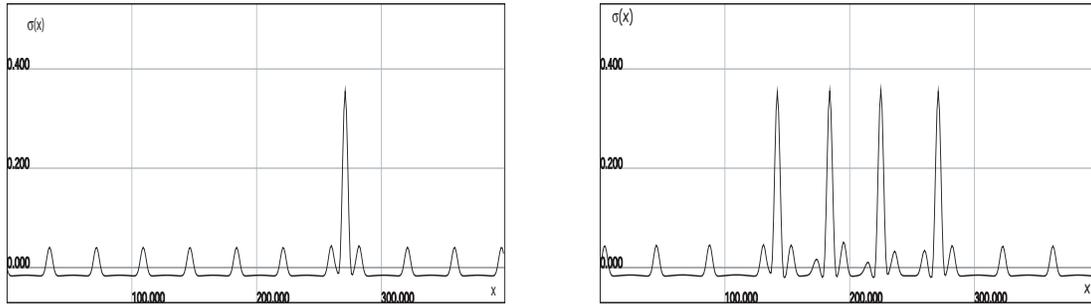


Fig. 5.10: Estructuras Localizadas tipo peacks.

: $\mu = 0,0126$; $c_o = 0,0208$; $\alpha = 0,008$; $\beta_o = 0,19$; $\alpha_o = 8,4 \times 10^{-5}$. Por otro lado el valor de la amplitud del patrón mas grande es $\sigma_A = 0,35$, mientras que el patrón menor tiene una amplitud muy baja: $\sigma_B = 0,04$.

debido a que la amplitud menor es muy baja es difícil observar en dos dimensiones este patrón como estado de base de un superpeacks, ya que en dos dimensiones los efectos de curvatura comienzan a ser importantes y en estos casos tienden a disminuir las amplitudes de los patrones que se observan en una dimensión.

La figura 5.11 nos muestra el diagrama de bifurcación numérico de las situación anterior. En $\mu_1 = 0,015$ se produce el nacimiento del patrón de mayor amplitud.

La figura 5.12 nos muestra la simulación de la misma región de parámetros anterior en $2D$. No es fácil apreciar que existen dos amplitudes coexistiendo. Una figura muestra la existencia de una zona de peacks localizados sobre una base de amplitudes mas pequeñas. Además no es muy claro que tipo de simetría espacial tienen estos patrones.

De esta manera hemos mostrado numérica y analíticamente (en los casos en que es posible) que una diversidad de estructuras nanométricas pueden formarse en modelos de reacción difusión que describen la dinámica de una monocapa en deposición. Nuestra intención ha sido describir algunos resultados experimentales y numéricos anteriores, aplicando valores realistas a nuestros modelos.

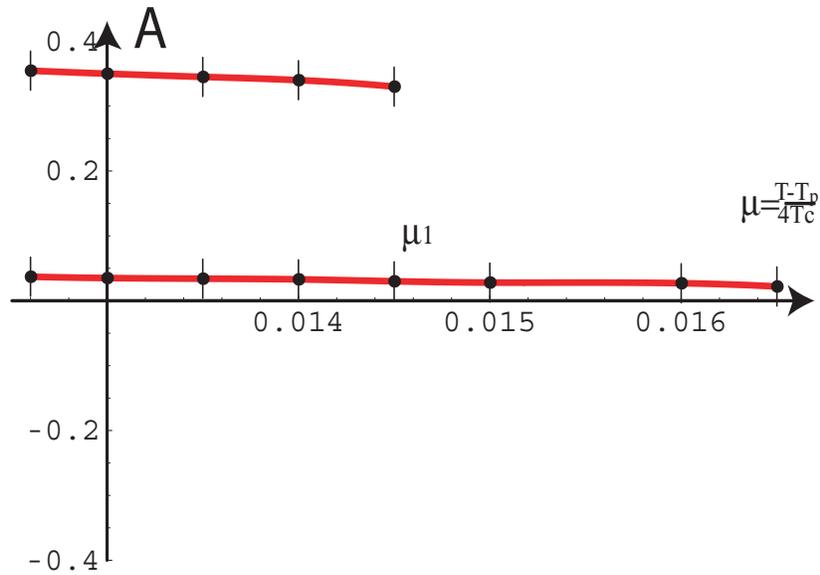


Fig. 5.11: Diagrama de Bifurcación para la coexistencia entre dos patrones

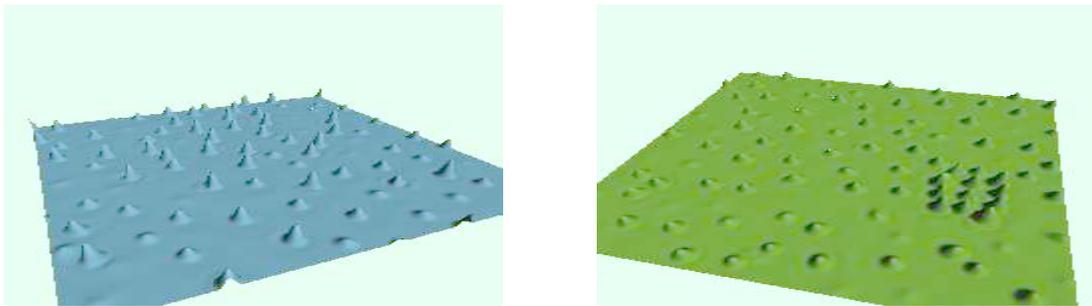


Fig. 5.12: Estructuras Localizadas tipo peacks en 2D.

Parte III

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Capítulo 6

CONCLUSIONES

6.1. Conclusiones

Con este trabajo de Tesis se ha contribuido a la comprensión y al estudio de estructuras localizadas de tamaño nanométrico, que aparecen en la deposición de una monocapa sobre un sustrato. Su estudio a través del análisis dinámico de una ecuación que denominamos de Reacción Difusión, nos ha entregado un amplio espectro de comportamientos. Durante el desarrollo de esta Tesis fueron presentados una serie de resultados que resumiremos de la siguiente manera:

- ◊ En el capítulo 2 se ha deducido, utilizando el formalismo adecuado, un modelo mesoscópico que involucra interacciones de largo y corto alcance, basado en una ecuación maestra que describe procesos de origen microscópico, como lo son la adsorción, la desorción y el transporte, tomando en cuenta que las transiciones de probabilidad se guían por el *Algoritmo de la Metrópolis*. Luego de ciertas aproximaciones se llegó a una ecuación para la variable que describe al sistema, que corresponde al recubrimiento.
- ◊ En el Capítulo 3, se presentó una visión conocida y general, para el caso de desorción lineal, de las estructuras en el régimen débilmente no lineal. Además, como primer resultado, se caracteriza de forma numérica la formación de soluciones periódicas extendidas altamente no lineales, que coexisten con un estado homogéneo en cierta región del espacio de parámetros y que en dicha zona exhibe una *Región de Pinning o bloqueo* que permite formar Estructuras Localizadas que denominamos Vacantón y Adsorcion (islas de vacancia), y que corresponden a una zona localizada del espacio donde la concentración atómica es baja (del orden de las decenas de átomos dependiendo de la especie en deposición) o alta respectivamente. La caracterización fue efectuada por medio del diagrama de Bifurcación que sugiere una bifurcación *Subcrítica* y muestra que las estructuras se forman en una región de coexistencia de soluciones. La explicación de la formación de dichas estructuras puede ser entendida en el ámbito de la geometría de un sistema dinámico en el espacio de Fases, para el caso unidimensional.
- ◊ En el Capítulo 4 hemos caracterizado analíticamente y numéricamente, en un límite que denominamos *Cahn-Hilliard perturbado*, un tipo de soluciones estacionarias que lla-

mamos *tipo burbuja* y que corresponden a vacancias o adsorciones de átomos, también localizadas. En el límite de bajas tasas de desorción para el modelo cuadrático y lineal, se ha deducido que estas estructuras son efectos del tamaño finito del sistema, encontrándose una expresión para el ancho de equilibrio de las estructuras, que es un además un equilibrio estable. Esto nos indica que en el límite de sistema infinito, estas estructuras no existen. Se estudió numéricamente su interacción como un baño de burbujas, concluyendo que es de tipo repulsiva.

- ◊ Finalmente, en el Capítulo 5 se estudió el comportamiento del sistema con desorción cuadrática, encontrándose también un diagrama numérico de bifurcación subcrítico para el régimen altamente no lineal, en el cual se aprecia que Estructuras localizadas se generan en un rango de coexistencia de un patrón y un estado homogéneo. Para el Régimen débilmente no lineal, se encontró también una Bifurcación de tipo subcrítica, para cierto rango de coeficientes, pero esta vez se ha logrado describir de forma analítica, deduciendo la forma normal del modelo en torno al nacimiento de la inestabilidad espacial. Esto nos demuestra nuevamente que estructuras localizadas, esta vez de oscilaciones débiles, se forman producto del fenómeno de bloqueo en la zona de coexistencia. Por otra parte esto nos permite entender la formación de *Frozen island* o regiones de formación de dominios por nucleación, en las regiones cercanas a los bordes de la región de Pinning, donde los frentes comienzan a propagarse dependiendo de cual es más favorable en el sentido energético. Por último, numéricamente hemos encontrado estructuras localizadas de tipo Peack, las cuales se forman debido a la coexistencia de dos soluciones patrón del sistema, debido a que existen luego de que se ha desarrollado la inestabilidad espacial de la solución homogénea.

En resumen, se ha caracterizado de forma numérica y analítica, en los casos en que es posible, una amplia variedad de estructuras presentes en la dinámica no lineal de una monocapa, utilizando los métodos de sistemas dinámicos y Ecuaciones diferenciales Parciales. Debemos tener en cuenta que muchas de estos comportamientos han sido verificados en trabajos experimentales anteriores, y tienen además un aval numérico en otros trabajos que consideran otros tipos de Dinámica.

6.2. *Prospectos Futuros*

El rango de validez de la descripción física que hemos hecho de la monocapa, nos sugieren los siguientes temas para desarrollar en el futuro:

- ◊ Luego de caracterizar la dinámica de una monocapa, es de interés poder estudiar que pasa cuando muchas de ellas pueden acoplarse durante el crecimiento, considerando que las estructuras formadas pueden servir como plantillas para estados ulteriores de la deposición. En este caso pueden agregarse efectos de elasticidad, lo que supone agregar un campo, tomando en cuenta un crecimiento no homogéneo de la película delgada.

-
- ◇ Considerar el modelo no local que involucra interacción de largo alcance, y tomar en cuenta la posible dependencia de la movilidad con la cobertura, de manera de abarcar mas tipos de procesos de deposición. Sería útil ver cuales son los cambios cualitativos y cuantitativos al esquema que presentamos en esta Tesis, por el simple hecho de incorporar estos efectos.
 - ◇ En general el modelo inicial que implica que el sistema relaja al equilibrio termodinamico con la fase gaseosa, no presenta estructuras localizadas. Estas deberían aparecer en la medida en que el sistema se mantenga fuera del equilibrio, ya sea por el tipo de proceso utilizado en la deposición o por la presencia de reacciones y mas especies depositandose en el sustrato. Por lo tanto es de interés futuro agregar a la parte cinética reacciones químicas entre las componentes de la película en crecimiento y considerar posibles transformaciones estructurales en el sustrato producto de la deposición.
 - ◇ Caracterizar de mejor manera las estructuras peacks, buscando regiones en las cuales los Ansatz usuales nos permitan deducir una forma normal que permita predecir analíticamente la coexistencia entre ambos estados patrones. Por otro lado es interesante analizar de mejor manera el comportamiento en dos dimensiones de estas estructuras y ver que simetrías tienen estos patrones.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] F. Abraham, G. White, *J. Appl. Phys* **41**, 1841, (1970)
- [2] F. Baumann, D. Chopp, T. Diaz de la Rubia, G. Gilmer, J. Greene, H. Huang, S. Kodambaka, P. O' Sullivan, I. Petrov: *Multiscale Modeling of Thin-Film deposition: Applications to Si Device Processing* Mater. Res. Soc. Bull, **26**, 182, (2000)
- [3] Z. Suo, W. Lu: *Forces that drive nanoscale self-assembly on solid surfaces* J. Nanoparticle Res, **2**, 333-344, (2000)
- [4] F. Léonard, M. Laradji, R. Desai: *Alloy decomposition and surface instabilities in thin films* Phys. Rev. B **54**, 4519 (1997)
- [5] F. Léonard, R. Desai: *Molecular beam epitaxy in the presence of phase separation* Phys. Rev. B **57**, 4805 (1998)
- [6] V. Gorodestkii, J. Lauterbach, H. Rotermund, J. H. Block, G. Ertl *Nature*, **370**, 276, (1994)
- [7] N. G. van Kampen: *Stochastic processes in physics and Chemistry*, North Holland (1981).
- [8] G. Nicolis, I. Prigogine: *Self-organization in non-equilibrium systems*, Wiley (1977).
- [9] F. Langouche, D. Roekaerts, E. Tirapegui, *Phys. Letters*, **Vol. 82A**, 309 (1981).
- [10] F. Langouche, D. Roekaerts y E. Tirapegui: *en Proceedings SOCHIFI (Sociedad Chilena de Física)* (1980).
- [11] M Hildebrand, A.S. Mikhailov, *Mesoscopic Modeling in the Kinetic Theory of Adsorbates*, *J. Phys. Chem*, **100** (1996), 19089–19101 .
- [12] M. E. Brachet, E. Tirapegui, *Phys. Lett.*, **Vol. A81**, 211 (1981).
- [13] F. Langouche, D. Roekaerts, E. Tirapegui: *Functional integration and semiclassical expansions*, Reidel (1982)).
- [14] A. Mikhailov, G. Ertl, *Pattern Formation by adsorbates with attractive lateral interactions* *Chem. Phys Lett*, **238**, 104-109, (1995).
- [15] A. J. Bray, *Theory of Phase-Ordering kinetics* *Adv in Phys*, **43**, 357-459, (1994).

-
- [16] G. Giacomin, J. L. Lebowitz, *Exact Macroscopic Description of Phase Segregation in model Alloys with Long Range Interactions* Phys. Rev. Lett, **76**, 1094-1098, (1996).
- [17] G. Giacomin, J. L. Lebowitz, *Phase segregation Dynamics in particle systems with Long Range interactions I: Macroscopic Limits* arXiv:comp-gas9705001 v1 29 Apr 1997
- [18] M. G. Cross, P. C. Hohenberg, *Pattern formation outside of Equilibrium*, Rev. Mod. Phys, **65**, 851–1112, (1993).
- [19] C. Riera, *Tesis*.
- [20] P. Coullet, C. Riera, C. Tresser, *Stable Static Localized Structures in One Dimension*. Phys. Rev. Letter, **84** (2000), 3069.
- [21] M. G. Clerc, C. Falcón, E. Tirapegui, *Additive Noise Induces Front Propagation*. Phys. Rev. Letter **94** (2005), 148302.
- [22] D. Walgraef, *Reaction-Diffusion approach to nanostructure formation during thin film deposition*. Philosophical Magazine **1** (2003), 3829–3846.
- [23] J. Verdasca, P. Borckmans, G. Dewel *Chemically frozen phase separation in an adsorbed layer*, Phys. Rev. E **52** (1995), 4616–4619.
- [24] D. Walgraef *Structures spatiales loin de l'équilibre*, Masson(1988).
- [25] D. Walgraef *Nanostructure initiation during the early stages of thin film growth* Physica E **15** (2001), 33-40.
- [26] B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, B. Roulet, *Élèments de physique statistique* Collection Enseignement des sciences(1989).
- [27] B. A. Huberman, *Striations in chemical reactions* J. Chem: Phys, **65**, (1976) 2013-2019.
- [28] M. Hildebrand, A. S. Mikhailov, G. Ertl *Traveling Nanoscale Structures in Reactive Adsorbates with Attractive Lateral Interactions* Phys. Rev. Lett, **81**, (1998) 2602-2606.
- [29] J. J. Christensen, K. Elder, H. C. Fogedby *Phase segregation dynamics of a Chemically reactive binary mixtures* Phys. Rev. E, **54**, (1996) 2212-2215.
- [30] K. Pohl, M. C. Barlet, J. Hrbek, R. Q. Hwang *Identifying the forces responsables for self-organization of nanostructures at crystal surfaces*, Nature **397** (1999), 238.
- [31] M. Argentina, M. G. Clerc, R. Rojas, E. Tirapegui, *Coarsening dynamics of the one-dimensional Cahn-Hilliard model*. Phys. Rev. E **71** (2005), 46210.
- [32] J. W. Cahn, J. E. Hilliard, *Free energy of a nonuniform system.III. Nucleation in a two component incompressible fluid*. J. Chem. Phys **31** (1959), 688-699.

-
- [33] J. W. Cahn, J. E. Hilliard, *Free energy of a nonuniform system.I. Interfacial Free Energy.* J. Chem. Phys **28** (1958), 258-267.
- [34] L. D. Landau, E. M. Lifshitz *Física Estadística, volumen 5*, Reverté(1988).
- [35] J.S. Langer, M. Bar-on, O. Miller, *New computational method in the theory of spinodal decomposition.* Phys. Rev. A **11** (1975), 1417.
- [36] S. C. Glotzer, E. A. Di Marzio, M. Muthukumar *Reaction-Controlled Morphology of Phase-Separating Mixtures.* Phys. Rev. Lett **74** (1995), 2004.
- [37] D. Bensimon, B. I. Sharaiman, V. Croquette *Nonadiabatic effects in convection* Phys. Rev. A **38** (1988), 5461.
- [38] M. G. Clerc, E. Tirapegui, M. A. Trejo, en preparación.
- [39] M. G. Clerc, C. Falcón, *Localized patterns and hole solutions in one-dimensional extended system* Physica A **356**, 48-53, (2005).
- [40] U. Bortolozzo, M. G. Clerc, C. Falcón, S. Residori, R. Rojas: *Localized states in bistable pattern forming systems* sometido a Phys. Rev. Lett

Parte IV

ANEXOS

Apéndice A

PUBLICACIÓN

1.- Reaction-diffusion approach to Nano-localized structure in absorbed monoatomic layers

M.G. Clerc, E. Tirapegui, M. Trejo, submitted to Phys. Rev. Lett.

The interplay between a local kinetic process and a simultaneously occurring phase transition in an absorbed monolayer provides a suitable mechanism for the formation of pattern and localized structures, with sizes lying in the nanometer range. The reaction diffusion approach is the theoretical framework of description of the physical system. In the case of a non linear kinetic process, close to the spatial bifurcation, we deduce an adequate amplitude equation which predicts the observed nano localized structures. Using a perturbed Cahn-Hilliard equation, far from the spatial bifurcation, we derive analytically nanostructures, which are in quite good agreement with numerical simulations.