

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

Departamento de Física de Materiales



**MECÁNICA ESTADÍSTICA Y APLICACIONES DE MODELOS DE
PROCESOS DE CRECIMIENTO**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Mario Castro Ponce

Bajo la dirección de los doctores

Ángel Sánchez Sánchez
Francisco Domínguez – Adame

Madrid, 2001

ISBN: 84-669-1729-2

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE
MADRID

Departamento de Física de Materiales

TESIS DOCTORAL



**MECÁNICA ESTADÍSTICA Y APLICACIONES DE
MODELOS DE PROCESOS DE CRECIMIENTO**

Mario Castro Ponce

Dirigida por

Ángel Sánchez Sánchez y Francisco Domínguez-Adame

Madrid, 1 de marzo de 2001

Contenidos

1	Introducción	3
1.1	Modelos de crecimiento de superficies	3
1.1.1	Modelos continuos	4
1.1.2	Modelos discretos	14
I	Crecimiento limitado por difusión	19
2	Crecimiento limitado por difusión	21
2.1	Algunos resultados experimentales	21
2.1.1	Morfologías	24
2.1.2	Escalado dinámico	25
2.2	Ecuaciones fundamentales	27
2.2.1	ECD	27
2.2.2	CVD	29
3	Modelo discreto	31
3.1	Introducción	31
3.2	Descripción del modelo	32
3.3	Morfologías de MBDLA sin DS	34
3.4	Discusión: Relevancia de la DS	37
3.5	Implementación de la DS en MBDLA	38
3.6	Morfologías de MBDLA con DS	39
3.7	Escalado dinámico	41
4	Un modelo de frontera libre	51
4.1	Introducción	51
4.2	Ecuaciones fundamentales	53
4.2.1	ECD	53
4.2.2	CVD	56
4.2.3	Modelo unificado	57
4.3	El papel de las fluctuaciones	58
4.3.1	Ecuaciones generalizadas	58
4.3.2	Determinación de las correlaciones del ruido	59
4.4	Evolución de la intercara	61
4.4.1	Obtención de una ecuación sobre la intercara	61

4.4.2	Desarrollo perturbativo	64
4.4.3	Correcciones no lineales	67
5	Modelo no lineal estocástico	69
5.1	Evolución en el régimen lineal	69
5.1.1	Relación de dispersión	69
5.1.2	Pegado infinito ($k_D \rightarrow \infty$)	71
5.1.3	Pegado finito ($k_D \ll \infty$)	72
5.2	Evolución en el régimen no lineal	75
5.3	Integración numérica	77
5.3.1	Ecuación de KS	77
5.3.2	Método pseudoespectral	78
5.3.3	Resultados numéricos	79
5.4	Comparación con los experimentos y con MBDLA	83
5.4.1	Resultados experimentales	83
5.4.2	MBDLA	89
II	Cristalización de películas delgadas	93
6	Introducción a la Física de la cristalización	95
6.1	Experimentos y aplicaciones	95
6.2	Física de la cristalización	96
6.2.1	Nucleación y crecimiento en dos dimensiones	96
6.2.2	Cinética de la transformación	99
6.3	Aproximaciones al problema	103
6.3.1	Nucleación y crecimiento de discos	103
6.3.2	El modelo de Potts	105
6.3.3	Otros modelos	106
7	Un modelo discreto de cristalización	109
7.1	Reglas de evolución	109
7.2	Escalas temporales y espaciales	110
7.3	Resultados numéricos	113
7.3.1	Crecimiento rugoso de granos	113
7.3.2	Cinética de la transformación	117
7.3.3	Área y diámetro de grano	119
7.3.4	Número medio de vecinos	123
7.3.5	Temperatura y parámetros del modelo	125
8	Cristalización de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$	127
8.1	Introducción	127
8.2	Determinación de las condiciones de nucleación	128
8.2.1	Si puro	128
8.2.2	SiGe	130
9	Aproximación estadística a la cristalización	135

9.1	Introducción	135
9.2	Planteamiento del modelo: Parámetro de orden	136
9.3	Cristalización en un medio homogéneo	137
9.4	Cristalización en presencia de impurezas	139
9.4.1	Ritmo de nucleación	140
9.4.2	Exponente de KJMA	141
9.4.3	Ruido congelado blanco	143
9.4.4	Ruido congelado de color	145
9.5	Rugosidad de la frontera	146
9.5.1	Caso homogéneo	147
9.5.2	Caso heterogéneo	150
9.6	Anchura del frente	151
 III Conclusiones y apéndices		153
10 Conclusiones		155
10.1	Crecimiento limitado por difusión	155
10.1.1	Conclusiones	155
10.1.2	Trabajo futuro	157
10.2	Cristalización de películas delgadas	158
10.2.1	Conclusiones	158
10.2.2	Trabajo futuro	159
 A Referencias básicas		161
 B Regla B de difusión superficial		163
 C Un modelo phase field aplicado a ECD y CVD.		165
C.1	Introducción	165
C.2	Ecuaciones de evolución (sin ruido)	165
C.3	Límite de intercara abrupta	167
C.4	Ecuaciones con ruido	170

Agradecimientos

En primer lugar quiero expresar mi agradecimiento a los doctores Francisco Domínguez-Adame y Ángel Sánchez Sánchez, que han dirigido conjunta y complementariamente la tesis doctoral que culmina con esta memoria. En estos cuatro años me han prestado, no solo su experiencia y disposición al trabajo, sino los medios materiales que he necesitado en todo momento. Todo esto no significaría demasiado si no añadiese que he disfrutado trabajando con ellos y no me equivoco cuando digo que estoy seguro que esta tesis no representa el final de algo, sino una *transición continua* a nuevas líneas de investigación.

A Teresa quiero agradecerle tantas cosas que no se por dónde empezar. Agradecerle su apoyo en los momentos difíciles, en los momentos de bloqueo, y por ayudarme a mirar siempre el lado bueno de las cosas. Parafraseando a Mario Benedetti, por darme palos de vidente cuando yo daba palos de ciego. Su punto de vista ha sido tan importante para mí que me ha ayudado a comprender mejor mi propio trabajo. Y sobre todo quiero agradecerle estar ahí porque hace que la vida merezca la pena ser vivida.

En tercer lugar quiero mostrar mi profundo agradecimiento al doctor Rodolfo Cuerno Rejado. Rodolfo no ha sido sólo un compañero de trabajo estupendo del que siempre se puede aprender algo (de cada discusión con él surge una duda, y de cada duda una discusión, de las que, en definitiva, siempre se aprende). Y sobre todo, estoy en deuda con él por el tiempo que me ha dedicado en estos cuatro años. La parte dedicada al crecimiento limitado por difusión es lo que es gracias a él.

En cuarto lugar quiero agradecer a Mateo Mauricio Camps Llufrú la confianza que ha depositado en mí (en una época en la que escasea), y por darme la oportunidad de ejercer una profesión que me apasiona, y que me ha permitido terminar la tesis. Espero haber estado a la altura de sus expectativas. También estoy muy agradecido a Ángela Jiménez Casas y a José Luis Rodríguez Marrero por haberse ocupado y preocupado por mí en estos años en la Universidad Pontificia Comillas.

En lo científico, quiero mostrar mi agradecimiento a T. Rodríguez por haberme dedicado sus conocimientos, su tiempo, y sus resultados experimentales de cristalización de SiGe. También quiero mencionar a J. Olivares y A. Rodríguez que siempre han estado dispuestos a echarme una mano, o aclararme alguno de sus excelentes resultados. Agradezco a Miguel Ángel Rodríguez, Juan Manuel López y José Manuel Gutiérrez de la Universidad de Cantabria, la ayuda que han prestado, y sobre todo, haberme hecho sentir como en casa en cada visita a Santander. Deseo que en el futuro nuestros caminos vuelvan a cruzarse. A Miguel Ángel Rubio, Juan Manuel Pastor, Javier Buceta y Javier de la Rubia, de la UNED por habernos dedicado su tiempo a discutir las (inagotables) sutilezas del crecimiento de depósitos electroquímicos. Por último, quiero expresar mi gratitud a Francesc Sagués de la Universidad de Barcelona, por responder solícitamente a mil y una dudas relacionadas

con los electrodepósitos, y por compartir amablemente sus resultados experimentales.

Quiero expresar mi satisfacción por pertenecer al Grupo Interdisciplinar de Sistemas Complicados (GISC), un grupo de gente del que se aprende mucho y se pasa mejor.

Mi trabajo durante estos cuatro años no habría sido igual sin mis compañeros de la UCM, especialmente Ignacio, Emilio y Ana (echaré de menos nuestras tertulias), pero también Pedro, Victor, María José, Manuel y Dorcas. También a mis compañeros, y amigos, Iñaki, José Manuel, María Luisa, Fernando, Luis y Eugenio por compartir despacho y conversación conmigo en Comillas. Recordaré siempre estos años con ellos.

Por último, quiero mencionar a toda la gente que se ha preocupado por mí durante estos años, todos mis amigos (en particular Rafa y Antonio con los que disfruto hablando de Física), y toda mi familia (sobre todo mis tías).

Para finalizar, quiero mostrar mi cariño y agradecimiento a mis padres. A ellos les debo todo, y les agradezco de corazón, haber creído en mí y haberme apoyado y alentado en todas mis decisiones, durante estos 26 años de vida que me han regalado. A ellos y a Teresa les dedico este trabajo, que en parte es también suyo.

Prefacio

En las últimas tres décadas, el interés por los llamados Sistemas Complicados¹ ha ido aumentando progresivamente, entre otras razones por el desarrollo de la geometría fractal [104], por el rápido aumento de la potencia de cálculo de los ordenadores (y quizá aún más por su abaratamiento), lo que ha permitido estudiar modelos discretos intratables analíticamente, y por último, por el auge que han experimentado las ecuaciones diferenciales estocásticas [48, 158], en gran medida por su aplicación al estudio de las transiciones de fase y los fenómenos críticos [57], a finales de los años setenta. Esta disciplina, que está entre la Física Estadística y la Física de los Sistemas No Lineales, es lo suficientemente versátil como para atreverse a estudiar algunos problemas de campos tan dispares como la Biología [23], la Geografía [150], la Sociología [15] o incluso la Economía [130].

El presente trabajo está dividido en dos partes, una dedicada al crecimiento limitado por difusión y otra a la cristalización de películas delgadas de materiales amorfos. Aunque en principio estos fenómenos parecen no tener ninguna relación, ambos se enmarcan en la Física de los Sistemas Complicados. Los ingredientes de dicha complejidad son la no linealidad, la influencia de las fluctuaciones (térmicas o forzadas externamente) que desordenan el sistema, y en algunos casos la no localidad de las interacciones, que da lugar a la formación de estructuras complejas. Dada esta complicación, el estudio teórico basado en los resultados experimentales disponibles se apoya en modelos discretos y su simulación por ordenador, y en modelos continuos difíciles de tratar numéricamente; ambos procedimientos, usados conjuntamente, proporcionan información acerca de la influencia de los diferentes mecanismos involucrados en la evolución del sistema, o la relación entre los parámetros que caracterizan dichos mecanismos.

La presente memoria se organiza de la siguiente manera: en el capítulo 1 resumiremos algunos modelos utilizados en el estudio del crecimiento de superficies fuera del equilibrio (entre las que están los depósitos electroquímicos o los depósitos químicos de vapor), y algunos conceptos, como la autoafinidad o los exponentes críticos, que permiten comparar y analizar nuevos modelos. Los capítulos 2-5 se dedican al crecimiento limitado por difusión, haciendo especial hincapié en el crecimiento de depósitos electroquímicos. El capítulo 2 resume algunos experimentos y trabajos previos al respecto. El capítulo 3 describe un modelo de crecimiento llamado Multiparticle Biased Diffusion Limited Aggregation (MBD-LA) que modela los principales ingredientes del crecimiento fuera del equilibrio a partir de un vapor. Los capítulos 4 y 5 presentan una técnica que permite estudiar la evolución de una superficie cuya dinámica está acoplada a la evolución de las partículas en el *vapor*. La ventaja de esta técnica reside en la posibilidad de obtener una ecuación de evolución para dicha superficie cuyos parámetros se derivan de los de la dinámica de todo el sistema.

¹Complex Systems, en inglés, que algunos autores traducen como Sistemas Complejos.

Además, permite estudiar la influencia del ruido (asociado a las fluctuaciones) en la evolución de estructuras inestables o rugosas. Los capítulos 6-9 constituyen la segunda parte de la tesis, dedicada a la cristalización de películas delgadas amorfas. El capítulo 6, como en la primera parte, resume algunos experimentos y modelos de cristalización discretos. En el capítulo 7 presentamos un modelo discreto de cristalización heterogénea, que permite explicar algunos resultados anómalos observados en experimentos recientes de cristalización. Aplicaremos los resultados obtenidos con este modelo a experimentos de crecimiento SiGe en el capítulo 8. El capítulo 9 está dedicado a la aplicación del famoso modelo de Ginzburg-Landau a la cristalización en un medio heterogéneo, que proporcionan información complementaria a la proporcionada por el modelo discreto. Por último, resumimos las conclusiones más importantes en el capítulo 10, además de incluir información adicional en los apéndices.

Todos los capítulos salvo el 1, el 2 y el 6 son originales. El método desarrollado en el apéndice C no es nuevo, aunque sí lo es su aplicación al crecimiento de superficies fuera del equilibrio.

Capítulo 1

Introducción

En este capítulo resumimos algunos de los modelos, continuos y discretos, de crecimiento de superficies, así como las técnicas de análisis de dichos modelos basadas en ciertos exponentes de rugosidad que los caracterizan.

1.1 Modelos de crecimiento de superficies

Algunos experimentos, como el mostrado en la figura 1.1, presentan una curiosa propiedad conocida como *autoafinidad*. Como puede verse, las micrografías obtenidas a diferentes tiempos parecen aumentos de escala de la misma superficie. Esta propiedad asociada a un tipo de objeto matemático llamado *fractal* (en las referencias [6, 104, 162] se puede encontrar gran cantidad de información acerca de estos objetos y sus propiedades) ha motivado el interés de físicos teóricos y experimentales, los primeros tratando de encontrar el origen de esa propiedad de invariancia, y los segundos intentando verificar las predicciones de los primeros.

Los modelos de crecimiento de superficies (de intercaras en general) se pueden agrupar en categorías en función del enfoque con que abordan el problema: modelos continuos, basados en ecuaciones diferenciales estocásticas [48], y modelos discretos, en muchos casos motivados por el famoso modelo de Ising [63] o por los llamados autómatas celulares [170], que consisten en asignar unos estados a los nodos de un retículo con unas reglas de evolución en función del valor de esos estados y los estados de los nodos próximos. La gran ventaja de los modelos discretos es que permiten seguir la evolución individual de las partículas de un sistema, generalmente mesoscópico, y estudiar la influencia de las leyes que gobiernan dichas partículas en el comportamiento macroscópico del sistema.

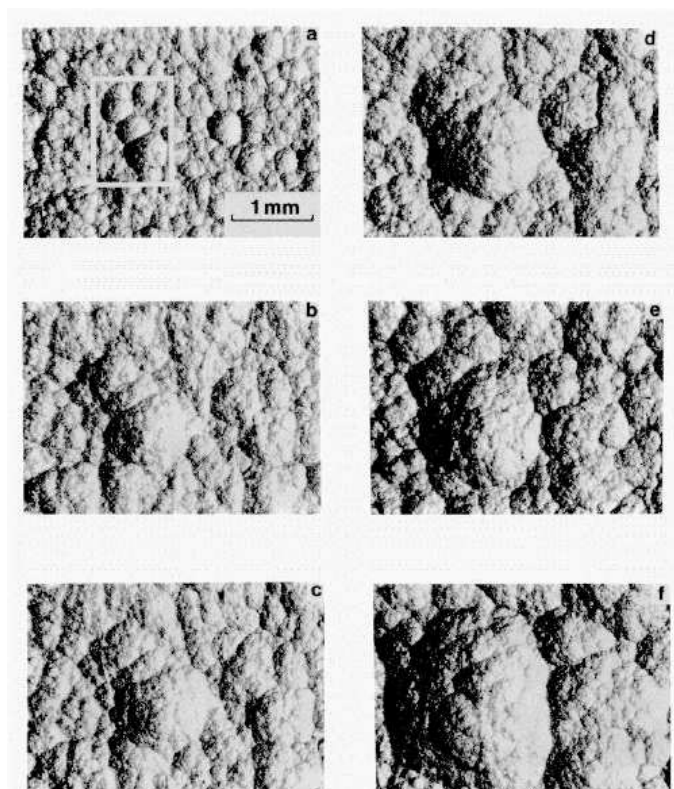


Figura 1.1: Evolución de la superficie de grafito pirolítico como función del espesor de la película (que es proporcional al tiempo). Las alturas de las intercaras son 1, 6, 8, 10, 14 y 20 mm en los paneles (a)-(f) respectivamente. Tomada de la referencia [6].

1.1.1 Modelos continuos

Los modelos continuos de crecimiento son modelos fenomenológicos en los que se intenta expresar matemáticamente, a partir de argumentos de simetría, los diversos ingredientes del fenómeno a estudiar. De este modo, se caracteriza la superficie por una función (un escalar) $h(\mathbf{x}, t)$ que describe su altura respecto a un sustrato, donde \mathbf{x} es un vector d -dimensional. Inicialmente la superficie coincide con el sustrato, luego $h(\mathbf{x}, 0) = 0$, por lo que la evolución del sistema se puede caracterizar por una ecuación del tipo:

$$\partial_t h = \Phi(h, \mathbf{x}, t), \quad (1.1)$$

donde $\partial_t h$ denota la derivada parcial de h con respecto a t , es decir, la velocidad local de la superficie, y $\Phi(h, \mathbf{x}, t)$ es una función genérica de \mathbf{x} , t (si el sistema no es autónomo) y de h y sus derivadas espaciales. La forma específica de Φ depende del problema concreto que se esté estudiando. Nótese que estamos suponiendo que la inercia ($\partial_t^2 h$) es despreciable, es decir, que el sistema está sobreamortiguado [6, 48].

En este punto, podemos distinguir dos tipos de crecimiento, *conservado* y *no conservado*. En el primer caso, el flujo de materia es una cantidad que se conserva, es decir, que la masa es transportada de una región de la superficie a otra, pero no aumenta. De este modo, se puede escribir $\Phi = -\nabla \cdot \mathbf{J}$, donde \mathbf{J} denota el flujo de materia; esto no es así en el otro caso. Comenzaremos por el segundo tipo por motivos históricos.

Crecimiento no conservado

Supongamos que a un substrato inicialmente plano llega un cierto número constante de partículas por unidad de tiempo; si no hay otras contribuciones, la ecuación (1.1) será:

$$\partial_t h = F = \text{const.} \quad (1.2)$$

Evidentemente, la evolución del sistema vendrá dada por $h(\mathbf{x}, t) = Ft$. Aunque se tiene constancia de dispositivos experimentales que producen superficies muy planas, la condición $\Phi = F$ resulta demasiado fuerte, y se suele considerar el caso más realista en el que el flujo de partículas fluctúa respecto al valor medio. Así, podemos escribir:

$$\partial_t h = F + \eta(\mathbf{x}, t), \quad (1.3)$$

donde $\eta(\mathbf{x}, t)$ es una función que describe la aleatoriedad asociada a las fluctuaciones (o ruido) del flujo de partículas. Dicha función es nula en promedio, ya que el número medio de partículas que se depositan sobre cada posición \mathbf{x} se supone idéntico. Por tanto, si tuviésemos una colección de sistemas idénticos entre sí, el valor de η promediado entre todos esos sistemas idénticos (que llamaremos a partir de ahora *realizaciones*) será nulo, lo que representamos por:

$$\langle \eta(\mathbf{x}, t) \rangle = 0. \quad (1.4)$$

Si hubiera dependencia en \mathbf{x} , llegarían más partículas a unas regiones del substrato que a otras. Más aún, supondremos que el hecho de que una partícula llegue a un cierto punto \mathbf{x} es independiente de la llegada de otras partículas a cualquier otro sitio, o de las que hubieran llegado a ese mismo punto en instantes anteriores. Este hecho se expresa matemáticamente por medio de la correlación:

$$\langle \eta(\mathbf{x}, t) \eta(\mathbf{x}', t') \rangle = 2D \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \delta(t - t'), \quad (1.5)$$

donde de nuevo $\langle \dots \rangle$ denota promedio sobre realizaciones; D nos da una idea de la intensidad del ruido. La función $\eta(\mathbf{x}, t)$ es un número aleatorio distribuido normalmente, por lo que cuando se satisface la ecuación (1.5) se denomina ruido gaussiano blanco¹. Con esta modificación, la altura vendrá dada por:

$$h(\mathbf{x}, t) = Ft + \int_0^t dt' \eta(\mathbf{x}, t'). \quad (1.6)$$

De aquí se deduce que

$$\langle h(\mathbf{x}, t) \rangle = Ft, \quad (1.7)$$

$$W^2(t) = \langle h^2 \rangle - \langle h \rangle^2 = 2Dt. \quad (1.8)$$

Como ocurría en el caso $\Phi = F$, en promedio la altura crece linealmente con el tiempo, pero la diferencia es que la anchura (o varianza) de la superficie dada por $W(t)$ es distinta de 0 y crece como $t^{1/2}$, por lo que la superficie ya no es plana sino rugosa.

¹La palabra *blanco* se utiliza porque la transformada de Fourier de las deltas de Dirac en la ecuación (1.5) es simplemente una constante, luego todas las frecuencias espaciales y temporales aparecen con el mismo peso, de manera similar a cómo lo hacen las diferentes frecuencias del espectro visible en la luz blanca.

No obstante, estamos suponiendo que una vez que los átomos llegan a la superficie se agregan en el primer sitio al que llegan, y que sólo forman enlaces con la región de la superficie que está por debajo de ellos. Además estamos suponiendo que los átomos no se mueven una vez que han alcanzado dicha superficie. Para intentar incluir estas *mejoras* en el término Φ se suele apelar a la simetría del problema a resolver. Veamos unos ejemplos:

- *Invariancia bajo translaciones temporales.* Si el flujo no depende del tiempo parece lógico pensar que la evolución del sistema no depende del instante en el que hayamos empezado a contar el tiempo. Esto implica que Φ es invariante bajo transformaciones del tipo $t \rightarrow t + \delta t$. En otras palabras, Φ no dependerá explícitamente de t .
- *Invariancia bajo translaciones espaciales.* Como ya argumentamos antes, el flujo de partículas es homogéneo y el sustrato es inicialmente plano, luego el crecimiento no depende de dónde tomemos el origen de las coordenadas \mathbf{x} así que Φ no dependerá explícitamente de dichas coordenadas.
- *Invariancia bajo translaciones en la dirección de crecimiento.* Si no existiera tal invariancia, la evolución del sistema dependería de dónde colocásemos el sustrato inicialmente. Así que Φ dependerá de h a través de sus derivadas espaciales, pero no incluirá ningún término que dependa de h directamente.
- *Rotación e inversión respecto a la dirección de crecimiento.* Si el sistema posee esta simetría, la evolución del mismo será invariante, por ejemplo, bajo cambios del tipo $\mathbf{x} \rightarrow -\mathbf{x}$, por lo que excluimos aquellos términos que contengan un número impar de derivadas espaciales, como ∇h o $\nabla(\nabla^2 h)$ por ejemplo.
- *Simetría arriba/abajo para h .* Si la dinámica es idéntica para puntos por encima de la altura media o por debajo de ella, no podrán aparecer términos que contengan potencias pares de h o de alguna de sus derivadas, como $(\nabla h)^2$ o $\nabla^2 h^2$.

Supongamos que el sistema tiene todas estas simetrías; entonces, Φ podrá escribirse como una suma de términos en los que aparecen un número par de derivadas espaciales de h , elevadas a potencias impares. Los dos primeros términos de tal desarrollo serán $\nabla^2 h$ y $\nabla^4 h$. Edwards y Wilkinson [38] propusieron la siguiente ecuación para el crecimiento de superficies:

$$\partial_t h = F + \nu \nabla^2 h + \eta(\mathbf{x}, t), \quad (1.9)$$

donde ν es un coeficiente que tiene dimensiones de difusividad. El término $\nabla^2 h$ tiende a suavizar la superficie, por lo que en ocasiones se denomina *tensión superficial*. La velocidad media asociada al flujo de partículas, F , se puede suprimir si escribimos la ecuación (1.9) en el sistema de referencia comóvil con la superficie.

Como la ecuación de Edwards-Wilkinson (EW) es lineal, podemos estimar su comportamiento cualitativamente haciendo un análisis de escalas. Supongamos que el sustrato tiene d dimensiones (es decir, \mathbf{x} es un vector d -dimensional). Para ver si la ecuación de EW posee la propiedad de autoafinidad a la que hacíamos referencia al comienzo del capítulo,

vamos a comprobar si es invariante bajo la transformación $\mathbf{x} \rightarrow b\mathbf{x}$, $h \rightarrow b^\alpha h$, $t \rightarrow b^z t$, donde α y z son exponentes que tendremos que determinar. Haciendo el cambio, queda

$$b^{\alpha-z} \partial_t h = \nu b^{\alpha-2} \nabla^2 h + b^{-d/2-z/2} \eta, \quad (1.10)$$

donde hemos usado la propiedad de la delta de Dirac de que

$$\delta(b\mathbf{x}) = \frac{1}{|b|^d} \delta(\mathbf{x}), \quad (1.11)$$

dando lugar al reescalado de la correlación del ruido:

$$\langle \eta(b\mathbf{x}, b^z t) \eta(b\mathbf{x}', b^z t') \rangle = 2D \delta(b\mathbf{x} - b\mathbf{x}') \delta(b^z t - b^z t'), \quad (1.12)$$

que combinado con la ecuación (1.11) nos proporciona el coeficiente $b^{-d/2-z/2} \eta$ de la ecuación (1.10). Para que dicha ecuación sea invariante para cualquier valor de $b \neq 1$, se debe satisfacer:

$$\alpha = \frac{2-d}{2}, \quad z = 2. \quad (1.13)$$

Esto significa que, en sentido estadístico, la altura es una función que satisface $h(\mathbf{x}, t) = b^{-\alpha} h(b\mathbf{x}, b^z t)$. Como esto sólo es cierto en media, podemos analizar alguna cantidad asociada a la altura, como la anchura W . De esta manera, esperamos un comportamiento del tipo:

$$W(t) \sim b^{-\alpha} W(b^z t), \quad (1.14)$$

al menos para valores de b menores que la longitud lineal del substrato L . Si tomamos $b = t^{-1/z} \ll L$, entonces $W(t) \sim t^{\alpha/z} W(1)$. Si definimos un nuevo exponente $\beta = \alpha/z$, podemos ver que, en este caso:

$$\beta = \frac{2-d}{4}. \quad (1.15)$$

Cuando α es menor que uno se dice que la superficie es *autoafín* o *rugosa*; si es mayor que la unidad, se denomina *superrugosa*, y en el caso $\alpha = 1$, se dice que es autosimilar, es decir, que la escala horizontal y la vertical escalan del mismo modo. Las superficies autoafines y autosimilares son un tipo de objetos geométricos llamados *fractales* [6, 104, 162]. De la ecuación (1.8) se deduce que el exponente β asociado al crecimiento debido sólo al ruido es $1/2$, que difiere del valor $\beta = (2-d)/4$ del modelo de EW. Como el tiempo reescala como $b^z t$, esperamos que para un tiempo del orden de L^z todo el sistema esté correlacionado y se alcance un estado estacionario en el que la anchura $W(t)$ sea constante. Teniendo en cuenta la hipótesis de escala (1.14), si tomamos $b = L^{-1}$, tendremos que $W(t) \sim L^\alpha W(1)$, para tiempos $t \gg L^z$. En resumen, el modelo de EW queda caracterizado por dos de los tres exponentes α , z y $\beta = \alpha/z$. Podemos extrapolar este comportamiento a otros sistemas, y en general esperar que la anchura escale de la siguiente manera:

$$W(L, t) \sim \begin{cases} t^\beta & \text{si } t \ll L^z, \\ L^\alpha & \text{si } t \gg L^z. \end{cases} \quad (1.16)$$

En el caso de EW, la ecuación es lineal, y se ha verificado este comportamiento a partir de la solución exacta de dicha ecuación. La solución general permite calcular otras propiedades asociadas a la altura como la *correlación altura-altura*:

$$C^2(l, t) = \frac{1}{L^d} \left\langle \sum_{\mathbf{x}'} \left(h(\mathbf{x}', t) - h(\mathbf{x}, t) \right)^2 \right\rangle, \quad (1.17)$$

donde $|\mathbf{x}' - \mathbf{x}| = l$, o la *anchura local*²:

$$w^2(l, t) = \frac{1}{l^d} \left\langle \sum_{\mathbf{x}} [h(\mathbf{x}, t) - \bar{h}_l(t)]^2 \right\rangle, \quad (1.18)$$

donde $\bar{h}_l(t) = (1/l^d) \sum_{\mathbf{x}} h(\mathbf{x}, t)$ es el valor medio de la altura calculado en una pequeña ventana de dimensión l^d centrada en \mathbf{x} . En este caso, además, tanto la anchura local como la correlación presentan el siguiente comportamiento:

$$w(l, t) \sim C(l, t) \sim \begin{cases} t^\beta & \text{si } t \ll l^z, \\ l^\alpha & \text{si } t \gg l^z. \end{cases} \quad (1.19)$$

Otra cantidad relacionada con la altura h es el *espectro de potencia*:

$$S(k, t) = \langle \hat{h}(\mathbf{k}, t) \hat{h}(-\mathbf{k}, t) \rangle, \quad (1.20)$$

donde $k = |\mathbf{k}|$ y $\hat{h}(\mathbf{k}, t) = L^{-d/2} \sum_{\mathbf{x}} [h(\mathbf{x}, t) - \bar{h}_L(t)] \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x})$. Con la hipótesis (1.16), el espectro $S(\mathbf{k}, t)$ satisface:

$$S(k, t) = k^{-(2\alpha+1)} s(kt^{1/z}), \quad (1.21)$$

con

$$s(u) = \begin{cases} \text{const.} & \text{si } u \gg 1, \\ u^{2\alpha+1} & \text{si } u \ll 1. \end{cases} \quad (1.22)$$

Este comportamiento, que en principio se espera para otros modelos y experimentos, se conoce como *hipótesis de escalado dinámico*³ de Family-Vicsek (FV) [42]. Por analogía con el estudio de los fenómenos críticos, el conocimiento de los exponentes de rugosidad, α , z y β , de un modelo o de un experimento permite clasificarlo en las llamadas *clases de universalidad*, es decir, en conjuntos de sistemas distintos con comportamientos iguales.

La ecuación de EW presupone que la simetría *arriba/abajo* se satisface, lo cual no siempre es cierto puesto que si los átomos cercanos a la superficie se agregan no sólo verticalmente sino lateralmente las zonas que están por encima de la altura media y las que están por debajo no se comportan igual. Kardar, Parisi y Zhang (KPZ) [70] estudiaron cómo se modifica la ecuación de EW para tener en cuenta el crecimiento lateral de la superficie. Para ello supusieron que el crecimiento de la superficie es conforme, es decir, la masa depositada no depende de la orientación de la superficie y por tanto el crecimiento

²Por analogía con la anchura local, se suele denominar a W anchura *global*.

³En inglés, *dynamic scaling*.

se produce en la dirección normal a la superficie en cada punto (véase figura 1.2), dando lugar a un aumento δh , que por el teorema de Pitágoras será:

$$\delta h = [(v\delta t)^2 + (v\delta t\nabla h)^2]^{1/2} = v\delta t[1 + (\nabla h)^2]^{1/2}. \quad (1.23)$$

Si $|\nabla h| \ll 1$ podemos desarrollar δh , por lo que cuando $\delta t \rightarrow 0$

$$\partial_t h \simeq v + \frac{v}{2}(\nabla h)^2, \quad (1.24)$$

lo que sugiere que se debe añadir un término de la forma $(\nabla h)^2$ a la ecuación de EW. Así, se obtiene la ecuación de KPZ

$$\partial_t h = F + \nu\nabla^2 h + \frac{\lambda_0}{2}(\nabla h)^2 + \eta. \quad (1.25)$$

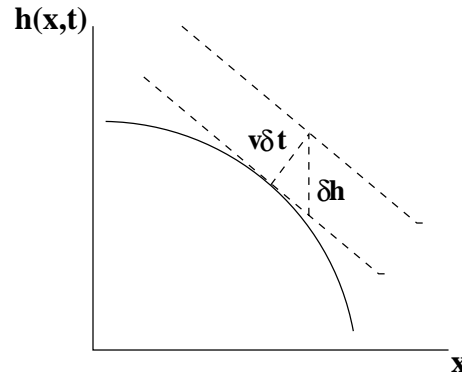


Figura 1.2: El origen del término en la ecuación de KPZ se debe a que el crecimiento de la superficie se produce perpendicularmente a la misma.

Por el carácter no lineal de la ecuación de KPZ, no se pueden calcular exactamente sus exponentes característicos, salvo en una dimensión⁴, con el resultado

$$\alpha = 1/2, \quad z = 3/2, \quad \beta = 1/3. \quad (1.26)$$

Aunque el exponente de rugosidad es $1/2$ al igual que en el caso de EW, el exponente de crecimiento $\beta = 1/3$ es mayor que en EW. La ecuación de KPZ es el modelo paradigmático del crecimiento no conservado, aunque sólo se ha encontrado en un pequeño número de experimentos [120, 143]. Vemos pues que una de las ventajas del estudio de los exponentes de rugosidad reside en el hecho de que se pueden determinar los mecanismos que contribuyen al crecimiento, y su importancia relativa.

Si realizamos un análisis de escalas tendremos

$$\partial_t h = \nu b^{z-2}\nabla^2 h + \frac{\lambda_0}{2}b^{\alpha+z-2}(\nabla h)^2 + b^{-d/2+z/2-\alpha}\eta, \quad (1.27)$$

donde vemos que efectivamente la presencia del término no lineal impide determinar unívocamente los exponentes de rugosidad. Si introducimos los exponentes $\alpha = 1/2$,

⁴Esto se debe a que una dimensión la solución estacionaria de la ecuación de Fokker-Planck asociada a KPZ es la misma que la de EW, lo que permite calcular los exponentes de manera exacta [6].

$z = 3/2$ y $\beta = 1/3$, se puede ver cómo cuando $b \rightarrow \infty$ el término $\nu b^{z-2} \nabla^2 h$ tiende a 0. Esto significa que para escalas de observación grandes el término más significativo es $(\nabla h)^2$. En cambio, a escalas cortas, $b \rightarrow 0$, lo serán respectivamente el ruido y el término de tensión superficial. Por esta razón, para sistemas de dimensiones pequeñas, puede que se observen los exponentes de EW y no los de KPZ.

Por último, queremos destacar una propiedad exclusiva de KPZ. Si integramos la ecuación (1.25) entre 0 y L (en una dimensión para abreviar) y dividimos por L , tendremos que la velocidad media será:

$$v = F + \frac{\lambda_0}{2L} \int_0^L dx (\partial_x h)^2, \quad (1.28)$$

donde la integral del término $\partial_x^2 h$ es cero puesto que las condiciones de contorno son periódicas [es decir $h(0, t) = h(L, t)$ y $\partial_x h(0, t) = \partial_x h(L, t)$]. Si inicialmente partimos de un substrato inclinado con una cierta pendiente m , es decir $h(x, 0) = mx$, tendremos un exceso de velocidad como predice la ecuación anterior, dado por:

$$v(m) = v(0) + \frac{\lambda_0}{2} m^2. \quad (1.29)$$

Por tanto si medimos la dependencia de la velocidad en función de la pendiente inicial m con condiciones de contorno helicoidales,

$$h(0, t) = h(L, t) + mL, \quad (1.30)$$

podemos determinar si dicha velocidad viene dada por la ecuación (1.29), y por tanto si el modelo pertenece a la clase de universalidad de KPZ.

Crecimiento conservado

Como ya apuntamos antes, cuando el crecimiento se produce por el transporte de materia de unas regiones a otras de la superficie, podemos escribir $\Phi = -\nabla \cdot \mathbf{J}$, donde \mathbf{J} representa la corriente de masa debida a la difusión superficial. Este transporte se produce por las diferencias locales de potencial químico, $\mu(\mathbf{x}, t)$. Por tanto, podemos suponer que $\mathbf{J} = -\nabla \mu$, luego $\Phi = \nabla^2 \mu$. Entonces, si podemos establecer una relación funcional entre el potencial químico y los detalles locales de la superficie, tendremos una ecuación diferencial para h . Se puede tratar de determinar esta dependencia con el sencillo esquema de la figura 1.3, en el que se muestran tres posibles configuraciones locales de la superficie. Obviamente, las partículas sobre la superficie difunden hacia configuraciones como la (a), en detrimento de las configuraciones como la (c), que tiene un número menor de enlaces en el entorno de x , por eso podemos establecer que el número de enlaces es proporcional a la curvatura. Como la curvatura es proporcional a $-\nabla^2 h$, podemos escribir la ecuación

$$\partial_t h = F - K \nabla^4 h + \eta, \quad (1.31)$$

donde K es una constante y η es el ruido definido en la sección anterior. La ecuación anterior se suele llamar ecuación de MBE lineal⁵, o menos frecuentemente *ecuación de Mullins con ruido* [82].

⁵De la acepción inglesa Molecular Beam Epitaxy.

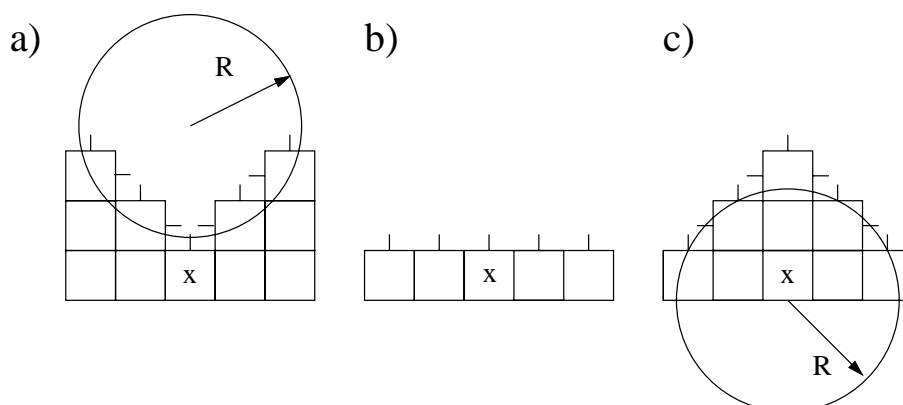


Figura 1.3: Esquema simplificado de tres configuraciones locales sobre la superficie: (a) Un valle local, (b) una región plana, y (c) un pico. R denota el radio de curvatura aproximado de las configuraciones (a) y (c). Los segmentos rectos representan los enlaces disponibles.

Los exponentes de la ecuación de MBE lineal se pueden calcular por análisis de escalas puesto que es una ecuación lineal, y son

$$\alpha = \frac{4-d}{2}, \quad z = 4, \quad \beta = \frac{4-d}{8}. \quad (1.32)$$

Una de las peculiaridades de esta ecuación es que, en una dimensión, $\alpha > 1$. El cociente entre $W(L, t)$ y L (la rugosidad relativa) escala a tiempos largos como $L^{\alpha-1}$, luego si $\alpha < 1$, a escalas grandes la superficie *se ve* prácticamente plana; si $\alpha = 1$ es autosimilar y por tanto parece igual a todas las escalas, y en el caso superrugoso $\alpha > 1$, dicho cociente aumenta con la escala de observación, y diverge para $L \rightarrow \infty$. Otra consecuencia de la superrugosidad consiste en que aunque el espectro de potencia obedece las ecuaciones (1.21)-(1.22) y la anchura global $W(L, t)$ la ecuación (1.16), tanto la anchura local, $w(l, t)$, como la correlación altura-altura, $C(l, t)$, escalan de manera algo más complicada que en el caso rugoso [99]:

$$C(l, t) \sim \begin{cases} t^\beta & \text{si } t \ll l^z, \\ t^{(\alpha-\alpha_{loc})/z} l^{\alpha_{loc}} & \text{si } t \gg l^z, \end{cases} \quad (1.33)$$

donde α_{loc} es el llamado exponente de rugosidad local, y en el caso superrugoso toma siempre el valor 1, independientemente del valor de α . La existencia de dos exponentes de rugosidad se debe a que el aspecto de la superficie no es el mismo a escalas pequeñas y grandes.

Esta anomalía no afecta al escalado del espectro de potencia. Sin embargo se ha observado un comportamiento aún más anómalo en algunos modelos continuos, como la ecuación de EW con ruido congelado [97], en los que $\alpha_{loc} \neq 1$, y el espectro de potencia escala de la siguiente manera:

$$S(k, t) = k^{-(2\alpha+1)} s(kt^{1/z}), \quad (1.34)$$

con

$$s(u) = \begin{cases} u^{2\theta} & \text{si } u \gg 1, \\ u^{2\alpha+1} & \text{si } u \ll 1, \end{cases} \quad (1.35)$$

donde el exponente $\theta = \alpha - \alpha_{loc}$ es distinto de cero. Esta situación se denomina *escalado anómalo intrínseco* [98, 99]. Nótese que el escalado de FV corresponde al caso $\theta = 0$ aún en el caso superrugoso en el que α y α_{loc} son distintos. Recientemente se ha encontrado un nuevo tipo de escalado [132], en el que el espectro de potencia satisface $S(k, t) \sim k^{-(2\alpha_s+1)}$, cuando $k \gg 1$, donde en este caso α_s es distinto del exponente α obtenido a partir de la anchura global, $W(t) \sim L^\alpha$, cuando $t \gg L^z$. En resumen, podemos considerar las siguientes situaciones [132]:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{si } \alpha_s < 1 \Rightarrow \alpha_{loc} = \alpha_s \\ \text{si } \alpha_s > 1 \Rightarrow \alpha_{loc} = 1 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \alpha_s = \alpha \Rightarrow \text{Family-Vicsek} \\ \alpha_s \neq \alpha \Rightarrow \text{anómalo intrínseco} \\ \alpha_s = \alpha \Rightarrow \text{super-rugoso} \\ \alpha_s \neq \alpha \Rightarrow \text{nueva clase,} \end{array} \right. \quad (1.36)$$

aunque a lo largo de esta memoria no encontraremos esta nueva clase de escalado en ningún caso.

Del mismo modo que se generalizó la ecuación de EW con un término no lineal que dio lugar a la ecuación de KPZ, se han propuesto algunos términos no lineales para completar la ecuación (1.31) [84], como por ejemplo $\nabla^2(\nabla h)^2$:

$$\partial_t h = F - K\nabla^4 h + \lambda_1 \nabla^2(\nabla h)^2 + \eta. \quad (1.37)$$

La inclusión de dicho término modifica los exponentes⁶:

$$\alpha = \frac{4-d}{3}, \quad z = \frac{8+d}{3}, \quad \beta = \frac{4-d}{8+d}. \quad (1.38)$$

Como ya mencionamos, la ecuación MBE lineal es superrugosa en una dimensión. Esto significa que da lugar a pendientes locales muy grandes. Cuando esto ocurre, los términos no lineales como $\nabla^2(\nabla h)^2$ crecen considerablemente y la ecuación lineal sólo es válida aproximadamente. Entonces los exponentes que se observan son los de la ecuación no lineal (1.37), y en una dimensión $\alpha = 1$, por lo que desaparece el problema de la divergencia asociado a la superrugosidad.

Otra de las modificaciones que se han aportado, muy importante conceptualmente, es la de considerar las fluctuaciones del flujo de partículas sobre la superficie, es decir que $\mathbf{J} \rightarrow \mathbf{J} + \delta\mathbf{J}$, donde $\delta\mathbf{J}$ representa las fluctuaciones de \mathbf{J} . Introduciendo esta hipótesis en la ecuación (1.31) tendremos:

$$\partial_t h = F - K\nabla^4 h + \eta + \eta_d, \quad (1.39)$$

donde η_d es un término de ruido con media 0 y correlaciones:

$$\langle \eta_d(\mathbf{x}, t) \eta(\mathbf{x}', t') \rangle = -2D_d \nabla^2 \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \delta(t - t'), \quad (1.40)$$

que es llamado ruido conservativo puesto que:

$$\int d^d \mathbf{x} \eta_d(\mathbf{x}, t) = 0, \quad (1.41)$$

es decir, no hay aportación instantánea neta de material debida al ruido.

⁶Estos exponentes se han calculado de manera perturbativa mediante una técnica llamada Grupo de Renormalización Dinámico [6, 30, 110].

Otros modelos

La ecuación de MBE lineal es una ecuación muy simplificada de crecimiento puesto que los únicos mecanismos involucrados son la difusión superficial y el flujo de partículas que llegan a la superficie. Si consideramos la posibilidad de que algunas de esas partículas se evaporen, debemos añadir alguna contribución adicional. El proceso de agregación- evaporación se debe a la diferencia entre el potencial químico local en un punto de la superficie $\mu(\mathbf{x}, t)$ y el potencial químico medio del vapor. De este modo, y basándonos de nuevo en la figura 1.3, tendremos que la contribución al crecimiento será:

$$\partial_t h = -B(\mu(\mathbf{x}, t) - \bar{\mu}) = \nu \nabla^2 h + B\bar{\mu} + \eta, \quad (1.42)$$

donde B es una constante relacionada con la temperatura, la tensión superficial y la difusividad superficial de las partículas [6]. Véase que esta ecuación es de nuevo la ecuación de EW. Teniendo en cuenta todos los mecanismos llegamos a:

$$\partial_t h = F + \nu \nabla^2 h - K \nabla^4 h + \eta. \quad (1.43)$$

Si realizamos el análisis de escalas, se puede ver que existe una longitud característica:

$$L_1 = \left(\frac{K}{\nu} \right)^{1/2}. \quad (1.44)$$

Para sistemas menores que L_1 los exponentes observados son los de la ecuación de MBE lineal, y para $L > L_1$ los de EW. También se puede observar dinámicamente una transición entre el exponente β de MBE lineal a tiempos cortos y el de EW a tiempos largos.

Si consideramos el término no lineal asociado al crecimiento en la dirección normal y un valor negativo del coeficiente ν en la ecuación (1.43), obtenemos la denominada ecuación de Kuramoto-Sivashinsky con ruido:

$$\partial_t h = -|\nu| \nabla^2 h - K \nabla^4 h + \frac{\lambda_0}{2} (\nabla h)^2 + \eta. \quad (1.45)$$

Por su relevancia en el crecimiento inestable de superficies a partir de un medio difusivo (como el descrito en el capítulo 2), posponemos su discusión al capítulo 5.

Para terminar, queremos destacar que cuando el haz de partículas incidente no es perpendicular al substrato inicial sino que puede incidir oblicuamente, el flujo incidente no es una constante F , sino una función del ángulo de exposición, $\theta[h(\mathbf{x}, t)]$, del punto considerado (figura 1.4). La ecuación más estudiada a tal efecto es [82]:

$$\partial_t h = \nu \nabla^2 h - K \nabla^4 h + \frac{\lambda_0}{2} (\nabla h)^2 + \theta[h(\mathbf{x}, t)] + \eta. \quad (1.46)$$

Una de las peculiaridades del término no local asociado al ángulo de incidencia es que, en espacio de Fourier, la parte lineal de la ecuación anterior se puede aproximar por [82]:

$$\partial_t h_{\mathbf{k}} = -\nu k^2 - K k^4 + s_0 |k| + \eta_{\mathbf{k}}, \quad (1.47)$$

donde $h_{\mathbf{k}}$ y $\eta_{\mathbf{k}}$ son respectivamente las transformadas de Fourier de $h(\mathbf{x}, t)$ y $\eta(x, t)$. Nótese que el término $s_0 |\mathbf{k}|$ que es tan sencillo en espacio de Fourier, contiene una gran complejidad en espacio real puesto que acopla todo el sistema.

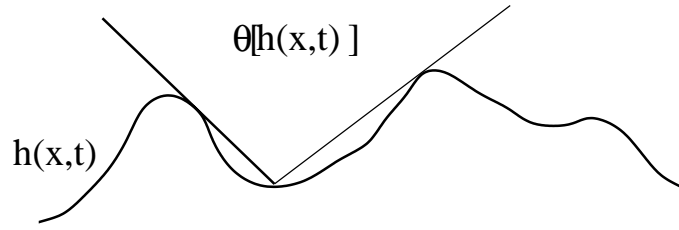


Figura 1.4: Ángulo de exposición local $\theta[h(\mathbf{x}, t)]$.

1.1.2 Modelos discretos

Por las limitaciones de los ordenadores, y la necesidad de promediar sobre un elevado número de realizaciones para que los resultados obtenidos sean generales y no dependan de una sucesión de números aleatorios concreta, la mayoría de los modelos discretos que se han estudiado hasta la fecha son unidimensionales (es decir, la superficie está caracterizada por una curva, aunque nos referiremos a ella como superficie o intercara). Por tanto, en lo que queda de sección hablaremos sólo de los exponentes de rugosidad calculados para $d = 1$. En este caso la superficie está caracterizada por una serie de números enteros $h_i(t)$ que representan la altura sobre la columna i -ésima en instantes de tiempo discretos, $t = 0, \Delta t, 2\Delta t \dots$

Modelos locales

Con el propósito de establecer una analogía entre modelos discretos y continuos, comenzaremos describiendo el crecimiento de una superficie debida exclusivamente a la llegada de partículas vertical y aleatoriamente sobre ella. Este modelo se denomina *deposición aleatoria* (DA). La altura h_i será un cierto número aleatorio, independiente del valor de h_j para $i \neq j$ (figura 1.5a). En cada paso temporal, cada columna crece independientemente con probabilidad $p = 1/L$, por lo que después de N pasos (que definimos como N partículas pegadas), la probabilidad de que una columna tenga una cierta altura h viene dada por la distribución binomial:

$$P(h, N) = \binom{N}{h} p^h (1-p)^{N-h}, \quad (1.48)$$

Si definimos t como el número medio de capas depositadas, N/L , entonces:

$$\langle h \rangle = \sum_{h=1}^N h P(h, N) = Np = t, \quad (1.49)$$

y la anchura será:

$$W^2(t) = Np(1-p) = t(1 - L^{-1}), \quad (1.50)$$

luego $\beta = 1/2$, que es el mismo resultado que proporciona la ecuación (1.3), que sólo contenía el ruido.

Si queremos tener en cuenta la relajación de la superficie debido a la tensión superficial, podemos considerar una variante de DA en la que cuando una partícula llega a una cierta

columna, puede *caer* sobre la columna con menor altura de entre las dos vecinas (ver figura 1.5b). Este modelo se conoce como *deposición aleatoria con relajación superficial* (DARS). Simulaciones numéricas exhaustivas de este modelo [41] conducen a $\alpha = 0.48 \pm 0.02$ y $\beta = 0.24 \pm 0.01$, que son compatibles, dentro de las barras de error, con los exponentes de EW.

La razón por la que los exponentes son los de la clase de universalidad de EW y no los de KPZ es que no hay ningún mecanismo que produzca crecimiento lateral, que es el ingrediente primordial de KPZ. Un modelo que sí incluye este efecto es el modelo llamado *deposición balística* [42, 109] (DB), cuyas reglas están descritas en la figura 1.5c. Aunque el agregado resultante es ramificado (figura 1.6), el punto más alto en cada columna define un frente rugoso cuyos exponentes son $\alpha = 0.47 \pm 0.02$ y $\beta = 0.33 \pm 0.006$, por lo que DB pertenece a la clase de universalidad de KPZ (cuyos exponentes en una dimensión son $\alpha = 1/2$ y $\beta = 1/3$). Es interesante observar que estos modelos discretos, con reglas de evolución a nivel *atómico*, tienen los mismos exponentes que los modelos continuos, construidos fenomenológicamente.

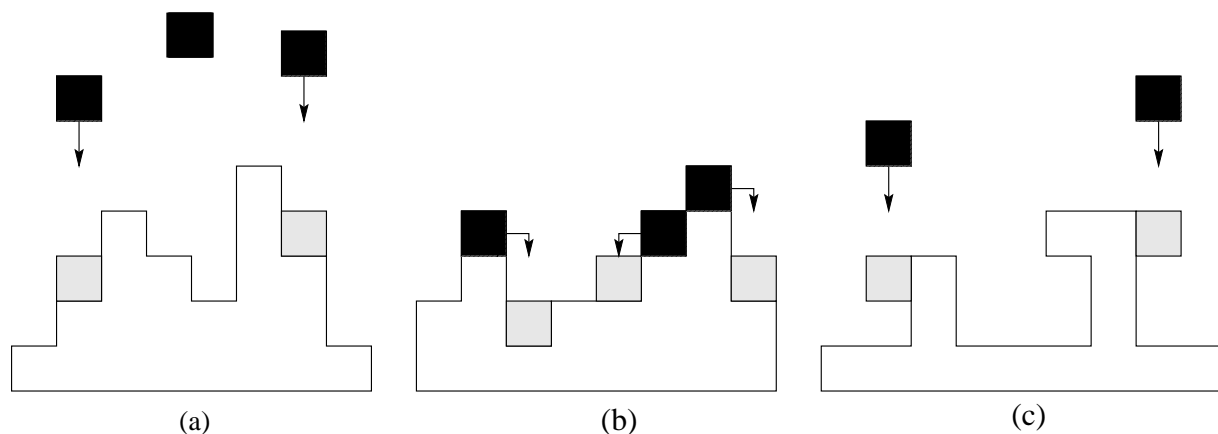


Figura 1.5: Reglas de evolución de los modelos discretos: (a) deposición aleatoria, (b) deposición aleatoria con relajación superficial, y (c) deposición balística. Los cuadrados negros representan las partículas que van a agregarse y los grises los sitios de destino de dichas partículas.

Estos tres modelos discretos no permiten a las partículas difundir por la superficie para reducir el potencial químico (aumentando la coordinación de las partículas sobre la superficie). Por esta razón, se han estudiado dos tipos de modelos que incorporan la difusión superficial, los modelos de *movilidad limitada* y los de *difusión colectiva*. La principal diferencia entre ambos es que, en los primeros, las partículas difunden al depositarse hasta una cierta distancia máxima prefijada, y en los segundos, la difusión es un proceso activado térmicamente, los saltos sobre la superficie son reversibles, pueden producirse en cualquier instante, y se permite difundir a varias partículas a la vez.

Los primeros modelos de movilidad limitada que incluyeron la deposición y la difusión superficial fueron introducidos independientemente por Wolf y Villain [169] (WV) y por Das Sarma y Tamborenea [32] (DT). En la figura 1.7 se recogen las reglas de difusión de ambos modelos. Aunque son muy similares, la partícula difusiva utiliza diferentes criterios para elegir su lugar de destino. Mientras que en el modelo de WV, la partícula elegirá el destino con mayor número de enlaces (mayor número de coordinación), en el de DT,

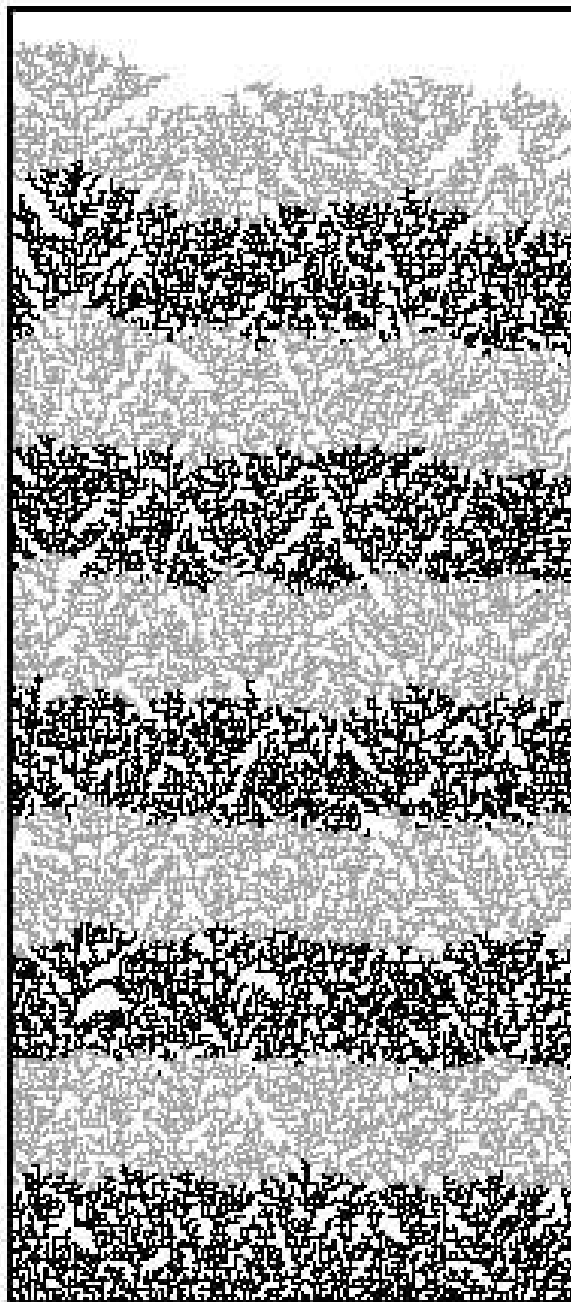


Figura 1.6: Agregado obtenido por *deposición balística* sobre un substrato horizontal de anchura 200. Las franjas de distintos tonos representan la llegada de grupos de 5000 partículas de un total de 50000. Como se muestra, la rugosidad aumenta con el tiempo, y la separación entre las franjas define una intercara rugosa.

la partícula simplemente tratará de aumentar dicho número de coordinación, aunque ese número no sea máximo. Aparentemente, los exponentes de los modelos de WV y DT deberían ser iguales por la similitud entre ambas reglas de evolución. No obstante, no ocurre así. En el caso de WV, los exponentes medidos a partir de extensas simulaciones

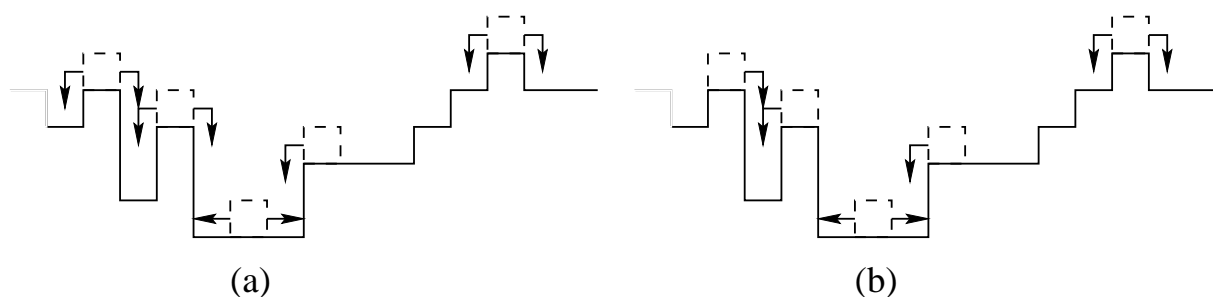


Figura 1.7: Reglas de evolución de los modelos discretos: (a) Das Sarma-Tamborenea, y (b) Wolf-Villain. Los cuadrados con trazo discontinuo representan las partículas que van a difundir, y las flechas los posibles destinos de las mismas.

numéricas son:

$$\alpha = 1.4 \pm 0.1, \quad \beta = 0.365 \pm 0.015. \quad (1.51)$$

Estos exponentes, aunque no idénticos, son similares a los del modelo MBE lineal, $\alpha = 3/2$, $\beta = 3/8$. A pesar del buen acuerdo entre ambos modelos, el modelo de WV genera superficies con grandes pendientes locales (como corresponde a un exponente de rugosidad mayor que 1), por lo que la aproximación de pendientes pequeñas, asumida en la deducción de la ecuación continua (1.31), no es del todo buena, y sería preciso añadir algún término no lineal.

Por otro lado, los exponentes obtenidos con el modelo DT son aproximadamente:

$$\alpha = 1.05 \pm 0.1, \quad \beta = 0.340 \pm 0.015. \quad (1.52)$$

Como se puede ver, son diferentes a los del modelo WV, pero consistentes con los de la ecuación no lineal conservada (1.37). A los modelos DA, DARS, WV y DT se los denomina modelos *sólido-sobre-sólido*⁷, puesto que no permiten la agregación cuando ésta da lugar a huecos en el agregado o salientes que cubren otras partes de la superficie, a diferencia de como ocurre con DB.

Los modelos de difusión colectiva [82] permiten difundir simultáneamente a un cierto número de partículas sobre la superficie (*adátomos*). Las reglas de difusión se definen por medio de saltos entre sitios vecinos, con una probabilidad dada por una ley de tipo Arrhenius:

$$P \sim \exp(-E/k_B T), \quad (1.53)$$

donde E se elige en función del número de coordinación del sitio de partida, o del sitio de destino, o de ambos. La ventaja frente a los modelos de movilidad limitada es que se permite a las partículas *buscar* de manera efectiva lugares con mayor coordinación. Cuando la temperatura es suficientemente grande, el flujo de partículas determina si el modo de crecimiento. Así, si dicho flujo es pequeño el crecimiento es capa a capa y el exponente de rugosidad, α , es nulo [28, 33].

⁷En inglés *solid-on-solid*, cuyo acrónimo (SOS) utilizaremos de aquí en adelante.

Modelos no locales

Hasta ahora, hemos visto una serie de modelos en los que la evolución de un cierto agregado o superficie depende del punto sobre el que se deposita la partícula y de la altura de dicho sitio y los sitios vecinos. Por esta razón se conoce esta clase de modelos como modelos locales. El problema se complica cuando el aspecto de la superficie en una región puede afectar al crecimiento en otra. Dos ejemplos de sistemas no locales son el crecimiento limitado por difusión, en el que las partículas no llegan al agregado balísticamente sino describiendo una trayectoria aleatoria y errática, y el crecimiento en el que el haz de partículas llega balísticamente pero en dirección oblicua, por lo que las regiones más altas *hacen sombra* a las más bajas.

En el caso del crecimiento limitado por difusión, Witten y Sander [168] presentaron el hoy paradigmático modelo computacional llamado *Diffusion Limited Aggregation* (DLA), en el cual una partícula, situada inicialmente a una cierta distancia del agregado, vaga aleatoriamente por una red (generalmente cuadrada) y se *pega* en el primer lugar del agregado con el que se encuentra. Inicialmente, el agregado está formado por un solo punto en el centro de la red. Algunos ejemplos de crecimiento limitado por difusión son el crecimiento de depósitos electroquímicos [127, 154], el crecimiento de depósitos químicos de vapor [124, 120], el crecimiento bidimensional de terrazas [21] o la solidificación de líquido subenfriado [88]. Como mostramos en la figura 1.8, cambiando la escala somos incapaces de distinguir el instante en el que estamos representando el agregado, pudiendo apreciarse la autosimilaridad (o autosemejanza) del mismo. Esta propiedad de autosimilaridad (del mismo modo que la autoafinidad) da más realismo al modelo ya que, si bien las partículas son mesoscópicas, el agregado es estadísticamente equivalente al que obtendríamos si las partículas fuesen de tamaño atómico. Nos ocupamos en detalle de este tipo de crecimiento en el capítulo siguiente.

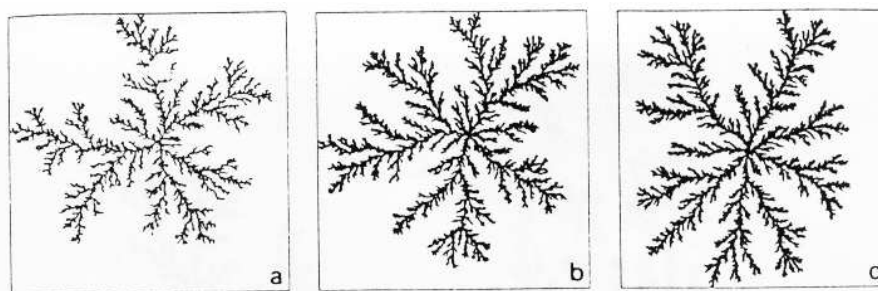


Figura 1.8: Evolución de un agregado obtenido con DLA en tres instantes distintos. a) 6×10^4 partículas, b) 6×10^5 partículas y c) 6×10^6 partículas. El tamaño de los agregados se ha reescalado para que las tres figuras ocupen lo mismo, pudiendo apreciarse claramente la propiedad de autosimilaridad. Tomada de la referencia [139].

La idea del crecimiento con efectos de sombreado crea interacciones de largo alcance, puesto que si el ángulo de incidencia es muy grande (que es el ángulo que forma el haz de partículas con la vertical), una rama muy alta puede seguir creciendo y aumentando aún más el efecto de sombreado. Se puede encontrar una gran cantidad de información al respecto en [82].

Parte I

Crecimiento limitado por difusión

Capítulo 2

Crecimiento limitado por difusión

En este capítulo introducimos algunos aspectos físicos y químicos del crecimiento limitado por difusión (haciendo especial hincapié en el crecimiento de depósitos electroquímicos) y las ecuaciones que describen los mecanismos de transporte involucrados en dicho crecimiento.

2.1 Algunos resultados experimentales

Desde los albores de este siglo [137], el crecimiento limitado por difusión atrajo el interés de físicos y químicos, dado que podía ser descrito mediante un conjunto de ecuaciones de transporte suficientemente sencillas que permitían alguna aproximación teórica [1, 61]. En particular, el crecimiento de depósitos electroquímicos (ECD, del inglés *electrochemical deposition*) de metales ha sido objeto de una gran cantidad de trabajos en los últimos 90 años, debido en gran medida a la simplicidad de su montaje experimental: dos electrodos metálicos sumergidos en una disolución diluida de una cierta sal (generalmente de Cu, Zn ó Ag). Además de ECD, también ha sido muy estudiado el crecimiento de depósitos de vapor (CVD, del inglés *chemical vapor deposition*) [4, 157, 124]. En este caso el depósito crece a partir del vapor de un componente reactivo que al llegar a la superficie del agregado se descompone y se agrega a la misma. ECD, y sobre todo CVD no son sólo interesantes desde el punto de vista fundamental, sino de cara a la fabricación industrial de películas delgadas o heteroestructuras.

A pesar del trabajo realizado, aún hoy se tienen ciertas dudas acerca de las causas que dan lugar a diferentes clases de agregados, desde compactos a fractales, pasando por estructuras columnares. Como ejemplo, en la figura 2.1a puede verse uno de estos agregados fractales de Zn crecido por ECD. En la figura 2.2 mostramos un agregado con una superficie rugosa, crecido mediante CVD sobre un substrato bidimensional. A comienzos de los años

80, el estudio de ECD recibió un nuevo impulso por el interés en la morfología fractal, originado en gran medida por el modelo computacional DLA (véase la figura 2.1b) del que ya hablamos en el capítulo anterior. El crecimiento de electrodepósitos se convirtió, de este modo, en el paradigma de los procesos de crecimiento no locales y fuera de equilibrio.

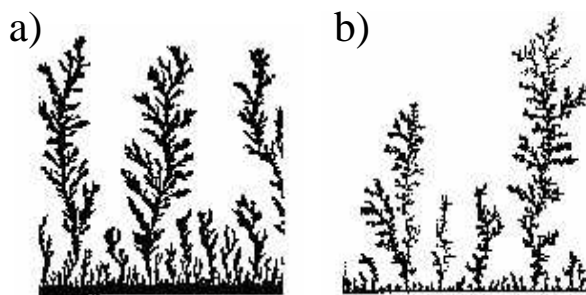


Figura 2.1: a) Depósito electroquímico de SO_4Zn ; b) agregado obtenido por simulación numérica del modelo DLA. Tomado de la referencia [2].

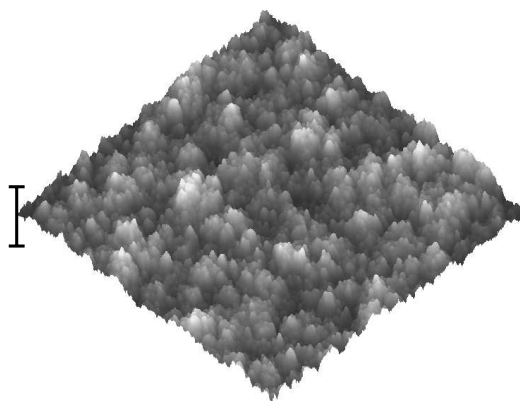


Figura 2.2: Imagen de una película amorfa de SiO_2 de $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ obtenida por microscopía de fuerza atómica, depositada a $T = 723 \text{ K}$ durante $t = 75 \text{ min}$. La barra vertical representa 400 nm . Cortesía de Fernando Ojeda. Publicado en la referencia [120].

El trabajo sobre ECD se ha dividido en diferentes líneas de investigación, la mayoría de las cuales se centran en el estudio de ECD en celdas quasi-bidimensionales (véase más abajo). Podemos agrupar estas investigaciones en dos grupos:

- las interesadas en la formación de patrones o estructuras, cuyos resultados se pueden resumir en los llamados *diagramas de morfologías* [142, 154], en ECD como un proceso

de crecimiento Laplaciano [2, 141, 161, 168, 172], o en las llamadas transiciones morfológicas dinámicas [101, 102], entre otros, y

- las interesadas en la existencia de clases de universalidad [65, 68, 126, 127] e invariancia de escala en la rugosidad de los depósitos producidos [6, 107].

Todos estos trabajos, desde puntos de vista diferentes, comparten la idea común de que las variadas y complejas estructuras resultantes provienen del sutil acoplamiento entre los diferentes mecanismos de transporte involucrados, a saber: difusión de electrolito, electromigración, advección de fluido y difusión superficial. En este trabajo intentaremos aportar una visión general del papel que juegan estos mecanismos mediante simulación de Monte Carlo (capítulo 3) y mediante un modelo de frontera libre derivado a partir de unas ecuaciones unificadas para ECD y CVD (capítulos 4 y 5).

Por su parte, los estudios de CVD se han dividido en:

- trabajos sobre la formación de estructuras inestables a partir de las ecuaciones de evolución del vapor [4, 124, 157], y
- trabajos sobre rugosidad de los agregados [120].

Cuando nos planteamos el modelado y estudio de este tipo de sistemas nos encontramos con que, a pesar del gran número de trabajos publicados al respecto, prácticamente no hay dos que se hayan realizado en las mismas condiciones experimentales o en los que se hayan medido las mismas propiedades. Esto hace que la comparación resulte una tarea bastante difícil. Dado que los experimentos en CVD se realizan a partir de un substrato bidimensional, vamos a utilizar el modelo discreto del capítulo 3 para estudiar sólo el crecimiento de electrodepósitos. Como ya hemos adelantado, en el capítulo 4 propondremos un modelo unificado para ambos sistemas.

Durante los años 80 la mayoría de los estudios en ECD se realizaban en *geometría circular*. En esta clase de experimentos, se colocan dos placas de vidrio paralelas a una distancia muy pequeña, con una disolución acuosa y generalmente diluida de una sal metálica confinada entre ellas. Al ser tan pequeña esta distancia se dice que la celda es *quasi-bidimensional*. Inicialmente se estudiaron intensivamente disoluciones de Zn y Ag, dejando paso gradualmente al Cu. El cátodo (también llamado electrodo de trabajo, pues en él se produce la reacción y el depósito) en esta clase de experimentos es simplemente un hilo perpendicular a las placas (por lo que visto frontalmente parece un punto) y el ánodo, un aro circular concéntrico con el hilo. La ventaja de utilizar esta disposición espacial reside en la eliminación de una escala espacial característica asociada a la longitud del cátodo, justificada por la búsqueda de agregados fractales (autosimilares). La gran desventaja de esta geometría reside en que la velocidad del agregado, crecido a potencial constante, decrece como $(1/R) \log R$, donde R es el radio medio del agregado, por lo que nunca alcanza un estado estacionario [49]. Por esta razón, y en virtud de la controlabilidad de los parámetros del experimento, el número de trabajos con *geometría paralela* ha ido en aumento. En este caso, los electrodos son dos hilos paralelos entre sí y a las placas de vidrio, confinados entre dichas placas. No obstante, para asegurar que los resultados sean reproducibles, no basta con disponer los hilos de una cierta manera y establecer una diferencia de potencial entre los electrodos, sino que, en la medida de lo posible, es preciso atenuar los efectos no deseados que afecten al experimento, como

la temperatura o las vibraciones, para evitar que ciertos parámetros, como la movilidad de los iones, cambien en el transcurso del experimento, o para evitar gradientes térmicos que den lugar a la convección de fluido y que rompan la homogeneidad de la celda. Pero las diferencias entre unos trabajos y otros no se limitan a la geometría de la celda, sino que algunos experimentos se realizan a potencial constante y otros a corriente constante (galvanostáticos). El crecimiento a potencial constante es sencillo y fácil de controlar, pero el flujo de partículas que llegan al agregado varía con el tiempo, por lo que en los últimos años se ha optado por trabajar a corriente constante. No obstante, a pesar de la diferencia sustancial entre ambas configuraciones, trataremos de comparar cualitativamente con ambas puesto que, aunque no de manera exacta, un aumento de diferencia de potencial se refleja en un aumento medio de la corriente.

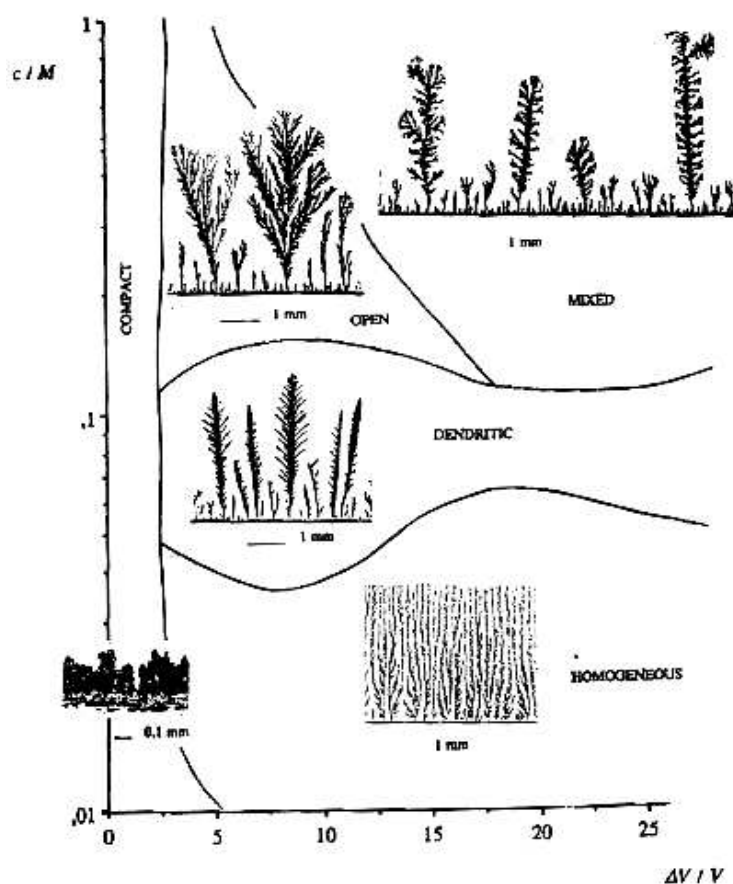


Figura 2.3: Diagrama de morfologías para $ZnSO_4$. Cortesía de Francesc Sagués.

2.1.1 Morfologías

Los primeros diagramas de morfologías de los que tenemos constancia fueron realizados en geometría circular por Hibbert y Melrose [55, 56], y por Sawada *et al.* [142], pero nuestro interés se centra a lo largo de este trabajo en ECD en geometría paralela, por lo que utilizaremos como referencia principal el excelente y exhaustivo trabajo de Trigueros *et al.* [154]. En la figura 2.3 mostramos el diagrama de morfologías obtenido por estos

autores en condiciones de potencial constante, realizado a partir del análisis de más de 110 agregados, utilizando como parámetros la concentración de electrolito (ZnSO_4 en este caso) y la diferencia de potencial entre los electrodos. El diagrama está dividido en cinco regiones: para concentraciones entre 0.03 M y 0.1 M y voltajes superiores a 2 – 3 V, los agregados son *dendríticos*. En este caso, los depósitos están caracterizados por una serie de ramas casi perpendiculares al cátodo de cuyos lados salen pequeñas ramas paralelas entre sí, y formando un cierto ángulo, casi idéntico, con la rama principal. Este tipo de crecimiento se denomina en la literatura *side branching*. Aumentando la concentración, encontramos dos regiones diferentes, una a voltajes más bajos (aunque todavía superiores a los 2–3 V), y que los autores denominan *abierta*, y otra a voltajes mayores que denominan *mixta*. La primera está formada por ramas que crecen en direcciones arbitrarias y en las que, en general, cada rama se divide en nuevas ramas más pequeñas (*tip splitting*). La morfología mixta es una mezcla entre la dendrítica y la abierta. Hemos dejado para el final las regiones denominadas *homogénea* (en la literatura se suele denominar *dense branching*) y *compacta*. La región homogénea está formada por ramas que crecen en direcciones arbitrarias, pero bastante próximas entre sí, de tal modo que definen un *frente* bien perfilado que corresponde al punto más alto del agregado para cada posición horizontal definida sobre el cátodo. De hecho este frente es el que diferencia esencialmente este tipo de agregados de los observados en la región *abierta*. Aumentando el voltaje y manteniendo la concentración constante, se obtienen agregados cada vez más densos (ver figura 2.4). Paradójicamente, si reducimos el voltaje aplicado por debajo de 2 V, obtenemos agregados compactos (es decir, no ramificados), con independencia de la concentración.

Para completar el diagrama de la figura 2.3 necesitamos conocer más en detalle los agregados etiquetados en dicha figura como *compactos*. Con este propósito, utilizaremos como referencia otros experimentos, como los de Pastor y Rubio (a corriente constante [126, 127], figura 2.5) y los de Kahanda *et al.* (a sobrepotencial¹ constante [68], figura 2.6). En la figura 2.5 se puede apreciar como el agregado tiene un frente univaluado y rugoso coexistiendo con una estructura inestable de tipo arborescente, y por otra parte, en la figura 2.6, al disminuir el valor absoluto del sobrepotencial se densifican los agregados, pasando de ramificados a compactos con estructura columnar.

En los últimos años, Lèger *et al.* [89, 90, 91] han estudiado en profundidad la evolución de morfologías de tipo *dense branching*, así como la concentración de electrolito (figura 2.7), lo que nos va a permitir comparar la evolución de la concentración del electrolito y no sólo la morfología.

2.1.2 Escalado dinámico

No hay demasiados trabajos publicados en los que se calculen los exponentes de rugosidad definidos en el capítulo 1. Schilardi *et al.* [143] han calculado dichos exponentes en el crecimiento de agregados ramificados a tiempos muy largos (del orden de horas). Dichos exponentes son consistentes con los de la clase de universalidad de KPZ. El trabajo de Kahanda *et al.* [68], consistente con el anterior, ha originado alguna controversia [69, 75] debido a la coexistencia de estructuras columnares e intercaras rugosas, de tal modo que

¹El sobrepotencial se define como la diferencia de potencial del electrodo de trabajo respecto al potencial de equilibrio. Para más detalles véase p. 55.

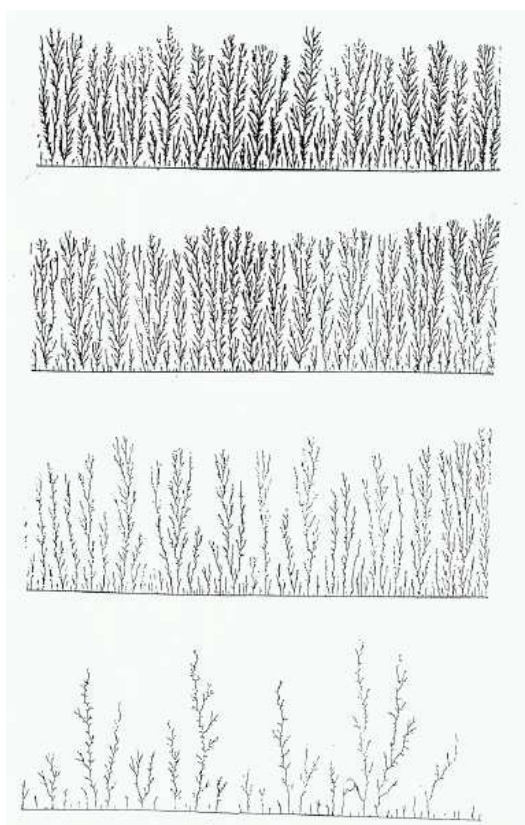


Figura 2.4: Influencia del voltaje aplicado en la morfología de los agregados a concentración constante $[Zn^{2+}] = 0.025$ M. De abajo arriba: $\Delta V = 4$ V, $\Delta V = 8$ V, $\Delta V = 12$ V, y $\Delta V = 16$ V. Cortesía de Francesc Sagués. Publicado en la referencia [154].

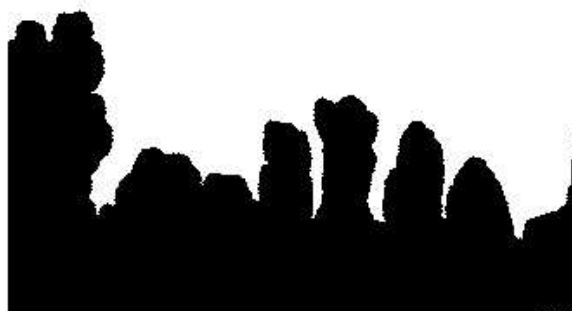


Figura 2.5: Morfología compacta a $I = 0.15$ mA después de 800 minutos de crecimiento. Cortesía de Juan Manuel Pastor. Publicado en [127]

no se puede determinar si la dependencia funcional del espectro respecto al número de onda k se debe a la rugosidad (con un exponente $\alpha = 0.5$) o a la presencia de columnas. En ocasiones, el exponente de rugosidad se ha medido a partir de la anchura local, por lo que el exponente en cuestión es α_{loc} . Este es el caso de Iwamoto *et al.* [65] y de Pastor y Rubio [126]. Los resultados de Pastor y Rubio han sido luego confirmados analizando la

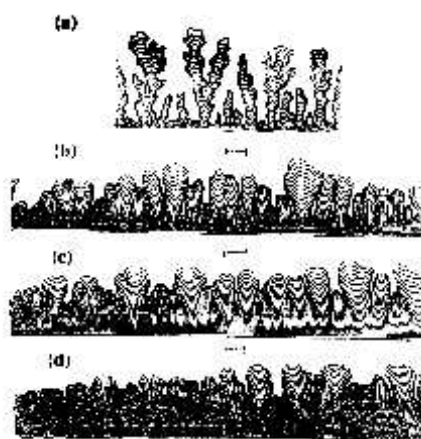


Figura 2.6: Perfiles de los agregados a diferentes tiempos con valores del sobrepotencial: (a) -0.5 V; (b) -0.35 V; (c) -0.25 ; y (d) -0.15 V. Tomado de la referencia [68].

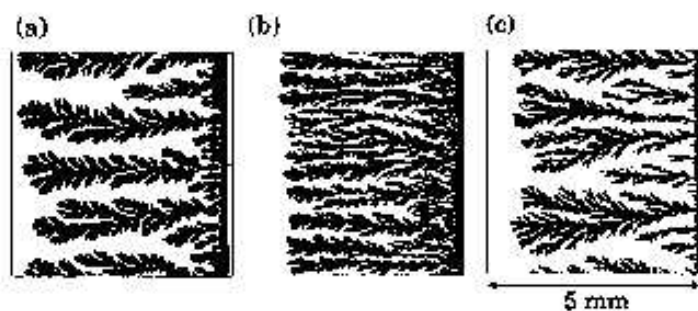


Figura 2.7: Morfologías de ECD de Cu obtenidos con diferentes aniones: (a) $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]=0.5$ mol l^{-1} , $j=50$ mA cm^{-2} , (b) $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2]=0.2$ mol l^{-1} , $j=12$ mA cm^{-2} , (c) $[\text{CuCl}_2]=0.5$ mol l^{-1} , $j=27$ mA cm^{-2} . Tomado de la referencia [90].

función de correlación, que evita los problemas de la anchura local [20]. Los exponentes calculados por Pastor y Rubio son similares a los de la clase de universalidad de MBE lineal para el caso de agregados compactos de Cu crecidos a bajas corrientes (medidos siempre antes de la aparición de estructuras de tipo arborescente). En la tabla 2.1.2 resumimos los resultados más relevantes de estos experimentos.

2.2 Ecuaciones fundamentales

Aunque vamos a dedicar los capítulos 4 y 5 a estudiar unas ecuaciones de continuas de evolución, necesitamos algunas de estas ecuaciones para entender las reglas de evolución del modelo discreto del próximo capítulo.

2.2.1 ECD

Para describir por completo la dinámica de ECD necesitamos una ecuación de difusión para cada especie (cationes y aniones), una ecuación para el campo eléctrico en el interior

Autores	Escalado	Tipo de agregado
Pastor y Rubio [126, 20]	Corriente baja, $\alpha = 1.3$, $\beta = 0.40$ Corriente alta, columnar	Compacto
Schilardi <i>et al.</i> [143]	Tiempos cortos, inestable Tiempos largos, KPZ	Ramificado <i>Dense branching</i>
Kahanda <i>et al.</i> [68]	$ \eta $ grande, no definido $ \eta $ pequeño, KPZ	Ramificado Compacto y columnar
Iwamoto <i>et al.</i> [65]	$\alpha_{loc} = 0.87$, $\beta = 0.45$, ζ superrugoso?	Compacto

Tabla 2.1: Tabla resumen del escalado dinámico obtenido en diferentes experimentos.

de la celda, otra ecuación para el fluido entre los electrodos y una más que describa el transporte de materia sobre la superficie (difusión superficial). Si denotamos por C y A las concentraciones de cationes y de aniones respectivamente, entonces:

$$\partial_t C = -\nabla \cdot \mathbf{J}_c, \quad (2.1)$$

$$\partial_t A = -\nabla \cdot \mathbf{J}_a, \quad (2.2)$$

$$\mathbf{J}_c = -D_c \nabla C + \mu_c \mathbf{E} C + \mathbf{v} C, \quad (2.3)$$

$$\mathbf{J}_a = -D_a \nabla A - \mu_a \mathbf{E} A + \mathbf{v} A, \quad (2.4)$$

donde $D_{c,a}$ son los coeficientes de difusión catiónico y aniónico, $\mu_{c,a}$ sus movilidades, y \mathbf{E} el campo eléctrico a través de la celda, que está relacionado con C y A mediante la ecuación de Poisson:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = -\nabla^2 \phi = e(z_c C - z_a A)/\varepsilon, \quad (2.5)$$

donde ez_c y $-ez_a$ son las cargas de los cationes y de los aniones, respectivamente, ϕ el potencial eléctrico, y ε la permitividad del fluido. La velocidad \mathbf{v} del fluido obedece la ecuación de Navier-Stokes, aunque supondremos que dicha velocidad es despreciable en celdas muy estrechas. La densidad de corriente eléctrica, J , viene dada por:

$$J = F(z_c \mu_c C + z_a \mu_a A) E = \sigma(t) E, \quad (2.6)$$

donde F es la constante de Faraday (la carga de un mol de electrones), E el módulo del campo eléctrico y σ es la conductividad eléctrica aparente. Inicialmente la concentración de cationes y aniones es constante e idéntica en toda la celda. Cuando se aplica el campo eléctrico los aniones se mueven en dirección al ánodo y los cationes en dirección al cátodo. Cuando éstos llegan al cátodo, se reducen formando sobre él un agregado de partículas neutras. Por contra, los aniones no se agregan sino que se apilan en el ánodo. Dicho ánodo se disuelve a un ritmo tal que se crean nuevos cationes al mismo ritmo al que se agregan otros en el cátodo. Por esta razón la dinámica no es simétrica respecto a las dos especies. Los aniones se alejan del cátodo a una velocidad $\mu_a E$, y en las proximidades del ánodo se forma una región en la que hay un exceso de carga positiva llamada zona de depleción o *región de carga espacial*, por lo que el campo eléctrico aumenta considerablemente en

virtud de la ecuación (2.5). Algunos autores [2, 25, 89] apuntan a que el agregado crece para intentar atenuar el elevado valor del campo eléctrico. Por esta razón, y como se ha comprobado experimentalmente [44], el agregado crece a la velocidad de migración de los aniones $V_{\text{agregado}} = \mu_a E$. Fuera de esta región, las concentraciones de cationes y aniones son iguales a las iniciales, por lo que la conductividad aparente, σ , y el campo eléctrico son constantes:

$$E = \frac{J}{F(z_c \mu_c C + z_a \mu_a A)} = \text{constante.} \quad (2.7)$$

Por último, una vez que los cationes se han reducido, aquellos átomos que se encuentren en la superficie del agregado pueden difundir sobre ella movidos por los gradientes de potencial químico. La corriente de partículas resultante, \mathbf{J}_s , conserva el número de partículas sobre la superficie y viene dada por (para una discusión detallada, véase la referencia [112]):

$$\mathbf{J}_s = \frac{\gamma \nu D_s \Omega}{k_B T} \nabla_s \kappa, \quad (2.8)$$

donde γ es la tensión superficial; ν la concentración media de partículas sobre la superficie; D_s la difusividad superficial; Ω el volumen molar del depósito; κ es la curvatura local de la intercara en cada punto, y ∇_s es el gradiente tomado a lo largo de la superficie. En definitiva, la difusión superficial tiende a reducir la curvatura local.

El sistema se completa con las condiciones de contorno en ambos electrodos para cada ecuación, aunque posponemos la discusión de dichas condiciones de contorno al capítulo 4.

2.2.2 CVD

Un dispositivo típico de CVD [124] consta de una celda (también llamado reactor) en la que se mezclan los reactantes con un gas portador. El reactor se ha calentado previamente a temperaturas superiores generalmente a los 400° C. Los reactantes dan lugar a una nueva especie que difunde en el vapor hacia el sustrato y forma sobre él una película. Llamamos c a la concentración de esta especie que se agrega en el sustrato. Dicha concentración obedece la ecuación de difusión,

$$\partial_t c = D \nabla^2 c, \quad (2.9)$$

donde D es la difusividad de las partículas. A una cierta distancia L del sustrato (generalmente mucho mayor que el espesor final de la película) se abastece continuamente al sistema de partículas reactivas, por lo que siempre habrá una concentración uniforme, c_a , y por tanto

$$c(x, z = L; t) = c_a. \quad (2.10)$$

A diferencia de ECD, en este caso sólo hay una especie reactiva y además difunde aleatoriamente en todas las direcciones, es decir, no hay una dirección preferente. Sin embargo, veremos en el capítulo 4 cómo ambos sistemas se pueden describir por el mismo conjunto de ecuaciones.

Capítulo 3

Modelo discreto

En este capítulo presentamos Multiparticle Biased Diffusion Limited Aggregation (MBDLA), un modelo discreto que permite estudiar la influencia de los diferentes mecanismos de transporte responsables del crecimiento de depósitos electroquímicos. La validez del modelo se establece por comparación con los experimentos.

3.1 Introducción

En este capítulo sólo vamos a comparar con experimentos de ECD dado que los de CVD se realizan sobre sustratos bidimensionales, así que llamaremos generalmente *cationes* a las partículas difusivas. No obstante, los resultados de MBDLA con el parámetro $p = 0$ (ver más abajo) se pueden utilizar para entender la relevancia de los parámetros en CVD.

El modelo DLA [168], que hemos presentado en el capítulo 1, es idóneo para estudiar ECD. No obstante, lo que hace interesante a DLA, su simplicidad, es también su punto débil. Obviamente, cuando la concentración de cationes es considerable, considerar la disolución formada por una partícula solitaria difundiendo es demasiado restrictivo. Esta limitación amplifica el apantallamiento que una rama con una altura superior a la media ejerce sobre las demás, puesto que la partícula difusiva se agregará a ella con mayor probabilidad aumentando aún más su altura. Por esta razón, se han estudiado algunas extensiones *multipartícula* de DLA [40, 115, 156, 163]. En el límite en el que la concentración de partículas es próxima a la unidad, el agregado deja de ser fractal [156], aunque para tales valores de la concentración, en el experimento real, la difusividad de las partículas puede depender localmente de la concentración por lo que el modelo perdería su validez.

Otra de las limitaciones de DLA consiste en suponer que la partícula se mueve con idéntica probabilidad en todas las direcciones de la red. Por contra, en un experimento real de ECD, los cationes están sometidos a la acción de un campo eléctrico que los empuja

hacia el cátodo. Este hecho obliga a introducir una dirección preferente, como fue realizado en un trabajo pionero de Meakin [108].

El modelo que presentamos incorpora no sólo todos estos ingredientes, sino además una probabilidad asociada a la reducción de los cationes (y que denotaremos *probabilidad de pegado*) y la difusión superficial (DS) de las partículas que han alcanzado el agregado. Su nombre es Multiparticle Biased Diffusion Limited Aggregation (MBDLA) con DS, y es el primer modelo multipartícula en que dichas partículas son empujadas¹ en una cierta dirección, en este caso, hacia el cátodo. MBDLA fue introducido en [141] para estudiar la influencia del campo eléctrico aplicado en la composición de aleaciones magnéticas y amorfas de CoP crecidas por ECD a corriente constante. Queremos hacer hincapié en que, a pesar de que MBDLA es un modelo mesoscópico, reproduce cualitativamente la morfología obtenida en los experimentos y cuantitativamente la composición de la aleación resultante, identificando además la corriente eléctrica con uno de los parámetros del modelo, y permitiendo relacionar el tiempo de simulación con el de los experimentos.

3.2 Descripción del modelo

Estamos interesados en el estudio de ECD en celdas quasi-bidimensionales con geometría paralela; por esta razón, definimos el modelo en un retículo cuadrado de dimensiones L_x (ancho) por L_z (alto). Llamamos *pixels* a las celdillas de dicho retículo. La parte superior de la celda representa el ánodo, que en este caso actúa simplemente como *generador* de partículas, siendo la parte inferior el cátodo, en el que tiene lugar la reacción que da lugar al depósito. Para evitar el efecto que pueda tener el tamaño finito del sistema, consideramos condiciones de contorno periódicas lateralmente y reflectantes en la parte superior. Entre ambos electrodos colocamos inicialmente, de manera aleatoria, una cierta concentración c de caminantes aleatorios, que representan a los *cationes*. Nuestro modelo ignora explícitamente la dinámica de los aniones, que está acoplada con la de los cationes por la ecuación (2.5), asumiendo que dicha dinámica asegura implícitamente la electroneutralidad a lo largo de la celda. De este modo, las ecuaciones (2.1) y (2.3) pueden reescribirse como:

$$\partial_t C = D_c \nabla^2 C + \mu_c E \partial_z C. \quad (3.1)$$

Esta suposición es estrictamente correcta en todo el sistema salvo en una pequeña región cercana al cátodo llamada *zona de depleción*. La anchura característica, l , de esta zona depende del voltaje aplicado V a través de la relación $l \sim V^{2/3}$ [25]. En los experimentos con los que vamos a comparar a lo largo de este capítulo, o a los que hemos hecho referencia en el capítulo anterior, esta región varía entre 10 y 100 μm . Comparando el máximo valor (100 μm) con la anchura lateral característica de las ramas resultantes en ese caso (cuyo orden de magnitud es 1mm), encontramos que estas ramas son del orden de 5 a 10 veces mayores que la zona de depleción. Trasladando esta relación a nuestro modelo, vemos que cuando se aplican campos eléctricos intensos (grandes valores de p , ver más abajo), las ramas resultantes tienen una anchura del orden de los 50 *pixels*; por tanto, la zona de depleción que observaríamos en estas unidades será, a lo sumo de 5 a 10 *pixels*. Esto significa que para pequeños campos aplicados, el modelo es lo suficientemente preciso,

¹En inglés *biased*.

y para campos grandes (en el peor de los casos) puede haber algunas discrepancias. No obstante, en esta situación, las partículas del modelo experimentan una fuerza muy intensa por lo que se dirigen balísticamente hacia el agregado, al igual que si existiese la mencionada zona de depleción, en la que el campo eléctrico crece significativamente.

La condición inicial evoluciona como sigue: Cada paso de tiempo (discreto) se elige un caminante aleatorio y se mueve hacia uno de los cuatro sitios vecinos a su posición con probabilidades $1/(4+p)$, si lo hace hacia arriba, a derecha o a izquierda; y con probabilidad $(1+p)/(4+p)$, si lo hace hacia abajo, es decir hacia el cátodo. Estas probabilidades se obtienen de una discretización por diferencias finitas de la ecuación (3.1). Teniendo presente que la dinámica de los cationes en la disolución es mucho más rápida que la del agregado (aproximación cuasiestática), podemos tomar $\partial_t C \simeq 0$, luego:

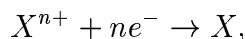
$$0 \simeq \frac{D_c \tau}{a^2} (C_{x+a,z}^t + C_{x-a,z}^t + C_{x,z+a}^t + C_{x,z-a}^t - 4C_{x,z}^t) + \frac{\mu_c E \tau}{a} (C_{x,z+a}^t - C_{x,z}^t), \quad (3.2)$$

donde a y τ son los pasos espacial y temporal de la discretización. De aquí se deduce que:

$$C_{x,z}^t = \frac{C_{x+a,z}^t + C_{x-a,z}^t + C_{x,z-a}^t + (1+p)C_{x,z+a}^t}{4+p}, \quad (3.3)$$

donde $p = \mu_c a E / D_c$. Podemos interpretar $C_{x,z}^t$ como la probabilidad de que haya una partícula en (x, z) en el instante t , por lo que la ecuación (3.3) nos dice que la probabilidad de que la partícula provenga de $(x-a, z)$, $(x+a, z)$ y $(x, z-a)$, es $1/(4+p)$, y que lo haga de $(x, z+a)$ es $(1+p)/(4+p)$. El parámetro p es directamente proporcional al campo eléctrico aplicado, E , y por la ecuación (2.7) también lo será a la corriente J fuera de la región de carga espacial, tal y como se comprobó experimentalmente en la referencia [141] para el sistema CoP. Queremos hacer notar que las probabilidades utilizadas en aquel trabajo eran $1/4$ hacia la derecha o la izquierda; $(1/4) - p$ hacia arriba; y $(1/4) + p$ hacia abajo. Estos valores se deducen de manera análoga tomando diferencias centradas en la derivada con respecto a z , y definiendo $p = \mu_c a E / 8D_c$, por lo que la corriente de partículas en la dirección ánodo-cátodo es también proporcional a p . La razón principal por la que preferimos las reglas definidas a partir de la ecuación (3.3) es que en este caso p puede variar entre 0 e ∞ (es decir entre difusión pura y movimiento balístico); en cambio, con la antigua elección, el valor máximo que podía tomar p era 0.25, valor para el que la probabilidad de moverse lateralmente sigue siendo $1/2$ ($1/4$ hacia cada lado), que es bastante grande. Aunque los resultados son semejantes con ambas elecciones, sólo son estrictamente equivalentes en el límite de bajas corrientes (es decir, cuando p es pequeño).

Después de que se haya elegido el sitio de destino, la partícula se mueve si ese sitio de la red está vacío; en caso contrario, elegimos otra partícula y repetimos el proceso. Una vez que la partícula se ha movido, si la nueva posición tiene algún vecino próximo que pertenece al agregado (recordemos, el cátodo en el instante inicial), se pega a él con probabilidad s , o puede seguir moviéndose en el futuro con probabilidad $1 - s$. La *probabilidad de pegado*, s , está relacionada con la energía de activación de la reacción:



donde X^{n+} representa un cierto ion del elemento X que hace las veces de catión. A medida que los cationes se pegan al agregado, se crean más en el ánodo, en número tal que se mantiene constante la concentración c en la región disponible de la celda (aquella que no está ocupada por el depósito). Esta *condición de contorno* asegura que la distancia entre el agregado y el ánodo no influye en la dinámica, tal como ocurriría si dicha distancia fuese infinita. Experimentalmente, esto significa que la distancia entre los electrodos es mucho mayor que la dimensión lateral del experimento, como ocurre en la mayoría de los experimentos presentados en el capítulo anterior. Además, con esta elección el flujo de partículas es constante en cada etapa de la simulación, lo que sería el análogo discreto de las condiciones galvanostáticas.

Como ya hemos indicado, el parámetro p está relacionado con la densidad de corriente J . Asimismo, la concentración c está relacionada con la concentración media de cationes en el experimento, aunque sólo cualitativamente, es decir, $c = 0.1$ no significa que tengamos una concentración 0.1 M. En principio para un rango considerable de valores de c (típicamente entre 0.01 y 0.1), el sistema no es especialmente sensible a la concentración. El papel que desempeña la concentración es aumentar la probabilidad de que una partícula alcance las regiones más bajas del agregado. En cambio, para concentraciones muy pequeñas ($c \rightarrow 0$), el inevitable apantallamiento que ejercen las ramas más altas sobre las más bajas da lugar a inestabilidades (que se denominan *Laplacianas*) que dominan todo el proceso y que no siempre son relevantes en ECD. Por tanto, la *presión* de cationes, generada simplemente por la interacción de *volumen excluido*, tiene una influencia no trivial en el agregado resultante.

Uno de las dificultades asociadas a los modelos Monte Carlo reside en la elección de una buena escala de tiempo, de tal modo que sea equivalente a la escala característica de tiempo en el sistema físico. Parece en principio, como se comprobó en [141], que ambos tiempos son equivalentes si definimos el paso de simulación como el tiempo necesario para que una partícula salte, con o sin éxito². Otras definiciones, como el paso Monte Carlo, que es el tiempo medio necesario para que todas las partículas se muevan al menos una vez, dan resultados básicamente idénticos. En el contexto de los modelos de crecimiento SOS, se define el paso temporal como el tiempo medio necesario para se complete una capa del agregado (que es equivalente a la altura media del mismo), pero, como mostraremos más adelante, los depósitos electroquímicos no crecen necesariamente con velocidad constante, y por tanto, la altura media no crece linealmente con el tiempo. Por ello, esta regla es artificial en nuestro contexto y no la hemos utilizado. Como veremos en la sección 3.7, para cada experimento particular se puede redefinir la unidad de tiempo que hemos elegido para que coincida con el tiempo experimental.

Más adelante añadiremos reglas específicas para la difusión superficial (DS), que como veremos jugará un papel clave en el modelo. Antes, es importante discutir qué ocurre con los mecanismos introducidos hasta aquí.

3.3 Morfologías de MBDLA sin DS

Los resultados numéricos se pueden agrupar en aquéllos relativos a los aspectos morfológicos de los agregados y la concentración de partículas en la disolución, y aquéllos relativos al carácter autoafín de la superficie del agregado y los exponentes de rugosidad

²Denominado en la literatura como *Monte Carlo trial*.

que la caracterizan. Empezamos por ocuparnos en esta sección de los primeros, y estudiaremos los segundos tras haber introducido la DS.

Comenzamos la discusión analizando la influencia de la corriente eléctrica (representada por p), la probabilidad de pegado (s) y la concentración. En la figura 3.1 mostramos un diagrama de morfologías con $0 \leq p \leq 5$, y $0.01 \leq s \leq 0.5$, para una concentración de cationes $c = 0.05$. El caso $p = 0$ y $s = 1$ corresponde a DLA multipartícula. De dicha figura se deduce que aumentando la corriente eléctrica, o disminuyendo la probabilidad de pegado, el agregado es más compacto. Este fenómeno está relacionado con el carácter estabilizador de los parámetros p y s , como demostraremos en el capítulo 5. De hecho, cuanto mayor sea p mayor será el flujo de partículas que alcanzan el agregado en la dirección perpendicular al cátodo. Este flujo reduce la probabilidad de que el catión se pegue al agregado lateralmente y por tanto atenúa el posible apantallamiento de las ramas más altas sobre las más bajas. Este efecto se amplifica aún más si reducimos s , puesto que el catión no se pegará en el primer lugar que encuentre y tenderá a acercarse al agregado y rellenar los *valles*. Este primer resultado, es decir, el hecho de que aumentando el campo eléctrico se compactifica el depósito es similar al resultado experimental obtenido por Trigueros *et al.* [154] mostrado en la figura 2.4. Asimismo, es interesante observar que en el contexto del CVD [114], se ha comprobado que una disminución de la probabilidad de pegado conlleva la atenuación del crecimiento ramificado.

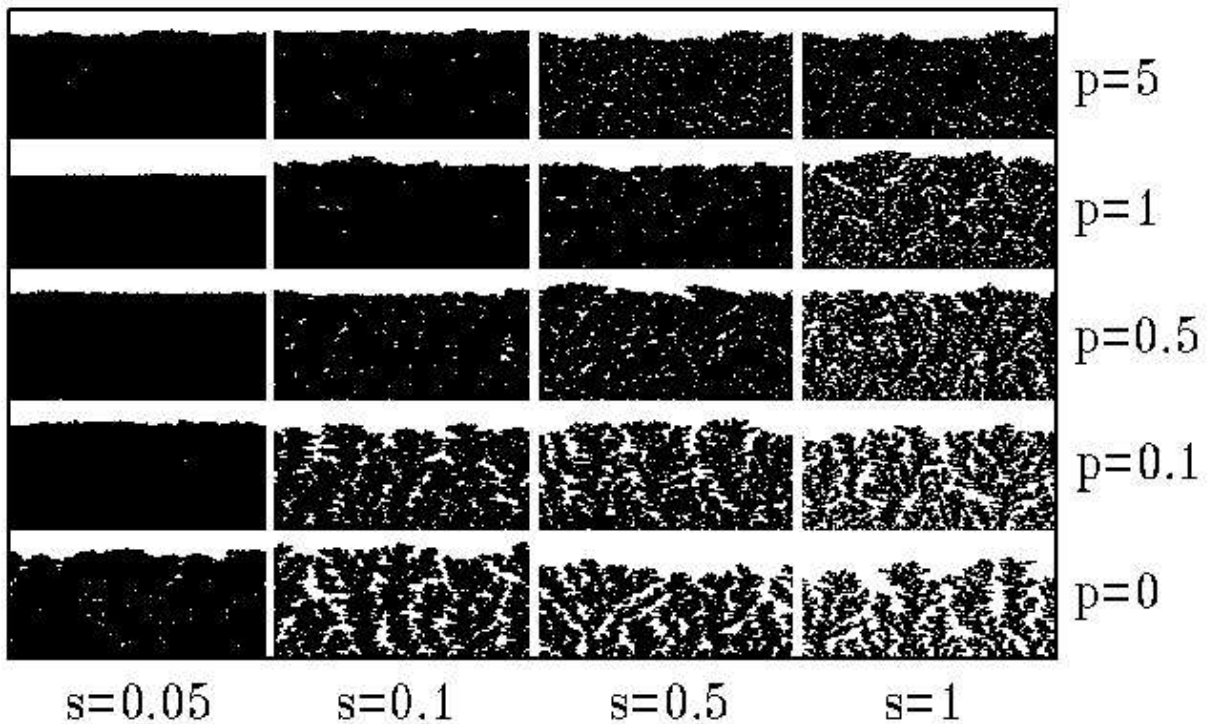


Figura 3.1: Morfologías obtenidas con MBDLA sin difusión superficial para sistemas de dimensión 256×400 con una concentración media de cationes $c = 0.05$. Los demás parámetros son los indicados en la figura.

Además de la comparación cualitativa entre las morfologías obtenidas con MBDLA y

las obtenidas en algunos experimentos, hemos medido otros parámetros que se puedan comparar también cuantitativamente. En particular, calculamos la concentración media de cationes en el baño a tiempos equiespaciados en régimen estacionario (después de la inestabilidad, ver más abajo), que mostramos en la figura 3.2. La separación entre los perfiles de concentración demuestra que la velocidad de crecimiento del agregado es constante. Lèger *et al.* [89, 90] han publicado algunos resultados consistentes con este comportamiento estacionario, y que coincide con una ley del tipo (válida para $z > z_0$):

$$C(z) = c_a + (c_0 - c_a)e^{-(z-z_0)/l_D}, \quad (3.4)$$

donde z_0 es la posición media del agregado, c_a es la concentración media de cationes, c_0 la concentración en el agregado (que en este caso es prácticamente cero), y l_D es la longitud de difusión relacionada con la velocidad del agregado V y con el coeficiente de difusión D_c catiónico por la relación $l_D = D_c/V$. Como se puede ver en la figura 3.2, la ecuación (3.4) se ajusta muy bien a los resultados obtenidos con MBDLA. En la figura 3.3 mostramos el colapso de los perfiles de concentración mostrados en la figura 3.2 restando en cada caso el valor medio de la posición del frente, z_0 , para diferentes tiempos. Este colapso confirma el hecho de que el perfil de concentraciones es estacionario (no se deforma con el tiempo). Las pequeñas diferencias de dichos perfiles en las proximidades del agregado se deben a la rugosidad del mismo. La longitud de difusión, l_D , obtenida ajustando los datos de simulación a la ecuación (3.4) es aproximadamente 15 pixels para todos los perfiles. Comparando esta longitud con la anchura lateral característica de las ramas podemos ver que dichas ramas son unas 2 ó 3 veces l_D . Repitiendo este análisis con los resultados aportados por Lèger *et al.* [90], se puede ver que las ramas tienen una anchura de 1 mm aproximadamente, que es el doble de la longitud de difusión 0.5 mm. Así que la longitud de difusión obtenida con nuestro modelo es físicamente consistente. Hemos realizado la comparación de escalas para otros parámetros en los que el agregado resultante es ramificado y este orden de magnitud es idéntico (en concreto, el ancho de las ramas varía entre 1.5 y 4 veces la longitud de difusión para diferentes valores de p) luego el paralelismo con los experimentos no se limita a unos parámetros específicos adecuadamente seleccionados.

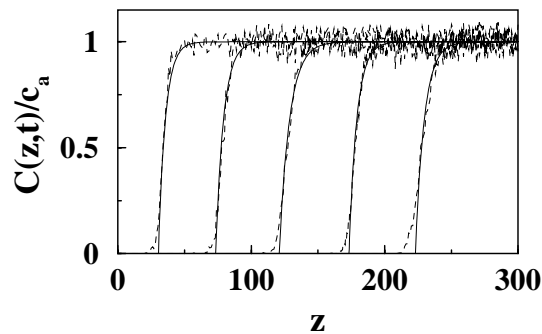


Figura 3.2: Perfiles de concentración para un sistema 512×300 con parámetros $p = 1$, $s = 1$, y $c = 0.1$ sin difusión superficial. Las líneas discontinuas representan los datos de simulación y las continuas el mejor ajuste de dichos datos a la ecuación (3.4). La altura z desde el cátodo viene dada en espaciados de red.

Para terminar, mostramos la posición media del agregado (o del frente de concentraciones, ya que se mueven a la misma velocidad) frente al tiempo en el gráfico interior de

la figura 3.3. Como se puede ver claramente, el agregado crece con velocidad constante en el régimen estacionario.

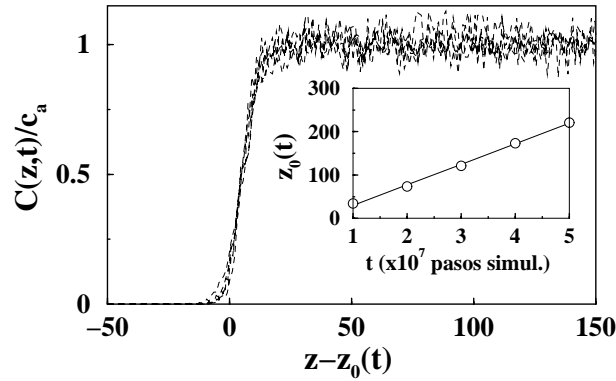


Figura 3.3: Perfiles de concentración colapsados usando los valores de z_0 obtenidos del ajuste de la ecuación (3.4). Gráfica interior: La posición media del agregado (o del frente de concentración), z_0 , frente al tiempo.

3.4 Discusión: Relevancia de la DS

Acabamos de ver como, en condiciones galvanostáticas, MBDLA reproduce satisfactoriamente algunos experimentos de ECD siempre que p no sea demasiado pequeño. Sin embargo, es imposible comprender la inesperada compactificación de los agregados en experimentos a bajas corrientes (o bajos voltajes) [68, 126, 154], o el crecimiento de tipo columnar encontrado en otras situaciones ya que, por desgracia, los agregados de MBDLA son siempre ramificados a bajos valores de p , a no ser que se reduzca de manera fenomenológica la probabilidad de pegado, tal y como se hizo en [141]. De este modo, cuanto menor sea p menor será s y se obtendrán agregados más compactos. Sin embargo, esta es una suposición *ad hoc* que no se puede verificar experimentalmente, y además, no es muy justificable teóricamente. Por otra parte, esta aproximación no reproduce otras morfologías, como las de López-Salvans *et al.* [101] o Kahanda *et al.* [68].

En este punto, resulta instructivo considerar cuidadosamente el trabajo de Kahanda *et al.* [68]. De acuerdo a sus resultados, los agregados se hacen más densos conforme el sobrepotencial disminuye, y están compuestos por un conjunto de columnas que son más anchas en la parte superior respecto a la inferior. Se puede interpretar este fenómeno como un efecto relacionado con la difusión superficial: Cuando una partícula llega a la parte superior de una columna, difunde a lo largo de su superficie, y si la longitud de difusión superficial es menor que el perímetro de la columna, la partícula nunca alcanzará su base, ni mucho menos otra columna adyacente. Como resultado de esta limitación, los pilares adoptan esa estructura de triángulo invertido, tan característica. Pastor y Rubio [126, 127] también han encontrado estructuras similares a corrientes bajas. Por último, revisando el diagrama de morfologías de Trigueros *et al.* de la página 24, podemos ver como, para diferencias de potencial pequeñas, todos los agregados obtenidos son compactos. Puesto que la inestabilidad de tipo laplaciano se amplifica a corrientes bajas (para las que los cationes difunden aleatoriamente y apenas experimentan ninguna fuerza hacia el cátodo),

tiene que existir un elemento estabilizador que mueva las partículas hacia lugares con coordinación más alta.

En suma, resulta evidente que MBDLA carece de un ingrediente fundamental, y el candidato más obvio es la difusión superficial.

3.5 Implementación de la DS en MBDLA

Hemos investigado tres reglas diferentes para incorporar la DS en MBDLA, actuando todas ellas en el instante en el que un catión se pega en el lugar del agregado que cuente con un único vecino próximo. De estas tres reglas, dos de ellas son de movilidad limitada, que denotamos como *reglas A y B*, y otra de difusión colectiva, que denotamos *regla C*, y que pasamos a describir a continuación.

Regla A. La partícula recién incorporada al agregado salta siempre en la misma dirección, a la derecha o a la izquierda desde su posición actual, hasta que alcanza un sitio de la intercara del agregado con dos o tres vecinos, o hasta que ha realizado l saltos. Esta regla de difusión es similar, aunque no idéntica, a la estudiada en [174] para deposición balística con difusión superficial.

Regla B. En este segundo caso permitimos que la partícula realice un camino aleatorio sobre el agregado hasta que aumente el número de coordinación, añadiendo una cierta probabilidad λ (que llamamos *probabilidad de supervivencia*) de quedar permanentemente pegada a su posición actual en cada salto. Este tipo de movimiento se denomina camino aleatorio mortal [59].

La última regla se caracteriza por una serie de probabilidades de salto de tipo Arrhenius y, lo que es más importante, porque la difusión en la disolución y en la superficie son simultáneas:

Regla C: Cuando una partícula llega a un cierto sitio con coordinación 1, se agrega y salta a alguno de sus vecinos próximos con probabilidad $p_n = \exp[-E_0 + (n-1)E_a]$, donde E_0 y E_a son energías de activación adimensionales, y n es el número de coordinación del lugar de destino. Si la nueva posición de la partícula tiene más de un vecino, se agrega irreversiblemente a ese lugar. En caso contrario, identificamos esa partícula para que pueda seguir difundiendo por la superficie en el futuro. Así, tenemos dos clases de partículas: aquellas que difunden en la disolución, distribuidas homogéneamente con concentración c , y aquellas que pueden hacerlo por la superficie del agregado. Con probabilidad r elegimos una partícula del baño, que evoluciona según las reglas introducidas en la sección anterior, y con probabilidad $1 - r$ una sobre la superficie, que salta a sus vecinos próximos de la misma manera en que lo hizo en el primer salto. Esta regla está en la línea de las reglas de difusión colectiva empleadas en estudios de MBE, más allá de la aproximación SOS [31, 82, 144].

La principal diferencia de las reglas A y B con respecto a la regla C es que la última introduce una escala de tiempo característica $\tau_d = r^{-1}$, mientras que en los otros casos la difusión es instantánea, por lo que una partícula que difunde no se ve afectada por la dinámica colectiva del resto. Como veremos más adelante, la regla C es la única que reproduce satisfactoriamente la influencia de la difusión superficial en el escalado dinámico y en la morfología. A este respecto, es importante señalar que introducir reglas de tipo Arrhenius solamente no basta para modelar la difusión superficial, sino que el ingrediente

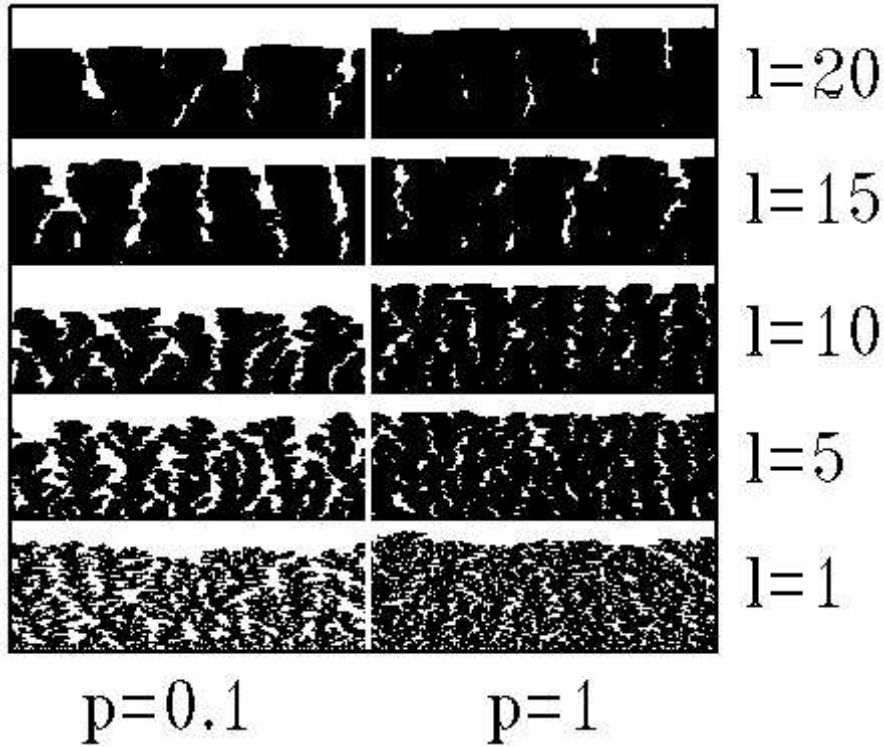


Figura 3.4: Morfologías obtenidas con MBDLA y la regla A de difusión superficial, y parámetros $s = 1$ y $c = 0.1$. El resto de los parámetros son los indicados. El tamaño del sistema es 256×400 espaciados de red.

fundamental es la dinámica simultánea en la disolución y en la superficie. Otra ventaja de la regla C es que permite introducir la temperatura de manera trivial identificando $E_{0,a} \rightarrow E'_{0,a}/k_B T$. Hemos estudiado exhaustivamente la regla C con los valores $E_0 = 3$ y $E_a = 1$, simplemente para obtener probabilidades menores que 1. Variar E_0 es equivalente a redefinir la escala temporal τ_d , y variando E_a aumentamos las diferencias entre un salto a un sitio con 1, 2 ó 3 vecinos, aunque distintas elecciones proporcionan resultados análogos.

3.6 Morfologías de MBDLA con DS

Analicemos en detalle las morfologías obtenidas con cada regla. La regla A, por definición, introduce una longitud de difusión, l . Si $l \gg 1$, la partícula salta y casi siempre aumenta su coordinación, como se puede ver en la figura 3.4, donde mostramos algunas morfologías en función de p y de la longitud de difusión l . Como puede apreciarse, aparecen estructuras de tipo *triángulo invertido*; no obstante, la parte superior de las columnas es demasiado plana y poco realista. Otro problema reside en que al disminuir p obtenemos agregados más compactos pero surcados por grietas. En el caso de la regla B, la longitud de difusión se introduce indirectamente por medio de la probabilidad de supervivencia λ (véase el apéndice B). La longitud de difusión media viene dada por $l_d = 1/(2\lambda^{1/2})$. Las morfologías obtenidas con esta regla se muestran en la figura 3.5. Una vez más, y a pesar del hecho de que la regla B permite difundir a las partículas aleatoriamente sobre el agregado, las columnas que se forman durante el crecimiento vuelven a ser completamente planas en su

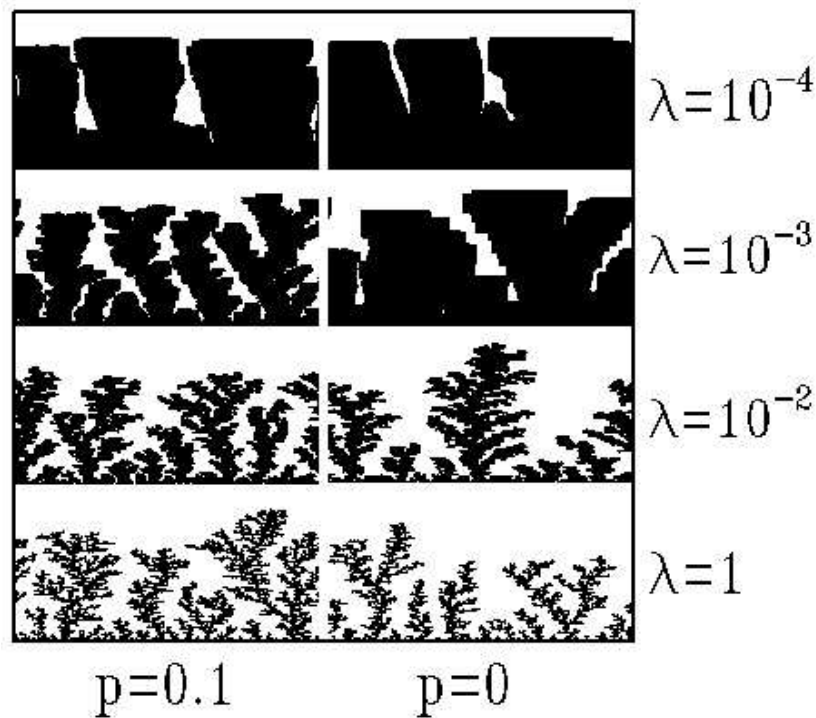


Figura 3.5: Morfologías obtenidas con MBDLA y la regla B de difusión superficial, y parámetros $s = 1$ y $c = 0.1$. El resto de los parámetros son los indicados. El tamaño del sistema es 256×400 espaciados de red.

parte superior, por lo que también debemos desechar la regla B.

Estos dos tropiezos fueron los que nos llevaron a la conclusión de que la difusión superficial instantánea es demasiado drástica para ECD. Teniendo en cuenta que la característica principal de MBDLA es su carácter no local, las interacciones entre las partículas en disolución y en la superficie debe ser relevante, y de ahí nuestra propuesta de la regla C, que incorpora el acoplamiento entre escalas temporales. En la figura 3.6 mostramos diferentes morfologías generadas con esta regla. La diferencia con las otras reglas resulta evidente: Los pilares que se crean son rugosos en su parte superior y por tanto similares a los publicados por Kahanda *et al.* [68] y Pastor y Rubio [126] (compárese la figura 2.5 de la página 26 con la morfología obtenida para $p = 0.1$ y $r = 0.95$ en la figura 3.6). Más aún, la compactificación de los agregados a bajas corrientes aparece de forma natural, como se puede apreciar en la secuencia de agregados que aparece en cada fila (con el mismo valor de r).

Se puede entender la influencia de la DS con argumentos sencillos a partir de las escalas temporales involucradas en la simulación. Por una parte, el flujo de partículas que llegan al agregado define un tiempo característico τ_p (que típicamente es inversamente proporcional a p). Una vez que las partículas han llegado al agregado difunden por su superficie hasta que encuentran un sitio con coordinación mayor que uno, o se encontrarán con otra partícula que difunde formando un dímero estable que no puede moverse. Por esta razón, cuanto mayor sea p (cuanto menor sea τ_p), mayor será la probabilidad de que se forme uno de estos dímeros, y la longitud media de difusión superficial será bastante pequeña. Cuando p es pequeño, la situación no es tan simple. Por una parte, el tiempo medio entre dos

llegadas a la superficie, τ_p , es grande, y por el otro, las partículas apenas experimentan la fuerza del campo eléctrico aplicado, por lo que la mayoría de ellas se pegarán en la parte superior de las columnas. El hecho de que lleguen menos partículas a los *valles* del agregado incrementa la inestabilidad Laplaciana responsable de la estructura característica de columnas y *valles*.

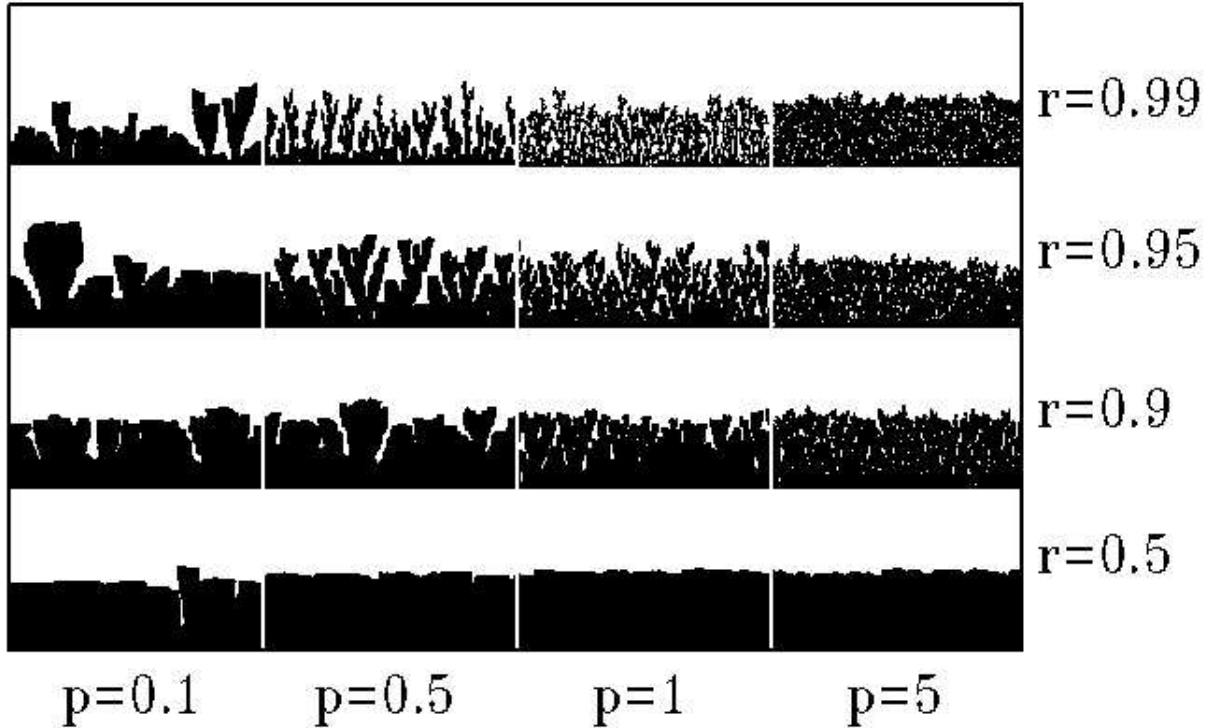


Figura 3.6: Morfologías obtenidas con MBDLA y la regla C de difusión superficial, y parámetros $s = 1$ y $c = 0.1$. El resto de los parámetros son los indicados. El tamaño del sistema es 256×400 espaciados de red.

Para concluir con el análisis de los parámetros de MBDLA, mostramos el efecto de la concentración de electrolito, c . La figura 3.7 exhibe los cambios morfológicos debidos a los diferentes valores de c , entre 0.01 y 0.1, tomando diferentes valores de p , sin DS. Nótese que cuando $c \rightarrow 0$, el límite de bajas corrientes coincide exactamente con DLA (figura 2.1). Por lo tanto, con el fin de atenuar la inevitable inestabilidad característica de DLA, debemos mantener una concentración de electrolito finita. La anchura característica de las ramas depende de c como se puede ver, y aunque no hay una correspondencia directa entre las concentraciones física y simulada, esto no supone una limitación del modelo.

3.7 Escalado dinámico

En la sección anterior hemos mostrado cómo la inspección de las morfologías permite apreciar la relevancia de los parámetros del modelo así como entender su relación. Sin embargo, para poder comparar con otros modelos y experimentos, debemos tomar algún criterio cuantitativo, como por ejemplo el análisis de los exponentes de rugosidad de la superficie del agregado. Para ello, definiremos la altura del agregado en la posición espacial

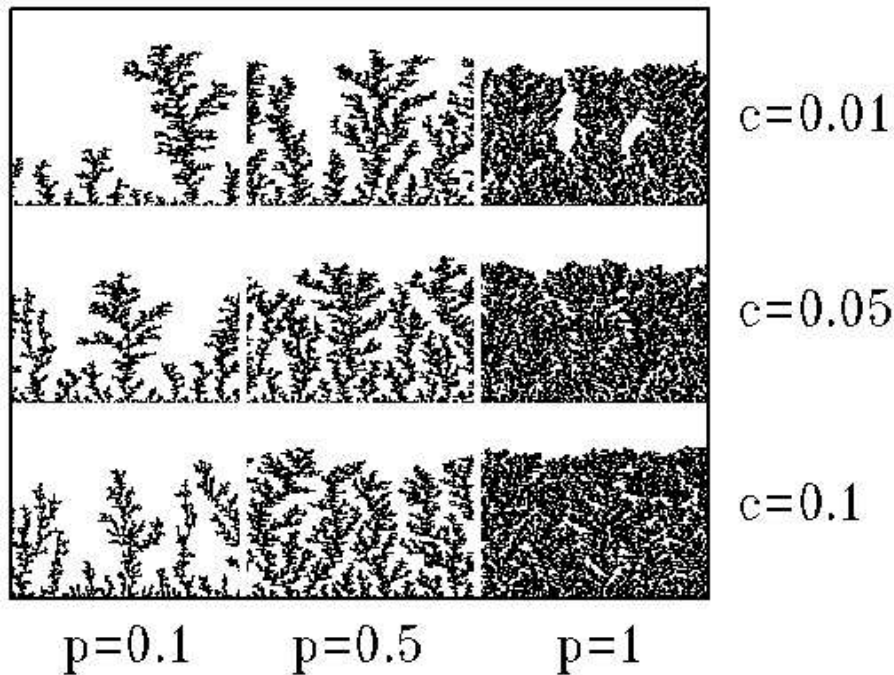


Figura 3.7: Morfologías obtenidas con MBDLA con parámetros $s = 1$ y sin difusión superficial. El resto de los parámetros son los indicados. La dimensión de cada sistema es 256×400 .

x en un cierto instante t mediante un campo escalar $h(x, t)$, y aplicaremos el estudio del escalado dinámico presentado en el capítulo 1.

Antes de pasar al análisis de MBDLA debemos matizar algunos puntos. En algunos casos, MBDLA desarrolla agregados ramificados, por lo que algunas ramas quedan ocultas por debajo de otras. Sin embargo, la zona activa del agregado, es decir, aquellos sitios de la superficie en los que la probabilidad de que se pegue una nueva partícula es mayor, corresponde a la curva que se construye tomando el punto más alto $h(x, t)$ en cada posición horizontal x , como se puede ver en la figura 3.8 donde las zonas más probables corresponden a aquellas con una tonalidad gris más oscura. Para determinar esta probabilidad (o mejor dicho la frecuencia de llegada) partimos de un agregado y repetimos la dinámica presentada en la sección 3.2 salvo que en lugar de pegar nuevas partículas, cuando una partícula llega a un sitio incrementamos en una unidad el contador asociado a dicho sitio y eliminamos la partícula difusiva. La definición de $h(x, t)$ no asegura que los exponentes medidos estén libres de interpretaciones [75], aunque sean consistentes con datos teóricos y experimentales [69]. La situación no es tan crítica cuando reducimos la probabilidad de pegado, s , o la razón de difusión *disolución/superficie*, r , ya que los agregados son compactos y no hay regiones que se superpongan a otras. En este caso, la función $h(x, t)$ es idéntica al perfil del agregado.

Por analogía con la sección anterior, comenzaremos por el análisis de MBDLA sin DS. En este caso, MBDLA presenta tres regímenes temporales diferentes. A tiempos cortos, la anchura global $W(L, t)$ escala con el tiempo con exponente $\beta = 0.5$, siendo éste el exponente característico del ruido. Esta etapa corresponde a tiempos en los cuales la longitud de correlación lateral es del orden del espaciado de red. Después de este transitorio asociado

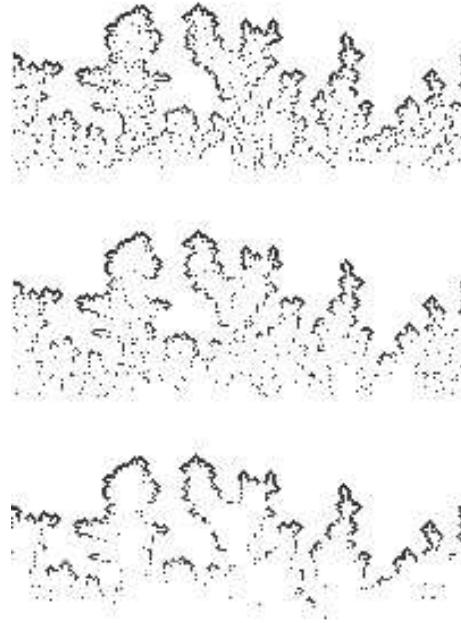


Figura 3.8: Las tonalidades más oscuras corresponden a los lugares en los que se han agregado más partículas, utilizando, de arriba a abajo: 2000, 20000 y 200000 partículas de prueba. Como puede verse, las zonas más oscuras corresponden casi siempre a los puntos más altos en cada columna.

con el ruido, las longitudes cortas y largas están sujetas a condiciones diferentes puesto que el campo Laplaciano asociado a la difusión de los cationes en la disolución produce efectos no locales, como apantallamiento o sombreado. Por tanto existe una dinámica a escalas pequeñas asociada directamente a las reglas de evolución del modelo, y otra a escalas grandes asociada al crecimiento macroscópico de ramas. Como cabe esperar, los exponentes de rugosidad local y global, α_{loc} y α respectivamente, son diferentes y la intercara no es autoafín. El exponente de crecimiento β es mayor que el del ruido ($\beta > 0.5$) porque algunas ramas comienzan a crecer a expensas de las otras, y en consecuencia la anchura de la intercara crece rápidamente. Este régimen es idéntico incluso si hay DS para valores de r mayores que 0.85, por lo que más adelante nos ocuparemos del escalado anómalo en esta etapa. Por último, a tiempos largos, las ramas se ensanchan lateralmente y tropiezan con las ramas vecinas conduciendo al sistema a un régimen estacionario caracterizado por la clase de universalidad de KPZ, cuyos exponentes son $\alpha = 1/2$, $\beta = 1/3$ y $z = 3/2$. En la figura 3.9 se pueden ver la anchura global frente al tiempo y los tres regímenes previos a la saturación de la intercara. Como ya hemos expuesto antes, la definición de $h(x, t)$, despreciando los salientes que ocultan regiones del agregado con altura inferior, puede arrojar algunas dudas acerca de la validez de los exponentes calculados para MBDLA. Para confirmar nuestros resultados, hemos medido el exceso de velocidad producido al utilizar un sustrato inicial inclinado e imponiendo condiciones de contorno helicoidales en los laterales, tal y como hemos descrito en el capítulo 1. El gráfico interior de la figura 3.10 muestra que ese exceso de velocidad media se ajusta bien a una parábola, como se espera para crecimientos de tipo KPZ (ver ecuación 1.25), y el comportamiento de $\bar{h}(t)$

corroborar este resultado (figura 3.10).

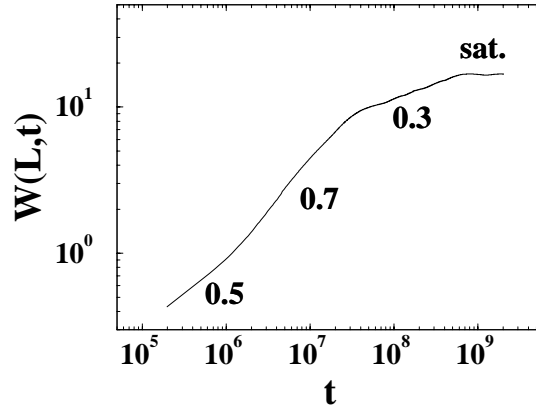


Figura 3.9: Gráfico log – log de la anchura global frente al tiempo para MBDLA, con parámetros $p = 1$, $s = 1$, $c = 0.05$ y sin difusión superficial, para un sistema 512×800 . Las etiquetas indican la pendiente en cada tramo temporal, hasta alcanzar el valor de saturación.

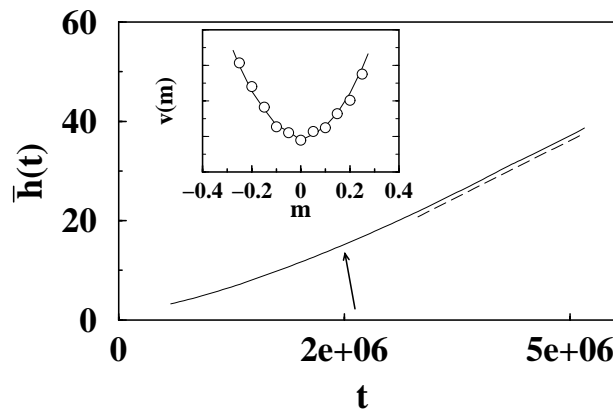


Figura 3.10: Altura media de la intercara frente al tiempo con parámetros $p = 4$, $s = 1$, $c = 0.05$ sin difusión superficial. La flecha muestra el final de la inestabilidad. La línea discontinua representa el crecimiento lineal esperado del tipo KPZ. Gráfico interior: Exceso de velocidad media, en unidades arbitrarias, para los mismos parámetros usando diferentes inclinaciones m . Los círculos representan los valores de simulación, y la línea sólida el mejor ajuste a una parábola.

Estos resultados concuerdan excelentemente con los obtenidos por Schilardi *et al.* [143] en crecimiento de depósitos de Ag en condiciones galvanostáticas (véase figura 3.11). Estos autores caracterizaron el frente siguiendo la evolución de la anchura global, que también presenta tres regímenes: Un transitorio inicial con un comportamiento que no han podido determinar debido a la resolución espacial del dispositivo experimental, con pendiente próxima a 0.5 (aunque medida con sólo un par de puntos); un segundo transitorio con $\beta > 1$ caracterizado por el crecimiento de ramas aisladas; y un tercer régimen asintótico caracterizado por los exponentes de KPZ. Queremos hacer hincapié en el hecho de que estos

experimentos son posteriores a nuestra predicción sobre el comportamiento asintótico de tipo KPZ, y no al revés. En el citado trabajo también se representa la altura media frente al tiempo lo que permite detectar la transición entre el régimen inestable y el régimen lineal, de acuerdo una vez más con las predicciones de MBDLA, tal como se puede ver en la figura 3.10. Nótese que, en el régimen inestable, el experimento proporciona un valor $\beta > 1$ (de hecho el crecimiento es exponencial por lo que quizá no tenga demasiado sentido definir β), mientras que en el caso de MBDLA este valor está comprendido entre 0.5 y 1. La razón es que MBDLA evoluciona en tiempos discretos, y por tanto, un valor de β superior a la unidad implicaría que la anchura crece más rápido que la propia altura media de la intercara. Por último, estos experimentos nos permiten verificar si la elección que hemos hecho de paso temporal es adecuada, comparando la evolución de la morfología durante el experimento y durante la simulación. Definiendo en nuestro modelo 1.75×10^6 pasos de simulación como 3 minutos de experimento, obtenemos una serie de agregados (panel de la derecha de la figura 3.11) cuya semejanza con los experimentales (panel de la izquierda de la figura 3.11) no deja lugar a dudas. En la referencia [141] se hacía una comparación similar. Para una corriente de 0.02 mA cm^{-2} , 2.5 minutos correspondían a 3.5×10^7 pasos de simulación, por lo que los órdenes de magnitud son comparables.

Estudiemos ahora el escalado dinámico que presenta MBDLA empleando las diferentes reglas de DS. Los agregados generados con las reglas A y B están caracterizados por el crecimiento de columnas con la parte superior anormalmente plana; entonces $\beta \rightarrow 0$ cuando $l \rightarrow \infty$ para la regla A, y $\beta \rightarrow 0$ cuando $\lambda \rightarrow 0$ para la regla B. Como puede verse en la figura 3.12, no hay universalidad respecto a ambos parámetros, es decir, los exponentes de rugosidad dependen de la elección particular de los parámetros.

El comportamiento de MBDLA con la regla C es algo más complicado. Podemos reconocer tres regiones de parámetros que dan lugar a situaciones distintas:

0.05 $\lesssim r \lesssim 0.25$. La limitación $r \geq 0.05$ se debe sólo a que el tiempo de computación preciso para estudiar el modelo para valores inferiores es extremadamente largo. El tiempo característico de difusión es largo y las partículas difunden bastante rápido sobre la superficie (recordemos que se eligen partículas sobre la superficie con probabilidad $1 - r$ en cada paso temporal), dando lugar a agregados compactos excepto si $p \lesssim 0.05$ en cuyo caso la inestabilidad Laplaciana crea columnas y depresiones. Después de un corto transitorio, la anchura global crece despacio e, independientemente de la corriente aplicada, los exponentes de rugosidad son compatibles con los de la clase de universalidad de EW, dados por la ecuación (1.9). En la figura 3.13 mostramos el colapso de la anchura global frente al tiempo de simulación reescalado simplemente como $t \rightarrow t/\tau_d$. Esta figura no sólo confirma los exponentes de EW, sino que demuestra que los resultados se pueden reescalar para $r = \tau_d^{-1}$ en un amplio rango de valores entre 0.05 y 0.5. Luego, aunque experimentalmente no seamos capaces de medir el tiempo característico de difusión, nos basta con saber que en una cierta región de parámetros el comportamiento es idéntico, y la diferencia está en que en unos casos el agregado crecerá más rápido y en otros menos. En la figura 3.14 mostramos el colapso del espectro de potencia $S(k, t)$ utilizando $\alpha = 1/2$ y $\beta = 1/4$, y que es consistente con el escalado tipo Family-Vicsek dado por las ecuaciones (1.21) y (1.22). Este tipo de escalado dinámico se ha observado en experimentos de ECD en sustratos bidimensionales [160].

0.3 $\lesssim r \lesssim 0.7$. Para valores grandes de p , el agregado es compacto y crece con velocidad constante. El escalado es similar al del caso precedente. Cuando $p \rightarrow 0$, la intercara

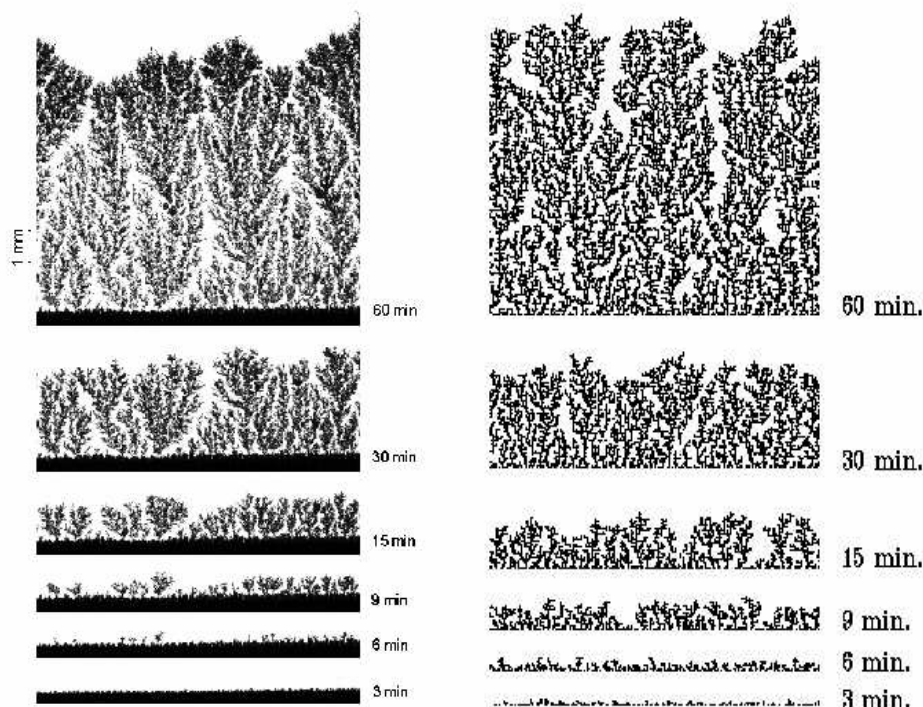


Figura 3.11: Izquierda: Micrografías tomadas *in situ* mostrando la evolución de la intercara desde $t = 0$ hasta $t = 60$ minutos para electrodepositos de Ag con $j = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ en $5 \times 10^{-3} \text{ M Ag}_2\text{SO}_4 + 10^{-2} \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$. Cortesía de Roberto Salvarezza. Derecha: Secuencia de instantáneas de la evolución de un agregado crecido con MBDLA con $p = 0.75$, $s = 1$ sin difusión superficial. En nuestro caso 3 minutos corresponden a 1.75×10^6 pasos de simulación.

es inicialmente rugosa y el exponente β está en el rango $0.375 - 0.425$ (véase figura 3.15). En algunos experimentos se han obtenido exponentes similares en las primeras etapas del crecimiento [126, 127]: Dichos exponentes son consistentes con los de la clase de universalidad del modelo MBE lineal, ecuación (1.31), es decir $\alpha = 3/2$, $\beta = 3/8 = 0.375$, y $z = 4$. Dado que $\alpha > 1$, las superficies generadas con este modelo son superrugosas. En nuestro caso, esta corta etapa cesa cuando la altura media de dicha superficie es del orden de 8 a 10 monocapas, y la anchura global $W(L, t)$ está en torno a 1. Este orden de magnitud es compatible con el obtenido en los citados experimentos, aunque nuestro espectro no es superrugoso sino que la cola de $S(k, t)$ a grandes valores de k presenta un desplazamiento temporal (figura 3.16), que es incompatible con el comportamiento esperado para la ecuación (1.31), y que tampoco puede explicarse en términos de escalado anómalo intrínseco puesto que daría lugar a un valor de $\alpha_{loc} > 1$ que es físicamente irreal [93]. Como veremos en el capítulo 5, lo que ocurre es que se superpone la inestabilidad a la rugosidad dando lugar a ese *aparente* desplazamiento del espectro. Después de este transitorio, los agregados son todavía compactos, pero empiezan a desarrollar columnas. Cuando éstos aparecen, el

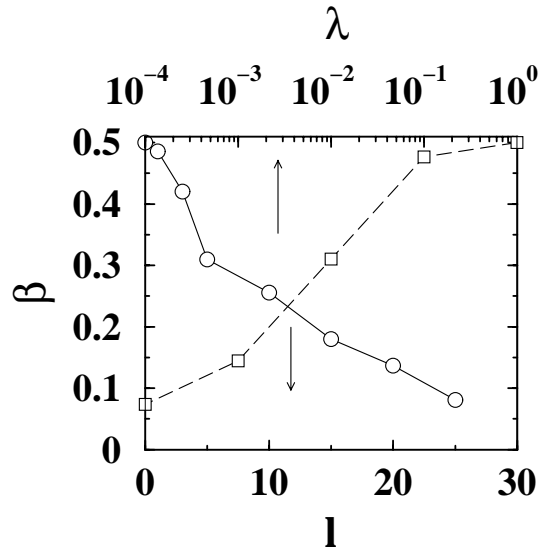


Figura 3.12: Dependencia del exponente de crecimiento β en (\circ) la longitud de difusión (regla A) y (\square) la probabilidad de pegado λ (regla B).

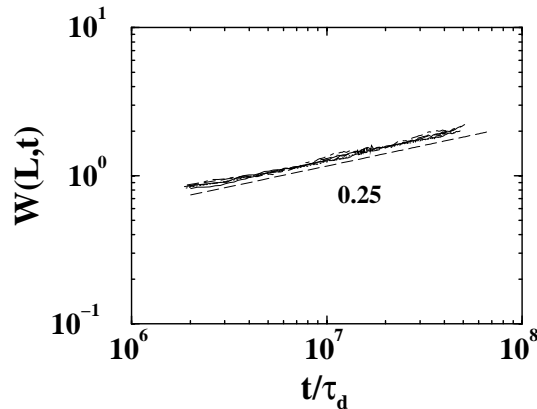


Figura 3.13: Anchura global frente a t/τ_d para $r = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ y 0.25 , con $p = 0.5, s = 1$ y $c = 0.05$. La línea discontinua es una ayuda visual, con pendiente 0.25.

exponente β aumenta mucho debido a las grandes pendientes de los laterales de dichas columnas. La figura 3.17 muestra este drástico aumento de la anchura global.

$0.85 \lesssim r$. Finalmente, cuando el tiempo de difusión es corto, podemos encontrarnos tres situaciones diferentes en función de la corriente p . Para grandes valores de p los cationes se dirigen balísticamente hacia el agregado y el transitorio inestable tiende a desaparecer (como ya hemos dicho, en el límite $p \rightarrow \infty$, MBDLA corresponde al modelo conocido como deposición balística (DB), que pertenece a la clase de universalidad de KPZ [6, 107]). Cuando $p \gtrsim 1$ el agregado crece como MBDLA sin DS con parámetros similares, excepto que en este caso la densidad de los agregados es ligeramente mayor. Es decir, a tiempos cortos detectamos un transitorio caracterizado por un valor del exponente β asociado al ruido, seguido por un régimen intermedio que es inestable a causa de las ramas que crecen aisladas las unas de las otras, y por último, el frente del agregado que pertenece a la clase

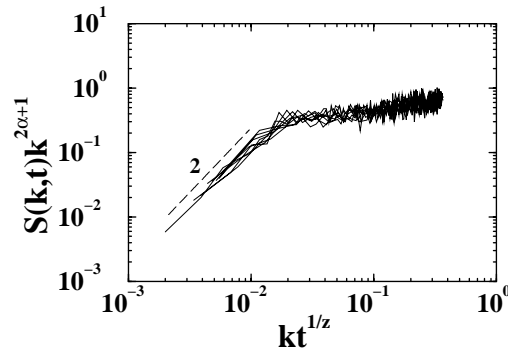


Figura 3.14: Espectro de potencia colapsado para parámetros $p = 2$, $s = 1$, $r = 0.1$ y $c = 0.05$ usando los exponentes de la clase de universalidad de EW a seis tiempos equiespaciados desde 8×10^6 a 3×10^7 pasos de simulación. La línea discontinua tiene una pendiente $2\alpha + 1 = 2$.

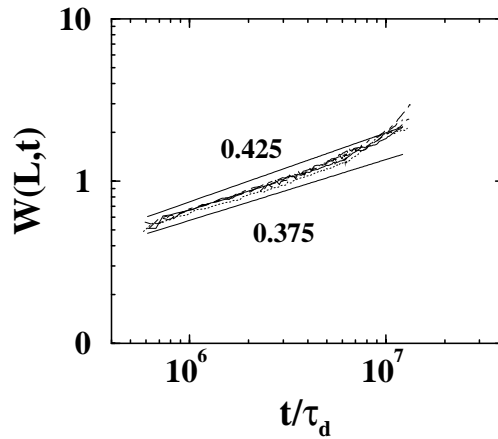


Figura 3.15: Anchura global frente a t/τ_d para $r = 0.35, 0.40, 0.45, 0.55$ y 0.60 , con $p = 0.5$, $s = 1$ y $c = 0.1$. Las líneas continuas por encima y por debajo de las curvas numéricas son una ayuda visual, con pendientes 0.425 (encima) y 0.375 (debajo).

de universalidad de KPZ. Las intercaras obtenidas en el régimen inestable (un ejemplo de las cuales se recoge en la figura 3.18) no son autoafines sino que presentan escalado anómalo intrínseco. En la figura 3.19 se puede ver el espectro de potencia para $r = 0.85$, $p = 4$, y $s = 1$. Como puede notarse, a escalas pequeñas (k grandes) se aprecia un ligero desplazamiento temporal del espectro, característico del escalado anómalo intrínseco. La figura 3.20 muestra el colapso de dicho espectro y la figura 3.21 el de la correlación altura-altura, $C(l, t)$, empleando en ambos casos los exponentes: $\alpha = 1.78$, $\alpha_{loc} = 0.49$, $z = 2.51$, y $\beta = 0.71$. Vemos que para las dos funciones la consistencia es excelente.

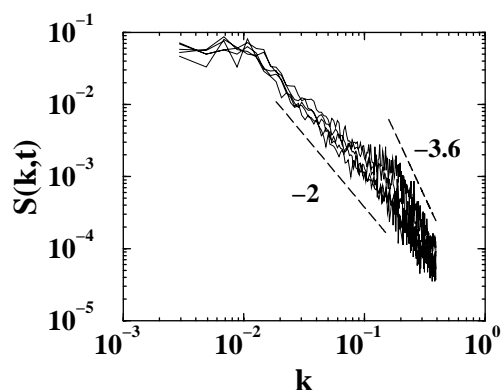


Figura 3.16: Espectro de potencia de una intercara obtenida con $p = 0.5$, $s = 1$, $r = 0.5$ y $c = 0.1$ a seis tiempos equiespaciados desde 1×10^7 a 5×10^7 . Los espectros de potencia a escalas cortas (k grandes) son anómalos. Las líneas discontinuas son una ayuda visual.

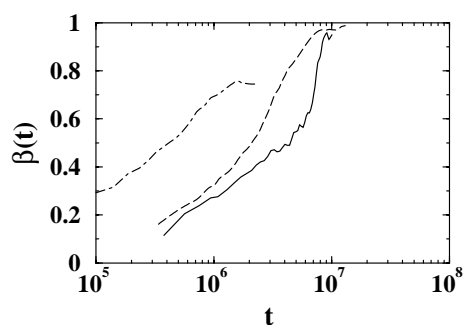


Figura 3.17: Evolución del exponente de crecimiento β con el tiempo para agregados compactos con grietas. Línea sólida: $p = 0.1$ y $r = 0.45$; línea discontinua: $p = 0.1$ y $r = 0.5$; y línea punto-rayas: $p = 0.1$ y $r = 0.7$.

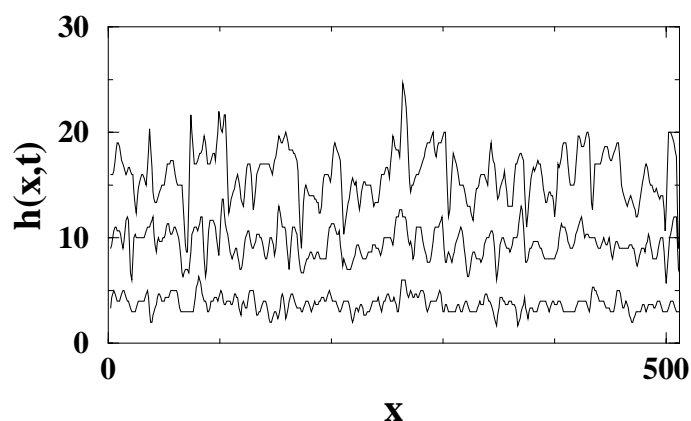


Figura 3.18: Evolución dinámica de la altura $h(x, t)$ con $p = 4$, $r = 0.85$, $s = 1$ y $c = 0.1$. Las intercargas fueron tomadas en $t = 1.2 \times 10^7$, 2.1×10^7 y 3×10^7 pasos de simulación.

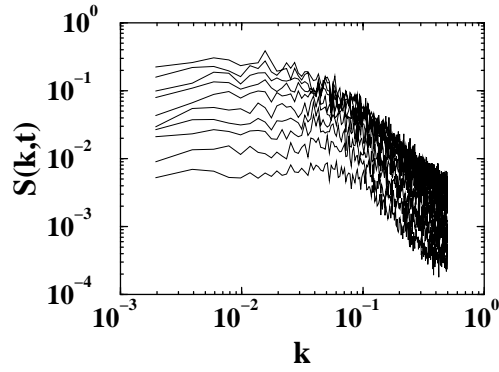


Figura 3.19: Espectro de potencia anómalo intrínseco con $p = 4$, $r = 0.85$, $s = 1$, y $c = 0.1$. Las líneas corresponden al espectro de potencia para tiempos 3×10^6 , 6×10^6 , 9×10^6 , 1.2×10^7 , 1.5×10^7 , 1.8×10^7 , 2.1×10^7 , 2.4×10^7 , 2.7×10^7 y 3×10^7 pasos de simulación.

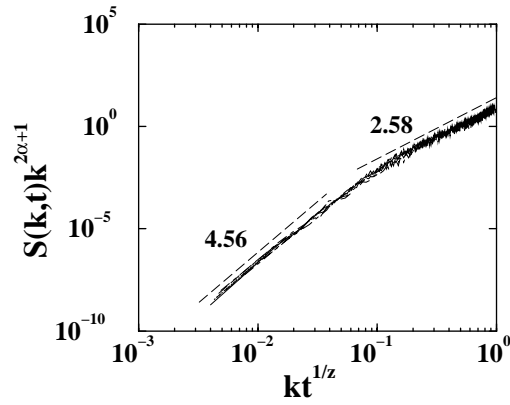


Figura 3.20: Espectro de potencia colapsado para las cinco últimas curvas de la figura 3.19 usando $\alpha = 1.78$, $z = 2.51$, $\beta = 0.71$, y $\alpha_{loc} = 0.49$. Las líneas discontinuas muestran las pendientes deducidas a partir de las ecuaciones (1.34) y (1.35) para esos exponentes.

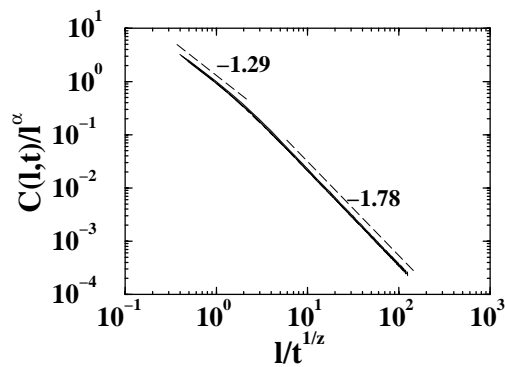


Figura 3.21: Correlación altura-altura colapsada para los mismos parámetros que en la figura 3.20 usando $\alpha = 1.78$, $z = 2.51$, $\beta = 0.71$, y $\alpha_{loc} = 0.49$. Las líneas discontinuas muestran las pendientes deducidas a partir de la ecuación (1.33) para esos exponentes.

Capítulo 4

Un modelo de frontera libre

Nuestro propósito en este capítulo es presentar un modelo genérico de crecimiento limitado por difusión basado en primeros principios, que permite derivar una ecuación diferencial estocástica no lineal para la evolución de la superficie.

4.1 Introducción

La ecuación de KPZ [70] (véase el capítulo 1) es la ecuación de crecimiento más estudiada ya que, en principio, se puede aplicar a cualquier sistema en el que una superficie crece por aporte externo de materia (es decir, que no se debe a la difusión superficial). No obstante, hay muy pocos experimentos en los que se hayan medido los exponentes de KPZ (el de Schilardi *et al.* [143] o el de Ojeda *et al.* [120], por citar alguno), incluso en experimentos diseñados a tal efecto [36]. Por esta razón se ha cuestionado la validez de la ecuación de KPZ en los últimos años. Aún más, algunos autores [82] consideran que ni siquiera puede ser una buena descripción de sistemas con interacciones no locales (como el crecimiento limitado por difusión que nos ocupa a nosotros) aunque su dinámica sea claramente no conservada. En esta clase de sistemas suelen aparecer estructuras como ramas, columnas, dedos o montículos, con una cierta longitud característica (o incluso varias simultáneamente [91]). La aparición de estas estructuras, que desestabilizan una superficie inicialmente plana, se ha explicado mediante un análisis de estabilidad lineal, que consiste en estudiar la evolución de una perturbación pequeña y periódica de una superficie inicialmente plana, a partir de una versión lineal de las ecuaciones del sistema considerado. Esta clase de análisis predicen un crecimiento exponencial, lo cual no parece estar de acuerdo con el hecho de que se puede controlar el experimento de tal modo que la velocidad de crecimiento sea constante (al menos después de un transitorio inicial) .

Hasta la fecha se han propuesto algunos modelos de crecimiento limitado por difusión,

de los cuales el que acabamos de discutir es, hasta donde sabemos, el más correcto y general: sin embargo, no se ha realizado ningún estudio teórico de la rugosidad basado en primeros principios. Generalmente, los estudios teóricos de ECD tratan de la evolución de las concentraciones de iones, de la diferencia de potencial entre electrodos, y de su acoplamiento [10, 25, 44, 58, 89, 105]; de la estabilidad lineal de una superficie plana perturbada sinusoidalmente en función de los parámetros del sistema [9, 27, 39], y más recientemente [92], a partir de la aproximación de campo medio, de la interrelación entre la densidad del agregado y la concentración de partículas. En el caso de CVD, todos los trabajos teóricos (excepto [120]) están basados en la llamada teoría clásica de CVD [124, 157] que resumiremos en la sección 4.2.2. A partir de este modelo Bales *et al.* [4] han propuesto una ecuación de evolución para la frontera. Dicha ecuación predice un crecimiento exponencial y además no tiene en cuenta el papel de las fluctuaciones, por lo que pensamos que el problema debe ser reformulado. Recientemente, Ojeda *et al.* [120] han estudiado la rugosidad de la superficie de una película bidimensional de SiO_2 crecida por CVD, y han propuesto, de manera fenomenológica, una ecuación diferencial estocástica similar a la ecuación (1.46) del capítulo 1. Ni los estudios de ECD ni los de CVD son capaces de predecir o determinar la importancia de las fluctuaciones en el crecimiento rugoso, columnar o ramificado, probablemente por suponer que las fluctuaciones son irrelevantes frente a los valores medios. No obstante, en un sistema no local y no lineal como el crecimiento limitado por difusión, estas fluctuaciones microscópicas pueden amplificarse a escalas macroscópicas.

Por consiguiente, es preciso formular una teoría de crecimiento limitado por difusión, basada en primeros principios, que nos permita:

1. Tratar de determinar si KPZ es de verdad una buena ecuación y describe el crecimiento limitado por difusión a tiempos largos y escalas grandes.
2. Verificar si teóricamente se puede justificar la evolución a velocidad constante del agregado.
3. Comprobar si los dos puntos anteriores son compatibles con el desarrollo de estructuras inestables con una longitud característica.

En este capítulo, vamos a presentar un modelo unificado de ECD y CVD. Este modelo estudia el acoplamiento entre un *vapor* y una superficie a la que se agregan partículas que provienen de ese *vapor*. A partir de estas ecuaciones obtendremos, bajo ciertas aproximaciones, una ecuación diferencial estocástica no lineal que describe la evolución de la superficie, teniendo en cuenta el ruido asociado a las fluctuaciones de los diferentes mecanismos de transporte involucrados. Esta ecuación nos permitirá (ya en el capítulo 5) determinar, por una parte, bajo qué condiciones aparecerán estructuras inestables, y que parámetros las caracterizan en el régimen lineal; y por otra parte, determinar si el régimen asintótico es en efecto KPZ. Por último, trataremos de entender algunos experimentos a partir de la ecuación para la frontera y, en la medida de lo posible, entender la influencia de los distintos parámetros de MBDLA, y las razones por las que este modelo discreto describe tan satisfactoriamente el crecimiento de electrodepositos.

4.2 Ecuaciones fundamentales

4.2.1 ECD

El sistema de ecuaciones (2.1)-(2.5) de la página 28 modela el transporte de masa (iones) en la disolución, y se ha estudiado analítica y numéricamente [7, 13]. Estas ecuaciones se complican considerablemente cuando los cationes reaccionan con el electrodo depositándose sobre él, porque se modifican las condiciones de contorno; sin embargo, se pueden reescribir en una forma más tratable, siguiendo las referencias [26, 90]. Supongamos que el depósito se mueve con una cierta velocidad V (no confundir con la velocidad v en las ecuaciones (2.3) y (2.4), que está asociada a la convección del fluido, y que hemos considerado nula), de tal modo que, en el sistema de referencia comóvil con la superficie del agregado, definimos $z = 0$ como la posición media de dicha superficie, y $z = \infty$ como la posición del ánodo (es decir, que estamos considerando el caso en el que el tamaño del agregado es mucho menor que la separación entre los electrodos). Además, consideraremos en lo sucesivo que la densidad de corriente eléctrica, J , es constante.

En la región electroneutral, es decir, a distancias al agregado mayores que la longitud de difusión l_D , la carga asociada a los aniones y a los cationes es idéntica, luego $z_a A = z_c C$. Podemos explotar esta igualdad para simplificar notablemente el problema en esta región. Si multiplicamos la ecuación (2.1) por $z_c \mu_a$, y le sumamos la ecuación (2.2) multiplicada por $z_a \mu_c$ podemos escribir

$$\partial_t C = D \nabla^2 C, \quad (4.1)$$

o equivalentemente,

$$\partial_t A = D \nabla^2 A, \quad (4.2)$$

ya que $z_a A = z_c C$. En estas dos ecuaciones hemos definido la difusividad equivalente D como

$$D = \frac{\mu_c D_a + \mu_a D_c}{\mu_a + \mu_c}. \quad (4.3)$$

De este modo, el transporte de masa se reduce a una única ecuación de difusión. Puede parecer extraño que en estas ecuaciones haya desaparecido la parte asociada al campo eléctrico, aunque dicha contribución tiene su reflejo en la relación entre D y las movilidades iónicas. Recordemos que esto sólo es válido en la región electroneutral (véanse en las referencias [26, 90] más detalles sobre esta deducción).

Aparentemente la dinámica de cationes y aniones es simétrica; no obstante, las condiciones de contorno para las concentraciones A y C son distintas, por lo que se rompe esa simetría. Es más, las condiciones de contorno asociadas a A aportan información acerca del campo eléctrico en la región electroneutral y de la velocidad media del agregado. Veamos de qué manera: en el sistema de referencia comóvil con la intercara, la ecuación de difusión será

$$\partial_t C = D \nabla^2 C + V \partial_z C, \quad (4.4)$$

y además, el flujo de partículas cambia debido al movimiento de los iones respecto a la superficie, por lo que [90]

$$\mathbf{J}_c = -D_c \nabla C + \mu_c \mathbf{E} C + V C, \quad (4.5)$$

$$\mathbf{J}_a = -D_a \nabla A - \mu_a \mathbf{E} A + V A. \quad (4.6)$$

Como los aniones no reaccionan con el ánodo, el flujo a través del mismo será cero, por tanto

$$\mathbf{J}_a \cdot \mathbf{n}|_\infty = 0 \Rightarrow V = \mu_a E_\infty, \quad (4.7)$$

ya que es precisamente a grandes distancias del cátodo dónde hay electroneutralidad, y por tanto la concentración aniónica es constante, y su gradiente es nulo.

Por otra parte la densidad de corriente eléctrica, J , viene dada por:

$$\frac{J}{F} = z_c \mathbf{J}_c - z_a \mathbf{J}_a, \quad (4.8)$$

donde F es la constante de Faraday (la carga de un mol de electrones). Sustituyendo las ecuaciones (4.5) y (4.6) en esta ecuación, y teniendo en cuenta que, por una parte $z_a A = z_c C = \text{const.}$, y por otra que $\nabla A = \nabla C = 0$, se deduce

$$\frac{J}{F} = -(\mu_c + \mu_a) E_\infty z_c C_a \Rightarrow V = -\frac{(1 - t_c) J}{F z_c C_a}, \quad (4.9)$$

siendo C_a la concentración catiónica inicial (el subíndice a denota que estamos en las proximidades del ánodo, que en nuestra aproximación está en $z = \infty$), y t_c el número de transporte catiónico (es decir la fracción de corriente transportada por la electromigración de los cationes), que viene dado por

$$t_c = \frac{\mu_c}{\mu_a + \mu_c}. \quad (4.10)$$

La ecuación (4.9) demuestra que la velocidad y la corriente son proporcionales (por convenio tomamos la corriente negativa cuando va dirigida en sentido contrario a la propagación de la superficie, en este caso hacia el cátodo). Las ecuaciones (4.7) y (4.9), que fueron obtenidas por Fleury *et al.* [44] de una manera distinta, y posteriormente por Lèger *et al.* [90], se han comprobado experimentalmente [44, 118].

Hasta ahora hemos visto que el sistema de ecuaciones original se puede reducir a una ecuación de difusión con una frontera que se mueve con una cierta velocidad V relacionada con la densidad de corriente, con el número de transferencia catiónico y con la concentración inicial de iones. Veamos ahora qué ocurre en las proximidades del agregado.

El transporte de carga está controlado por la ecuación de Butler-Volmer [7, 13]:

$$J = J_0 \left[e^{(1-b)\eta z_c F/RT} - \frac{C_\zeta}{C_a} e^{-b\eta z_c F/RT} \right], \quad (4.11)$$

donde R es la constante de los gases; J_0 es la llamada densidad de corriente de intercambio en equilibrio; b es un coeficiente que varía entre 0 y 1 que da una idea de la asimetría

de la barrera energética asociada a la reacción de reducción de los cationes, y que es $1/2$ cuando dicha barrera es simétrica; $\eta = \Delta\phi - \Delta\phi_{eq}$ es el sobrepotencial, que da cuenta de la desviación del potencial eléctrico respecto a su valor de equilibrio¹; C_ζ es el valor de la concentración en la superficie del agregado, definida por la función $\zeta(x, t)$, y C_a , como ya mencionamos antes, es la concentración inicial de cationes en la disolución.

El primer término del segundo miembro de la ecuación (4.11) da cuenta del ritmo de la reacción hacia atrás, $X \rightarrow X^{n+} + ne^-$, y el segundo término, de la reacción hacia adelante, $X^{n+} + ne^- \rightarrow X$. El factor C_ζ aparece por el efecto que tiene el abastecimiento de cationes en la superficie. Como el flujo de aniones en el agregado también es cero (porque no se depositan) la corriente en la frontera se debe sólo a los cationes, es decir,

$$J/F = z_c \mathbf{J}_c \cdot \mathbf{n}|_\zeta. \quad (4.12)$$

Como ya sabemos, el flujo de cationes tiene una contribución asociada a la difusión, y otra a la electromigración. En este caso la corriente asociada a los aniones es nula, y toda la corriente de electromigración se debe a los cationes. Esto permite escribir [13]

$$J/F = -z_c D_c \nabla C \cdot \mathbf{n}|_\zeta + t_c J/F \Rightarrow J = -\frac{z_c D_c F}{1 - t_c} \nabla C \cdot \mathbf{n}|_\zeta, \quad (4.13)$$

con lo que la ecuación (4.11) se reduce a una condición de contorno mixta que relaciona la concentración de cationes en la frontera con su gradiente:

$$\frac{z_c D_c F}{1 - t_c} \nabla C = \frac{J_0}{C_a} e^{-bz_c F \eta / RT} (C_\zeta - C_a e^{z_c F \eta / RT}). \quad (4.14)$$

Por razones que quedarán claras más abajo, definimos

$$K_D = \frac{J_0}{z_c F C_a} e^{-bz_c F \eta / RT}, \quad (4.15)$$

$$C_{eq}^0 = C_a e^{z_c F \eta / RT}, \quad (4.16)$$

y por tanto

$$\frac{D_c}{1 - t_c} \nabla C \cdot \mathbf{n}|_\zeta = K_D (C - C_{eq}^0)|_\zeta. \quad (4.17)$$

La cantidad K_D está relacionada con la probabilidad de pegado de los cationes: cuando la agregación es muy efectiva (es decir la probabilidad de pegado es grande) el sobrepotencial es muy negativo, y K_D crece exponencialmente. Asimismo, la concentración C_{eq}^0 se hace muy pequeña. En este caso, podemos aproximar la ecuación (4.17) por $C \simeq C_{eq}^0$. En el límite en el que el pegado es tan efectivo que la disolución no es capaz de suministrar suficientes partículas al agregado, se cumple $C = 0$ en la frontera, y la densidad de corriente a través del cátodo toma su valor máximo. Dicha corriente se conoce como corriente

¹Cuando la reacción $X^{n+} + ne^- \rightleftharpoons X$ está en equilibrio, se forman dos capas cargadas, una sobre el electrodo, y otra a una cierta distancia de éste, en la disolución. Esas dos capas constituyen un pequeño condensador cuyas placas imaginarias están a una diferencia de potencial $\Delta\phi_{eq}$. Asimismo, se define $\Delta\phi$ como la diferencia de potencial entre el electrodo y un punto cercano a él de la disolución fuera del equilibrio.

limitante o límite. Por contra, si la probabilidad de pegado es pequeña, el sistema está siempre próximo al equilibrio, y entonces $\nabla C \simeq 0$, por tanto no circula corriente.

La ecuación de Butler-Volmer da cuenta del transporte de corriente en la frontera. No obstante, para completar el sistema de ecuaciones debemos considerar la conservación de masa en la superficie. De este modo, la velocidad local de la superficie del agregado es proporcional al flujo de partículas que llegan al mismo, es decir,

$$V_n = -\Omega \mathbf{J}_c \cdot \mathbf{n} = -\frac{\Omega}{z_c F} J, \quad (4.18)$$

donde Ω es el volumen molar, que se define como el cociente entre la masa molar del metal, M , y la densidad media del agregado, ρ . Para un frente plano, $V_n = V$, luego comparando esta ecuación con la ecuación (4.9) deducimos que

$$\frac{M}{\rho} = \frac{1 - t_c}{C_a}, \quad (4.19)$$

lo que también se ha comprobado experimentalmente [44].

Hasta ahora hemos supuesto que la rugosidad de la superficie no afecta a la cinética de la reacción. En realidad, cuando la superficie está curvada, el sobrepotencial tiene una contribución adicional:

$$\frac{z_c F \eta_s}{RT} = \frac{\Omega \gamma}{k_B T} \kappa, \quad (4.20)$$

donde γ es la tensión superficial, y κ la curvatura local. Introduciendo esta expresión en la ecuación (4.17), suponiendo que $bC|_\zeta + (1-b)C_{eq}^0 \simeq C_{eq}^0$ (véase la referencia [13]), y que la curvatura es pequeña (lo que permite desarrollar $\exp[\Omega \gamma \kappa / k_B T]$ en serie),

$$\frac{D_c}{1 - t_c} \nabla C \cdot \mathbf{n}|_\zeta = K_D (C - C_{eq}^0 - \Gamma \kappa)|_\zeta, \quad (4.21)$$

donde $\Gamma = \Omega \gamma C_{eq}^0 / k_B T$.

4.2.2 CVD

Vamos a resumir la teoría clásica de CVD. Recordemos del capítulo 2 que en una celda de CVD la concentración de partículas reactivas obedece la ecuación de difusión

$$\partial_t c = D \nabla^2 c. \quad (4.22)$$

Además, lejos del depósito, $c \rightarrow c_a$. Como la masa se conserva, la velocidad a la que crece un cierto punto sobre la superficie es

$$V_n = \Omega \nabla c \cdot \mathbf{n} - \Omega \nabla_s \cdot \mathbf{J}_s, \quad (4.23)$$

donde estamos considerando que el vapor y la superficie son las fuentes de partículas, por difusión y difusión superficial respectivamente. La constante Ω es el volumen molar del substrato [157] y tiene el mismo significado que en el caso de ECD. En el caso de CVD, la condición de contorno en la intercara será:

$$k_D (c - c_{eq}^0 - \Gamma \kappa) = D \nabla c \cdot \mathbf{n}, \quad (4.24)$$

donde c_{eq}^0 es la concentración local de equilibrio de una intercara plana con un vapor (proporcional a la presión de vapor) y

$$\Gamma = \frac{\gamma c_{eq}^0 \Omega}{k_B T} \kappa. \quad (4.25)$$

La condición de contorno (4.24) aparece en los problemas de difusión cuando las partículas difusivas tienen una cierta probabilidad de pegado, s . En tal caso se puede demostrar que [116]

$$k_D = \frac{s}{2-s} \left(\frac{k_B T}{m} \right)^{1/2}, \quad (4.26)$$

donde m es la masa de la partícula. Cuando la probabilidad de pegado es nula, entonces $\nabla c = 0$, y por tanto el agregado no crece. Por contra, si la probabilidad de pegado es próxima a 1, la magnitud k_D toma valores muy grandes [dado que el coeficiente $(k_B T/m)^{1/2}$ lo es] y la ecuación (4.24) se reduce a la llamada relación de Gibbs-Thompson [124]. Esta ecuación refleja el hecho de que la evaporación es diferente en regiones con curvatura distinta (lo cual se puede entender viendo la figura 1.3 del capítulo 1).

4.2.3 Modelo unificado

Como el lector ya se habrá dado cuenta, ECD y CVD tienen ecuaciones de evolución muy similares (bajo las aproximaciones que hemos hecho). Para destacar dicha similitud, definimos una nueva variable asociada a la concentración de cationes, llamada simplemente c :

$$c \equiv \frac{C D_c}{D(1-t_c)}, \quad (4.27)$$

y análogamente, definimos:

$$k_D = K_D(1-t_c)D/D_c, \quad (4.28)$$

$$c_a = C_a D_c / (1-t_c) D, \quad (4.29)$$

$$c_{eq}^0 = C_{eq}^0 D_c / (1-t_c) D. \quad (4.30)$$

Usando estas definiciones, el conjunto de ecuaciones que proponemos para el crecimiento limitado por difusión es (en el sistema de referencia comóvil con la intercara):

$$\partial_t c = D \nabla^2 c + V \partial_z c, \quad (4.31)$$

$$D \partial_n c = k_D (c - c_{eq}^0 - \Gamma \kappa) |_\zeta, \quad (4.32)$$

$$V_n = \Omega D \partial_n c - B \nabla_s^2 \kappa, \quad (4.33)$$

$$\lim_{z \rightarrow \infty} c(x, z; t) = c_a, \quad (4.34)$$

donde

$$B = \frac{\Omega^2 \gamma \nu D_s}{RT} \quad (4.35)$$

es una constante que mide la importancia de la difusión superficial (y que es nula si la difusión superficial es despreciable) y $\partial_n c = \nabla c \cdot \mathbf{n}|_\zeta$ es la derivada en la dirección normal a la intercara en cada punto. El laplaciano de la curvatura aparece al evaluar el gradiente ∇_s de la corriente dada por la ecuación (2.8).

La no linealidad del sistema está presente en la curvatura y en el vector normal a la superficie

$$\mathbf{n} = \frac{-\zeta_x \mathbf{x} + \mathbf{z}}{\sqrt{1 + (\partial_x \zeta)^2}}, \quad (4.36)$$

siendo \mathbf{x} y \mathbf{z} los vectores unitarios paralelos a los ejes X y Z respectivamente. Con esta definición, la velocidad normal viene dada por

$$V_n = \frac{V + \partial_t \zeta}{\sqrt{1 + (\partial_x \zeta)^2}}. \quad (4.37)$$

4.3 El papel de las fluctuaciones

4.3.1 Ecuaciones generalizadas

Las ecuaciones (4.31)-(4.33) son la versión determinista del problema. Son adecuadas para estudiar el valor medio de la concentración y la estabilidad lineal de una superficie plana bajo perturbaciones de cierta longitud de onda, siempre que sean estables. Pero carecen de un ingrediente crucial: el ruido. El ruido está asociado a las fluctuaciones en el transporte y en la agregación de las partículas. Por tanto, vamos a generalizar las ecuaciones de la siguiente manera:

- Llamamos \mathbf{q} a las fluctuaciones del flujo de partículas, luego $\mathbf{J} \rightarrow \mathbf{J} + \mathbf{q}$ (el flujo será proporcional a $-\nabla c$ como ya vimos en la sección anterior).
- Llamamos \mathbf{p} a las fluctuaciones en la corriente de partículas que difunden sobre la superficie, por tanto $\mathbf{J}_s \rightarrow \mathbf{J}_s + \mathbf{p}$.
- Por último, llamamos χ a las fluctuaciones asociadas al pegado de las partículas en el agregado, es decir, $c|_\zeta \rightarrow c|_\zeta + \chi$.

Los tres términos de ruido, \mathbf{q} , \mathbf{p} y χ , tendrán media nula y correlaciones

$$\langle q^i(\mathbf{r}, t) q^j(\mathbf{r}', t') \rangle = Q \delta_{ij} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t'), \quad (4.38)$$

$$\langle p^s(\mathbf{r}, t) p^s(\mathbf{r}', t') \rangle = P \frac{\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t')}{\sqrt{1 + (\partial_x \zeta)^2}}, \quad (4.39)$$

$$\langle \chi(\mathbf{r}, t) \chi(\mathbf{r}', t') \rangle = I \frac{\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t')}{\sqrt{1 + (\partial_x \zeta)^2}}, \quad (4.40)$$

donde Q , P e I representan las correlaciones del ruido que determinaremos a partir de las fluctuaciones de equilibrio; i, j representan las componentes de los vectores, y toman los valores $x \equiv 1$ y $z \equiv 2$; el superíndice s significa que la componente que consideramos del vector \mathbf{p} es la tangencial a la superficie; y el cociente $\sqrt{1 + (\partial_x \zeta)^2}$ en la segunda y tercera

ecuaciones es preciso para asegurar que la intensidad del ruido sea independiente de la orientación del vector normal en cada punto.

De este modo, el sistema de ecuaciones generalizado es:

$$\partial_t c = -\nabla \cdot \mathbf{J} = D\nabla^2 c + V\partial_z c - \nabla \cdot \mathbf{q}, \quad (4.41)$$

$$D\partial_n c = k_D(c - c_{eq}^0 - \Gamma\kappa + \chi)|_\zeta + \mathbf{q} \cdot \mathbf{n}, \quad (4.42)$$

$$V_n = -\Omega\nabla \cdot \mathbf{J} - \Omega\nabla_s \cdot \mathbf{J}_s = \Omega D\partial_n c - \Omega\mathbf{q} \cdot \mathbf{n} - B\nabla_s^2 \kappa - \Omega\nabla_s \cdot \mathbf{p}, \quad (4.43)$$

$$\lim_{z \rightarrow \infty} c(x, z; t) = c_a. \quad (4.44)$$

4.3.2 Determinación de las correlaciones del ruido

Generalmente las correlaciones del ruido son tratadas como una variable independiente en otros modelos de crecimiento. En este caso, vamos a tratar de determinarlas a partir de las fluctuaciones de un sistema en equilibrio.

Si consideramos una concentración ideal de partículas difusivas distribuidas con concentración c_a , podemos suponer que la probabilidad de que haya n partículas en una región de volumen V viene dada por la distribución de Poisson (ver la deducción para un problema similar en el capítulo 7). La media y la dispersión cuadrática media de dicha distribución es c_a , luego podemos suponer que la concentración c de nuestro problema unificado satisface (se puede ver una deducción alternativa basada en argumentos termodinámicos en la referencia [85])

$$\langle (c(\mathbf{r}, t) - c_a)(c(\mathbf{r}', t') - c_a) \rangle = c_a \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t'). \quad (4.45)$$

Ahora, vamos a intentar aprovechar este resultado para determinar Q . En primer lugar, reescribimos la ecuación (4.41) como

$$\partial_t(c - c_a) = D\nabla^2(c - c_a) - \nabla \cdot \mathbf{q}, \quad (4.46)$$

donde estamos suponiendo que las fluctuaciones son independientes del sistema de referencia que empleemos, y por eso escribimos la ecuación en el sistema de referencia de laboratorio, para el que se omite el término $V\partial_z c$.

Llamando $c_{\mathbf{k}\omega}$ y $\mathbf{q}_{\mathbf{k}\omega}$ a las transformadas de Fourier de $c(\mathbf{r}, t) - c_a$ y \mathbf{q} respectivamente,

$$c_{\mathbf{k}\omega} = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d\omega e^{i\omega t} \int d\mathbf{k} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} [c(\mathbf{r}, t) - c_a], \quad (4.47)$$

$$\mathbf{q}_{\mathbf{k}\omega} = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d\omega e^{i\omega t} \int d\mathbf{k} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{q}(\mathbf{r}, t), \quad (4.48)$$

tendremos, de (4.46),

$$c_{\mathbf{k}\omega} = \frac{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{q}_{\mathbf{k}\omega}}{i\omega - Dk^2}, \quad (4.49)$$

donde $k = |\mathbf{k}|$. Así, comparando con la transformada de Fourier de la ecuación (4.45), encontramos que

$$\begin{aligned} \langle c_{\mathbf{k}\omega} c_{\mathbf{k}'\omega'} \rangle &= c_a \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \delta(\omega + \omega') \\ &= \frac{-\mathbf{k} \cdot \mathbf{k}' Q}{(i\omega - Dk^2)(i\omega' - Dk'^2)} \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \delta(\omega + \omega'). \end{aligned} \quad (4.50)$$

Integrando las variables ω y ω' e igualando las potencias de k^2 obtenemos $Q = 2Dc_a$.

Para calcular I necesitamos conocer la distribución de equilibrio de una intercara curvada. Ésta se puede determinar a partir de la probabilidad de crear una cierta perturbación $\zeta(x, t)$ en una intercara plana, que viene dada por la distribución de Boltzmann:

$$P(\{\zeta\}) \sim \exp \left[-\frac{\mathcal{H}(\{\zeta\})}{k_B T} \right], \quad (4.51)$$

donde \mathcal{H} es un funcional que determina la energía precisa para crear dicha perturbación ζ . Si γ es la tensión superficial (en este caso, *tensión lineal*, puesto que estamos considerando que la intercara es unidimensional), entonces:

$$\mathcal{H}(\{\zeta\}) = \gamma \int_{-L_x/2}^{L_x/2} dx \left[\sqrt{1 + (\partial_x \zeta)^2} - 1 \right] \simeq \frac{\gamma}{2} \int_{-L_x/2}^{L_x/2} dx (\partial_x \zeta)^2, \quad (4.52)$$

donde hemos supuesto que la perturbación es pequeña. La distribución (4.51) proporciona el espectro de las fluctuaciones en equilibrio (para un sistema infinito, es decir, $L_x \rightarrow \infty$):

$$\langle \zeta_k \zeta_{-k} \rangle = \frac{k_B T}{\gamma k^2}. \quad (4.53)$$

Por tanto, para calcular I sólo necesitamos conocer el espectro $\langle \zeta_k \zeta_{-k} \rangle$ que proporcionan nuestras ecuaciones. Sustituyendo la condición de contorno (4.42) en la ecuación para la velocidad (4.43), despreciando la difusión superficial, y linealizando en la variable ζ , tendremos una ecuación que relaciona ζ con χ . La transformada de Fourier de esta ecuación diferencial es la ecuación algebraica

$$\zeta_{\mathbf{k}\omega} = \frac{\Omega k_D}{i\omega + \Omega k_D \Gamma k^2} \chi_{\mathbf{k}\omega}. \quad (4.54)$$

De nuevo, integrando en las variables ω y ω' la cantidad $\langle \zeta_{\mathbf{k}\omega} \zeta_{\mathbf{k}'\omega'} \rangle$ e igualando las potencias de k^2 llegamos a:

$$I = \frac{2\Gamma k_B T}{\Omega k_D \gamma} = \frac{2c_{eq}^0}{k_D}. \quad (4.55)$$

Como las fluctuaciones debidas a un mecanismo son independientes a las de los demás, para calcular P vamos a considerar la evolución de una superficie debida sólo a la difusión superficial. El potencial químico en la intercara viene dado por [6]:

$$\mu = \Omega \frac{\delta \mathcal{H}}{\delta \zeta}, \quad (4.56)$$

donde $\delta/\delta\zeta$ representa la derivada funcional respecto a ζ . La velocidad de un punto sobre la superficie en aproximación lineal será:

$$\partial_t \zeta = \frac{\Omega \nu D_s}{k_B T} \nabla^2 \mu + \eta_{DS} = \frac{\Omega^2 \nu D_s}{k_B T} \nabla^2 \frac{\delta \mathcal{H}}{\delta \zeta} + \eta_{DS}, \quad (4.57)$$

siendo η_{DS} un término de ruido asociado a las fluctuaciones de la difusión superficial. Para que (4.51) sea en efecto la distribución de equilibrio, dicho ruido debe satisfacer el teorema de fluctuación-disipación [57]:

$$\langle \eta_{DS}(x, t) \eta_{DS}(x', t') \rangle = 2k_B T \frac{\Omega^2 \nu D_s}{k_B T} \nabla^2 \delta(x - x') \delta(t - t'). \quad (4.58)$$

Comparando la ecuación (4.57) con la ecuación (4.43) (suponiendo que la única contribución es la asociada a la difusión superficial, como ya mencionamos antes), deducimos que $-\Omega \nabla_s \cdot \mathbf{p} = \eta_{DS}$, luego $P = 2D_s \nu$.

Hemos calculado las correlaciones del ruido en equilibrio, por lo que para determinarlas fuera de equilibrio, utilizamos la hipótesis de equilibrio local y sustituimos c_a y c_{eq}^0 por $c(\mathbf{r}, t)$:

$$\langle q^i(\mathbf{r}, t) q^j(\mathbf{r}', t') \rangle = 2Dc(\mathbf{r}, t) \delta_{ij} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t'), \quad (4.59)$$

$$\langle p^s(\mathbf{r}, t) p^s(\mathbf{r}', t') \rangle = 2D_s \nu \frac{\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t')}{\sqrt{1 + (\partial_x \zeta)^2}}, \quad (4.60)$$

$$\langle \chi(\mathbf{r}, t) \chi(\mathbf{r}', t') \rangle = \frac{2c(\mathbf{r}, t)}{k_D} \frac{\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t')}{\sqrt{1 + (\partial_x \zeta)^2}}. \quad (4.61)$$

4.4 Evolución de la intercara

4.4.1 Obtención de una ecuación sobre la intercara

La técnica que presentamos en esta sección se ha utilizado en el estudio de la solidificación de líquidos subenfriados [71] y en el crecimiento de terrazas [128], y consiste en utilizar el teorema de Green para convertir una integral extendida al área de la celda (el área delimitada por los electrodos) en una integral curvilínea sobre la superficie del agregado (figura 4.1). Suponiendo que la distancia entre los electrodos y la longitud lateral de la celda son infinitas, la única parte de la línea discontinua de la figura 4.1 cuya evolución no es trivial es la correspondiente a la intercara.

La función de Green asociada a la ecuación (4.41) es la solución de

$$\left(\frac{\partial}{\partial t'} + D \nabla'^2 - V \frac{\partial}{\partial z'} \right) G(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t'). \quad (4.62)$$

Para determinar esta función, utilizamos su transformada de Fourier:

$$G(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d\omega e^{-i\omega(t-t')} \int d^2\mathbf{k} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}-\mathbf{r}')} G_{\mathbf{k}\omega}, \quad (4.63)$$

donde $\mathbf{r} = x\hat{\mathbf{x}} + z\hat{\mathbf{z}}$ y $\mathbf{k} = k_x\hat{\mathbf{x}} + k_z\hat{\mathbf{z}}$, y la introducimos en (4.62). Así obtenemos:

$$G_{\mathbf{k}\omega} = \frac{1}{i\omega - Dk^2 + iVk_z}, \quad (4.64)$$

con $k^2 = k_x^2 + k_z^2$. Haciendo las integrales en (4.63) obtenemos:

$$G(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') = \frac{\Theta(t - t')}{4\pi D(t - t')} \exp \left[-\frac{(x - x')^2}{4D(t - t')} - \frac{(z - z' + V(t - t'))^2}{4D(t - t')} \right], \quad (4.65)$$

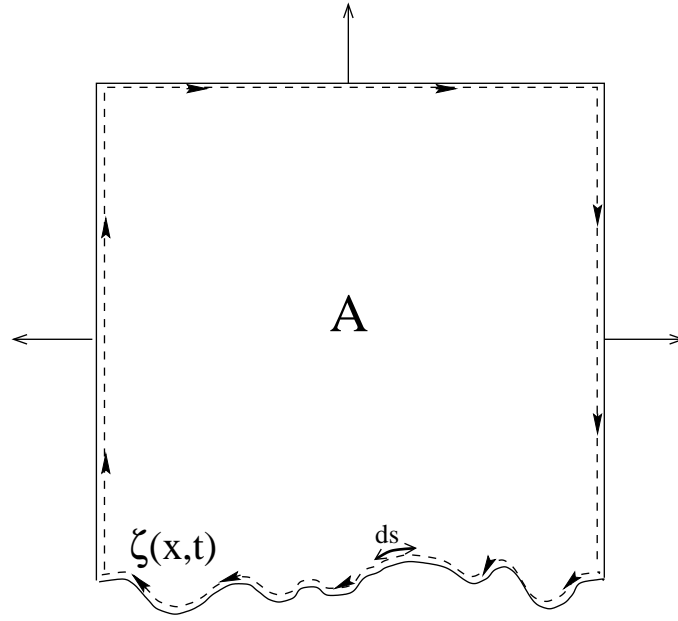


Figura 4.1: Área de integración A y curva a la que se reduce el problema por medio del teorema de Green (línea discontinua). La longitud de arco viene dada por ds .

donde $\Theta(t-t')$ es la función paso de Heaviside. En lo sucesivo utilizaremos, para abreviar, la notación $\tau \equiv t-t'$. Es sencillo comprobar que la función de Green satisface las siguientes propiedades:

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} G(\mathbf{r} - \mathbf{r}'; \epsilon) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (4.66)$$

$$\lim_{\tau \rightarrow -\infty} G(\mathbf{r} - \mathbf{r}'; \tau) = 0, \quad (4.67)$$

$$\int_{-\infty}^t dt' \int_{-\infty}^{\infty} dx' G = \begin{cases} \exp[-(z-z')V/D]/V & \text{si } z > z', \\ 1/V & \text{si } z < z', \end{cases} \quad (4.68)$$

que nos serán de utilidad más adelante.

Por otro lado, podemos reescribir la ecuación (4.41) en términos de las variables \mathbf{r}' y t' ,

$$\left(\frac{\partial}{\partial t'} - D\nabla'^2 - V \frac{\partial}{\partial z'} \right) c' = -\nabla \cdot \mathbf{q}' \quad (4.69)$$

Sumando la ecuación (4.69) multiplicada por $G(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t')$ a la ecuación (4.62) multiplicada por $c' \equiv c(x', z'; t')$, e integrando t' desde $-\infty$ a $t - \epsilon$ y \mathbf{r}' en el conjunto $A = [-\infty, \infty] \times [\zeta(x', t'), \infty]$ obtenemos:

$$\int_{-\infty}^{t-\epsilon} dt' \int_A d^2\mathbf{r}' \frac{\partial}{\partial t'} (c'G) - V \int_{-\infty}^{t-\epsilon} dt' \int_A d^2\mathbf{r}' \frac{\partial}{\partial z'} (c'G) + D \int_{-\infty}^{t-\epsilon} dt' \int_A d^2\mathbf{r}' (c'\nabla'^2 G - G\nabla'^2 c') = - \int_{-\infty}^{t-\epsilon} dt' \int_A d^2\mathbf{r}' G \nabla' \cdot \mathbf{q}' \quad (4.70)$$

El primer término de la izquierda se puede integrar fácilmente por partes con ayuda de las

ecuaciones (4.66) y (4.67). Así:

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{t-\epsilon} dt' \int_A d^2 \mathbf{r}' \frac{\partial}{\partial t'} (c' G) = c(\mathbf{r}; t) + \int_{-\infty}^t dt' \int_{-\infty}^{\infty} dx' \frac{\partial \zeta'}{\partial t'} [c' G]_{z'=\zeta'}, \quad (4.71)$$

donde ζ' es la abreviatura de $\zeta(x', t')$. Análogamente, podemos integrar el segundo término de la parte izquierda de la ecuación (4.70), usando (4.68):

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} -V \int_{-\infty}^{t-\epsilon} dt' \int_A d^2 \mathbf{r}' \frac{\partial}{\partial z'} (c' G) = -c_a + V \int_{-\infty}^t dt' \int_{-\infty}^{\infty} dx' [c' G]_{z'=\zeta'}. \quad (4.72)$$

Finalmente, utilizando la identidad $c' \nabla'^2 G - G \nabla'^2 c' = \nabla \cdot (c' \nabla' G - G \nabla' c')$, y aplicando el teorema de Green en el conjunto A , llegamos a

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} D \int_{-\infty}^{t-\epsilon} dt' \int_A d^2 \mathbf{r}' (c' \nabla'^2 G - G \nabla'^2 c') = -D \int_{-\infty}^t dt' \int_{\zeta'} ds' \left(c' \frac{\partial G}{\partial n'} - G \frac{\partial c'}{\partial n'} \right), \quad (4.73)$$

donde ds' es la longitud de arco (véase figura 4.1), con lo que resulta la ecuación integro-diferencial:

$$\begin{aligned} c(\mathbf{r}, t) = & c_a - \int_{-\infty}^t dt' \left[\int_{-\infty}^{\infty} dx' \left(V + \frac{\partial \zeta'}{\partial t'} \right) c' G - \right. \\ & \left. D \int_{\zeta'} ds' \left(c' \frac{\partial G}{\partial n'} - G \frac{\partial (c'_0 + c'_1)}{\partial n'} \right) \right]_{z'=\zeta'} - \sigma(\mathbf{r}, t), \end{aligned} \quad (4.74)$$

donde

$$\sigma(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^t dt' \int_{-\infty}^{\infty} dx' \int_{\zeta'} dz' G \nabla' \cdot \mathbf{q}' \quad (4.75)$$

es el término asociado al ruido de la difusión.

Para poder calcular c en cualquier punto necesitamos conocer c sobre ζ por lo que tenemos que considerar el caso en el que el punto \mathbf{r} pertenece a la frontera, que denotaremos \mathbf{r}_b . Al hacer este límite, el término que contiene $\partial G / \partial n'$ en la ecuación (4.74) es singular. Afortunadamente la singularidad es evitable y genera un término adicional [128]:

$$\int_{\mathbf{r} \notin \zeta} c' \frac{\partial G}{\partial n'} \rightarrow \frac{c}{2D} + \int_{\mathbf{r}_b \in \zeta} c' \frac{\partial G}{\partial n'}, \quad (4.76)$$

con lo que se obtiene

$$\begin{aligned} \frac{c(\mathbf{r}_b, t)}{2} = & c_a - \int_{-\infty}^t dt' \left[\int_{-\infty}^{\infty} dx'_b \left(V + \frac{\partial \zeta'}{\partial t'} \right) c' G - \right. \\ & \left. D \int_{\zeta'} ds' \left(c' \frac{\partial G}{\partial n'} - G \frac{\partial c'}{\partial n'} \right) \right]_{z'_b=\zeta'} - \sigma(\mathbf{r}_b, t). \end{aligned} \quad (4.77)$$

En lo sucesivo, por comodidad, eliminaremos el subíndice b . Esta ecuación permite relacionar c sobre la frontera con la propia función ζ . En la sección siguiente vamos a realizar un desarrollo perturbativo de esta ecuación para pequeñas desviaciones de la intercara plana.

4.4.2 Desarrollo perturbativo

Para estudiar las perturbaciones de un frente plano, debemos comprobar que en efecto dicho frente plano es solución del sistema de ecuaciones (4.41)-(4.44), por lo que vamos a considerar soluciones de la forma $c = c_0 + c_1$, donde c_0 representa la parte asociada al frente plano y c_1 una perturbación pequeña, del orden de $\zeta(x, t)$. Los términos de ruido también los consideraremos² de orden ζ . De esta manera, podemos desarrollar linealmente la ecuación (4.77) hasta orden ζ :

$$\begin{aligned} \frac{c_0}{2} + \frac{c_1}{2} = & c_a - \int_{-\infty}^t dt' \int_{-\infty}^{\infty} dx' \left[V (c'_0 G + c'_1 G) + \frac{\partial \zeta'}{\partial t'} c'_0 G \right. \\ & \left. - D \left((c'_0 + c'_1) \frac{\partial G}{\partial n'} - G \frac{\partial (c'_0 + c'_1)}{\partial n'} \right) \right]_{z'=\zeta'} - \sigma(\mathbf{r}, t). \end{aligned} \quad (4.78)$$

Nótese que $ds' = \sqrt{1 + (\partial_x \zeta)^2} dx' \simeq dx'$. Como en la ecuación anterior estamos evaluando G en $\zeta' = \zeta(x', t')$ también desarrollamos G linealmente:

$$G(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') \simeq \left(1 - V \frac{\zeta - \zeta'}{2D} \right) G^0, \quad (4.79)$$

donde:

$$G^0 = \frac{1}{4\pi D\tau} \exp \left[-\frac{x - x'}{4D\tau} - \frac{V^2\tau}{4D} \right]. \quad (4.80)$$

Hasta ahora hemos reescrito la ecuación (4.77) a orden ζ . Para poder determinar la concentración en la frontera, debemos expresar todos los términos de dicha ecuación en función de c_0 y c_1 . Así, usamos la condición de contorno (4.42) y despejamos la derivada normal:

$$D \frac{\partial (c_0 + c_1)}{\partial n} = k_D (c_0 + c_1 - c_{eq}^0 + \Gamma \partial_x^2 \zeta + \chi) + \mathbf{q} \cdot \mathbf{n}. \quad (4.81)$$

Sustituimos las ecuaciones (4.79) y (4.81) en (4.78), y obtenemos la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} \frac{c_0}{2} + \frac{c_1}{2} = & c_a + \iint dt' dx' \left[\left(-c_0 \frac{\partial \zeta'}{\partial t'} - (k_D + V/2)(c'_0 + c'_1) + \right. \right. \\ & k_D V \frac{c'_0}{2D} (\zeta - \zeta') + k_D c_{eq}^0 \left(1 - \frac{\zeta - \zeta'}{2D} V \right) - \Gamma k_D \zeta'_{x'x'} + \\ & \left. \left. c_0 \frac{\zeta - \zeta'}{2} \left(\frac{V^2}{2D} + \frac{1}{\tau} \right) - c_0 \frac{(x - x') \partial_{x'} \zeta'}{2\tau} \right) G^0 \right]_0 - \tilde{\sigma}(\mathbf{r}, t), \end{aligned} \quad (4.82)$$

con el nuevo término de ruido:

$$\tilde{\sigma}(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^t dt' \int_{-\infty}^{\infty} dx' \left[(k_D \chi + \mathbf{q}' \cdot \mathbf{n}) G^0 + \int_{\zeta'}^{\infty} dz' G^0 \nabla' \cdot \mathbf{q}' \right]. \quad (4.83)$$

²En la práctica, es precisamente el ruido el origen de la perturbación.

La ecuación (4.78) es lineal, luego a orden ζ^0 , si aplicamos la transformada de Fourier podemos obtener la ecuación algebraica

$$\frac{c_{k\omega}^0}{2} = \left(c_a + \frac{k_D c_{eq}^0}{V} \right) \delta(k) \delta(\omega) - \left(\frac{V}{2} + k_D \right) c_{k\omega}^0 G_{k\omega}^0, \quad (4.84)$$

donde $c_{k\omega}^0$ es la transformada de Fourier de c_0 y

$$G_{k\omega}^0 = \left[4D\omega i + 4D^2 k^2 + V^2 \right]^{-1/2}. \quad (4.85)$$

Despejando $c_{k\omega}^0$ e invirtiendo la transformada de Fourier obtenemos

$$c_0 = \frac{V c_a + k_D c_{eq}^0}{V + k_D}. \quad (4.86)$$

Una vez que conocemos c_0 , el valor de la concentración sobre una intercara plana, podemos conocer la concentración a cualquier distancia z de dicha intercara a partir de la ecuación (4.74) utilizando la propiedad (4.68). De ahí se deduce que

$$c_0(z) = c_a + (c_0 - c_a) e^{-zV/D}. \quad (4.87)$$

Continuando con el análisis, como c_0 es constante, de (4.82) obtenemos una ecuación para $c_{k\omega}^1$ y $\zeta_{k\omega}$:

$$\begin{aligned} \frac{c_{k\omega}^1}{2} = & \left[-i\omega c_0 - (k_D + V/2) c_{k\omega}^1 + (k_D c_0 - k_D c_{eq}^0) \left(\frac{1}{2G_{k\omega}^0} - \frac{V}{2} \right) / D + \right. \\ & \left. \Gamma k_D k^2 + \left(\frac{c_0 V}{2D} + \frac{c_0}{2DG_{k\omega}^0} \right) \left(\frac{1}{2G_{k\omega}^0} - \frac{V}{2} \right) - Dk^2 \right] G_{k\omega}^0 \zeta_{k\omega} - G_{k\omega}^0 \tilde{\sigma}_{k\omega} \end{aligned} \quad (4.88)$$

donde $\tilde{\sigma}_{k\omega}$ es la transformada de $\tilde{\sigma}(\mathbf{r}, t)$. Por tanto:

$$c_{k\omega}^1 \left(\frac{1}{2G_{k\omega}^0} + \frac{V}{2} + k_D \right) = \left[\frac{V}{\Omega D} \left(\frac{1}{2G_{k\omega}^0} - \frac{V}{2} \right) + k_D \Gamma k^2 \right] \zeta_{k\omega} - \tilde{\sigma}_{k\omega}. \quad (4.89)$$

La ecuación anterior relaciona $c_{k\omega}^1$ con $\zeta_{k\omega}$. Para poder determinar estas magnitudes unívocamente, desarrollamos (4.43) linealmente en c_1 y ζ para obtener otra ecuación que las relacione:

$$c_{k\omega}^1 = \left(\frac{i\omega}{\Omega k_D} + \Gamma k^2 + \frac{B}{\Omega k_D} k^4 \right) \zeta_{k\omega} - \chi_{k\omega} + \frac{ik}{k_D} p_{k\omega}. \quad (4.90)$$

Introduciendo este resultado en la ecuación (4.89) obtenemos una ecuación de la forma

$$\mathcal{T}_{k\omega} \zeta_{k\omega} = \beta_{k\omega}, \quad (4.91)$$

con

$$\begin{aligned} \mathcal{T}_{k\omega} &= \left(\frac{1}{2G_{k\omega}^0} + \frac{V}{2} + k_D \right) \left(\frac{i\omega}{\Omega k_D} + \Gamma k^2 + \frac{B}{\Omega k_D} k^4 \right) - \\ &\quad \frac{V}{\Omega D} \left(\frac{1}{2G_{k\omega}^0} - \frac{V}{2} \right) - k_D \Gamma k^2, \end{aligned} \quad (4.92)$$

y donde el ruido viene dado por

$$\begin{aligned} \beta_{k\omega} &= \left(\frac{1}{2G_{k\omega}^0} + \frac{V}{2} + k_D \right) \left(\chi_{k\omega} - \frac{ik}{k_D} p_{k\omega} \right) - \tilde{\sigma}_{k\omega}, \\ &= D\Lambda_{k\omega}^{(+)} \chi_{k\omega} - \frac{ik}{k_D} p_{k\omega} (D\Lambda_{k\omega}^{(+)} + k_D) + \\ &\quad \int_0^\infty dz' \left(ikq_{k\omega}^x + q_{k\omega}^z \Lambda_{k\omega}^{(-)} \right) \exp(-\Lambda_{k\omega}^{(-)} z') \end{aligned} \quad (4.93)$$

siendo:

$$\Lambda_{k\omega}^{(\pm)} = \frac{1}{2DG_{k\omega}^0} \pm \frac{V}{2D}. \quad (4.94)$$

A partir de esta ecuación podemos calcular las correlaciones de este ruido, que en espacio de Fourier son:

$$\begin{aligned} \langle \beta_{k\omega} \beta_{k'\omega'} \rangle &= \frac{2D^2 c_0}{k_D} |\Lambda_{k\omega}^{(+)}|^2 + 2Dc_0 \left(\frac{k^2 + |\Lambda_{k\omega}^{(-)}|^2}{2\text{Re}(\Lambda_{k\omega}^{(-)})} \right) + \\ &\quad 2D_s \nu \frac{k^2}{k_D^2} \left(D^2 |\Lambda_{k\omega}^{(+)}|^2 + k_D^2 + 2Dk_D \text{Re}(\Lambda_{k\omega}^{(+)}) \right). \end{aligned} \quad (4.95)$$

Invirtiendo la ecuación (4.91) podemos obtener el espectro de potencia (si integramos las frecuencias temporales, ω) o las correlaciones de la intercara (si además integramos las frecuencias espaciales, k), aunque su expresión analítica es, en la práctica, poco manejable. Queremos insistir en que este análisis se ha realizado a orden lineal, por lo que estamos despreciando términos cuadráticos en ζ que, además de afectar a la parte determinista de la ecuación de evolución, podrían dar lugar a ruido multiplicativo. Estos términos son despreciables siempre que consideremos que ζ es una perturbación pequeña, lo cual, como veremos más adelante, no siempre es cierto.

Como veremos en detalle en el próximo capítulo, la ecuación (4.91) se puede escribir de la forma

$$[\omega_k - f(k)]\zeta_{k\omega} = \eta_{k\omega}, \quad (4.96)$$

donde $f(k)$ es una función de k que debemos precisar y $\eta_{k\omega}$ un término asociado al ruido de la ecuación (4.91):

$$\langle \eta_{k\omega} \eta_{k'\omega'} \rangle = D_0 \delta(k + k') \delta(\omega + \omega'), \quad (4.97)$$

donde D_0 es una magnitud que debemos determinar (y que en principio depende de k). Realizando la transformada de Fourier temporal, dado que por definición $\omega_k \equiv i\omega(k)$, tendremos una ecuación diferencial lineal para cada k :

$$\partial_t \zeta_k(t) = f(k) \zeta_k(t) + \eta_k(t). \quad (4.98)$$

Al ser lineal se puede resolver de manera exacta, luego

$$\zeta_k(t) = \int_0^t ds e^{f(k)(t-s)} \eta_k(s), \quad (4.99)$$

lo que permite calcular el espectro de potencia:

$$S(k, t) = D_0 \frac{e^{2f(k)} - 1}{2f(k)}. \quad (4.100)$$

En el capítulo siguiente utilizaremos esta expresión para probar el esquema numérico que emplearemos para el problema general, que es no lineal.

4.4.3 Correcciones no lineales

En este punto, debemos volver a la ecuación (4.77) y estudiar si hay términos no lineales relevantes. La función de Green del problema, evaluada sobre la frontera ζ tiene la forma:

$$G(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \tau) = \frac{\Theta(\tau)}{4\pi D\tau} \exp \left[-\frac{(x - x')^2}{4D\tau} - \frac{(\zeta - \zeta' + V\tau)^2}{4D\tau} \right], \quad (4.101)$$

donde $\tau = t - t'$. Desarrollando el cuadrado del último término, tendremos

$$(\zeta - \zeta')^2 - V(\zeta - \zeta')\tau + V^2\tau^2. \quad (4.102)$$

El segundo y tercer términos contribuyen a la parte lineal del análisis, por lo que el único efecto no lineal debe estar asociado al primero. Dicho término contribuye a la función de Green del problema lineal con el factor corrector

$$\exp \left(-\frac{(\zeta - \zeta')^2}{4D\tau} \right), \quad (4.103)$$

que sólo es significativo cuando $\zeta' \simeq \zeta$, luego podemos aproximar $\zeta' - \zeta$ por su desarrollo en serie. A orden más bajo:

$$\zeta' - \zeta \simeq (\partial_x \zeta) (x' - x). \quad (4.104)$$

Luego si desarrollamos en serie la exponencial obtenemos

$$\exp \left(-\frac{(\zeta - \zeta')^2}{4D\tau} \right) \simeq 1 - \frac{(\partial_x \zeta)^2 (x' - x)^2}{4D\tau}, \quad (4.105)$$

Al realizar las integrales en las variables x' y t' dicho término contribuye a la velocidad de la intercara como $V(\partial_x \zeta)^2/2$, que es el característico de la ecuación de KPZ. Este es el

término no lineal más relevante asintóticamente de los que se pueden obtener de la ecuación (4.77), por lo que, a pesar de que hay términos no lineales adicionales, éstos no modifican el comportamiento del sistema a escalas grandes y a tiempos largos [6].

En resumen, podemos modificar la ecuación (4.98) para incluir esta corrección no lineal (en espacio de Fourier):

$$\partial_t \zeta_k(t) = f(k) \zeta_k(t) + \frac{V}{2} N[\zeta]_k + \eta_k(t), \quad (4.106)$$

donde $N[\zeta]_k$ es la transformada de Fourier de $N[\zeta] = (\partial_x \zeta)^2$. Nótese que, aunque esta ecuación contiene el término no lineal de la ecuación de KPZ, no conocemos explícitamente $f(k)$ por lo que aún no podemos decidir si, asintóticamente, la ecuación que describe este sistema es realmente KPZ. En el capítulo siguiente, vamos a determinar, por una parte $f(k)$ para diferentes valores de los parámetros, y en segundo lugar, el comportamiento asintótico de la ecuación (4.106) una vez conocida la parte lineal.

Capítulo 5

Modelo no lineal estocástico

En este capítulo estudiamos la influencia de los parámetros del sistema en la aparición de estructuras inestables y en su posible estabilización debida a efectos no lineales.

5.1 Evolución en el régimen lineal

5.1.1 Relación de dispersión

La ecuación (4.106) describe la evolución, en espacio de Fourier, de la superficie del agregado. Antes de poder determinar si esa ecuación admite una solución con velocidad constante (es decir, no exponencial) y si la rugosidad de las intercaras que genera tiene los exponentes de la clase de universalidad de KPZ, debemos precisar $f(k)$. Esta función aparece al reescribir $\mathcal{T}_{k\omega}\zeta_{k\omega} = \beta_{k\omega}$ de la forma dada por (4.96). La función $f(k)$ es independiente del ruido y de la no linealidad; por tanto vamos a considerar las soluciones de la ecuación $\mathcal{T}_{k\omega}\zeta_{k\omega} = 0$, cuya única solución, aparte de la trivial $\zeta_{k\omega} = 0$, es $\mathcal{T}_{k\omega} = 0$. Comparando con (4.96) tendremos simplemente $\omega_k = f(k)$, es decir,

$$\partial_t \zeta_k(t) = \omega_k \zeta_k(t), \quad (5.1)$$

luego $\zeta_k(t) \sim e^{\omega_k t}$. Si $\omega_k > 0$ las perturbaciones con número de onda k son inestables y crecen exponencialmente (con velocidad proporcional a $e^{\omega_k t}$). Por contra, si $\omega_k < 0$, la perturbación de número de onda k se atenúa exponencialmente hasta desaparecer. De entre todos los modos inestables, siempre habrá uno para el que ω_k sea máximo. Dicha frecuencia, que denotamos ω_m , corresponde al llamado *modo más inestable*, y domina exponencialmente a todos los demás¹. La ecuación que relaciona ω_k con cada valor k se

¹Esto se debe a que $e^{\omega_k t} \ll e^{\omega_m t}$ de crece exponencialmente para todos los modos $k \neq k_m$ para los que $\omega_k = \omega_m$.

denomina *relación de dispersión*.

Ahora bien, seguimos sin conocer ω_k . El problema reside en que para despejar ω_k explícitamente es preciso resolver una ecuación de tercer grado, soluble de forma exacta, pero cuyas soluciones no permiten analizar la importancia relativa de los diferentes parámetros involucrados. Otra desventaja de esa ecuación cúbica es que sus coeficientes son combinaciones de los sumandos que aparecen en $\mathcal{T}_{k\omega}$, algunos de ellos al cuadrado, con lo que en dicha ecuación aparecen términos relevantes (es decir, no despreciables) que contienen potencias k^8 .

Para evitar estos inconvenientes, observemos que, si tomamos simultáneamente $\omega_k = k = 0$, entonces $\mathcal{T}_{k\omega} = 0$. Esto significa que la relación de dispersión pasa por el origen en el plano (k, ω_k) . Lo que vamos a hacer es obtener una ecuación cúbica, pero no para ω_k , sino para una nueva variable Λ_k que depende de ω_k y de k de la forma:

$$\Lambda_k \equiv \Lambda_{k\omega}^{(+)} = \frac{1}{2DG_{k\omega}^0} + \frac{V}{2D}. \quad (5.2)$$

Como se puede deducir fácilmente, ω_k se puede obtener a partir de Λ_k por medio de la ecuación

$$\omega_k = D\Lambda_k^2 - V\Lambda_k - Dk^2. \quad (5.3)$$

En consecuencia, $\mathcal{T}_{k\omega} = 0$ se escribirá en términos de la nueva variable como:

$$\Lambda_k^3 + a\Lambda_k^2 + b\Lambda_k + c = 0, \quad (5.4)$$

donde

$$a = \frac{k_D - V}{D}, \quad (5.5)$$

$$b = -k^2 + \frac{Bk^4}{D} - \frac{2Vk_D}{D^2} + \frac{k_D\Gamma\Omega k^2}{D}, \quad (5.6)$$

$$c = \frac{-k_D k^2}{D} + \frac{V^2 k_D}{D^3} + \frac{k_D B k^4}{D^2}. \quad (5.7)$$

Para cada k habrá a lo sumo tres raíces reales, por lo que si representásemos las soluciones en función del número de onda k , tendríamos 3 *ramas* en el plano $k - \Lambda_k$. De las tres ramas, la única que nos interesa es aquella para la que $\omega_k = k = 0$ es una solución, es decir, aquella para la que $\Lambda_{k=0} = V/D$ como se puede deducir de la ecuación (5.3)². Como veremos más adelante, buscando los ceros de ω_k que son soluciones de la ecuación (5.4) y determinando el signo de las derivadas de ω_k con respecto a k en dichos ceros podemos averiguar la forma cualitativa de la relación de dispersión sin necesidad de conocerla explícitamente.

Como ya discutimos brevemente en el capítulo anterior, el coeficiente k_D está relacionado con la probabilidad de pegado. Si es muy grande, la condición de contorno (4.32) se reduce a la conocida relación de Gibbs-Thompson [6, 82, 157]:

$$c|_{\zeta} = c_{eq}^0 + \Gamma\kappa. \quad (5.8)$$

²Podemos verificar que $\Lambda_k = 0$ también es una solución de la ecuación (5.4) cuando $k = 0$, en cuyo caso $c = 0$ si $k_D = 0$ o si $V = 0$, en cuyo caso la ecuación (5.4) se reduce a $\Lambda_k^3 + a\Lambda_k^2 + b\Lambda_k = 0$.

Llamaremos a este límite *pegado infinito* porque corresponde, estrictamente hablando, al límite $k_D \rightarrow \infty$. Como veremos a continuación, el hecho de que la condición de contorno sea la de Gibbs-Thompson en lugar de la ecuación (4.32) es mucho más crucial de lo que podría parecer a primera vista.

5.1.2 Pegado infinito ($k_D \rightarrow \infty$)

Este caso es especialmente sencillo porque la ecuación (5.4) se reduce a una ecuación de segundo grado, cuya solución proporciona la relación de dispersión:

$$\begin{aligned} \omega_k = & D \left(\frac{\Gamma^2 \Omega^2}{2} - \frac{B}{D} \right) k^4 - \frac{3\Gamma\Omega V k^2}{2} \\ & + |k| (V - \Gamma\Omega D k^2) \left[1 - \frac{\Gamma\Omega V}{D} + \left(\frac{\Gamma^2 \Omega^2}{4} - \frac{B}{D} \right) k^2 \right]^{1/2}. \end{aligned} \quad (5.9)$$

Esta ecuación posee varios límites muy interesantes. Cuando la tensión superficial y la difusión superficial son irrelevantes ($\Gamma \simeq B \simeq 0$), entonces $\omega_k = V|k|$, que es la relación de dispersión del modelo DLA. Todos los modos son inestables, creciendo más rápido aquellos con longitudes de onda menores (k mayores) por lo que el agregado estará formado por ramas llenas de pequeños *filamentos*. En este caso, además, no hay ninguna longitud característica, razón por la cual el agregado posee invariancia de escala.

Si sólo despreciamos la difusión superficial, teniendo en cuenta que los valores típicos de la cantidad $\Gamma\Omega$ (también conocida como longitud de capilaridad, d_0) son del orden de $10^{-7} - 10^{-6}$ cm, frente a los valores típicos de la longitud de difusión $l_D = D/V \sim 10^{-1} - 10^{-2}$ cm, podemos despreciar d_0 frente a l_D , por lo que:

$$\omega_k \simeq V|k|(1 - d_0 l_D k^2), \quad (5.10)$$

que es la conocida relación de dispersión de Mullins-Sekerka (MS) [113]. Esta relación de dispersión se ha observado experimentalmente [17, 68, 127], y se ha deducido teóricamente en otros estudios de ECD [9].

Cuando sólo es relevante la difusión superficial,

$$\omega_k = V|k| \sqrt{1 - \frac{B}{D} k^2} - Bk^4 \simeq V|k|(1 - Bk^2/2D) - Bk^4, \quad (5.11)$$

donde la última aproximación sólo es válida para escalas grandes ($k \ll 2\pi/a$, siendo a el parámetro de red) que son las que se observan experimentalmente. Para escalas mayores que la longitud de difusión (que es del orden de milímetros) el segundo término domina sobre el tercero, y la relación de dispersión vuelve a ser la de MS. En cambio para escalas menores que l_D (en la práctica los dispositivos experimentales tienen dimensiones de, a lo sumo, varios milímetros) la relación de dispersión tendrá la forma

$$\omega_k = V|k| - Bk^4. \quad (5.12)$$

En la figura 5.1 representamos esta relación de dispersión junto a la de MS. Como ya explicamos en el capítulo 1 al introducir la ecuación (1.47), un término proporcional a $|k|$

está asociado a efectos de sombreado entre ramas que da lugar a un flujo de partículas que depende del ángulo de exposición. Esta es la razón por la cual tanto la relación de MS como la dada por la ecuación (5.12) tienen un mecanismo desestabilizador asociado a la no localidad (sombreado) y otro estabilizador asociado en un caso a la tensión superficial y en otro a la difusión superficial. Así, habrá una banda de frecuencias inestables, para los modos comprendidos entre $k = 0$ y un cierto modo k^* , que depende de la forma específica de la relación de dispersión (5.9). Uno de esos modos, k_m , es tal que $\omega_m \equiv \omega_{k_m}$ es máximo, es decir domina exponencialmente a todos los demás modos. Esto explica la existencia de una longitud característica, que es típicamente la anchura de las ramas, a diferencia del caso DLA en el que el agregado es autosimilar.

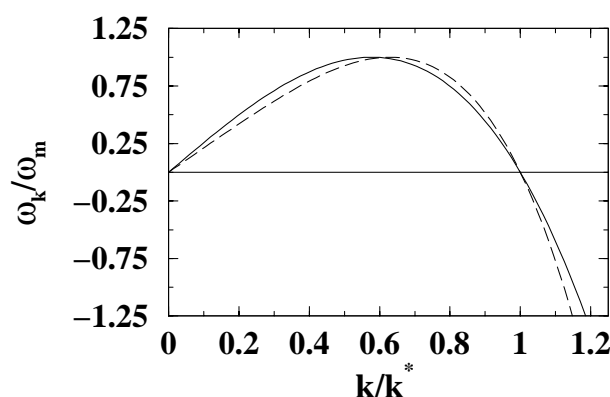


Figura 5.1: Relación de dispersión normalizada a la frecuencia del modo más inestable, frente a la frecuencia espacial k normalizada a k^* (ver texto): línea continua, Mullins-Sekerka; línea discontinua, ecuación (5.12).

Continuando con el análisis de la relación de dispersión, cuando coexisten la tensión y la difusión superficial, tendremos algo cualitativamente igual a los casos anteriores en el que la anchura de las ramas viene dada por la relación de MS, y la apariencia densa de dichas ramas se debe al efecto estabilizador de la difusión superficial (que domina a escalas pequeñas, es decir, cuando $k \rightarrow \infty$ crece como una potencia k^4); en otras palabras, siempre que $d_0 \ll l_D$:

$$\omega_k = V|k|[1 - (d_0 l_D + B/2D)k^2] - Bk^4. \quad (5.13)$$

Nótese que en la ecuación anterior no hemos hecho ninguna suposición acerca de la importancia relativa entre los términos $VB|k|^3/2D$ y Bk^4 .

5.1.3 Pegado finito ($k_D \ll \infty$)

En este caso, podemos trabajar con la ecuación (5.4) implícitamente. Para determinar el comportamiento cualitativo de la relación de dispersión debemos conocer los ceros de ω_k (además del ya mencionado $\omega_{k=0} = 0$). Dichos ceros deben satisfacer la ecuación

$$\omega_k = 0 = D\Lambda_k^2 - V\Lambda_k - Dk^2. \quad (5.14)$$

Comencemos por el caso $B = 0$, es decir, sin difusión superficial. Sustituyendo la ecuación (5.14) en la ecuación (5.4), tendremos:

$$d_0 \Lambda_k^2 \left(\Lambda_k - \frac{V}{D} \right) - \frac{V}{D} \left(\Lambda_k - \frac{V}{D} \right) = 0, \quad (5.15)$$

cuyas soluciones son $\Lambda_k = V/D$, que corresponde a $\omega_k = k = 0$, y

$$\Lambda_k = \left(\frac{V}{Dd_0} \right)^{1/2}. \quad (5.16)$$

Sustituyendo este valor en la ecuación (5.14), obtenemos

$$k^* = \sqrt{\frac{V}{Dd_0} \left(1 - \sqrt{\frac{Vd_0}{D}} \right)}. \quad (5.17)$$

El primer resultado importante es que existe un valor positivo de k^* para el que ω_k se anula si $Vd_0 < D$. En caso contrario, ninguna raíz es real, por lo que ω_k será siempre positiva o siempre negativa. En resumen, podemos encontrar cuatro situaciones:

1. ω_k es siempre negativo \Rightarrow Todos los modos son estables.
2. ω_k es siempre positivo \Rightarrow Todos los modos son inestables.
3. ω_k es negativo para $k < k^*$ y positivo para $k > k^*$ \Rightarrow Las escalas más significativas son las pequeñas (es decir las correspondientes a valores de k grandes).
4. ω_k es negativo para $k > k^*$ y positivo para $k < k^*$ \Rightarrow Las escalas más significativas son las grandes.

Una vez más, podemos utilizar la ecuación (5.4) para determinar el signo de la derivada segunda de ω_k en $k = 0$, analizando Λ_k y sus derivadas. Derivando la ecuación (5.4) con respecto a k , obtenemos

$$3\Lambda_k^2 \Lambda'_k + 2 \frac{k_D - V}{D} \Lambda_k \Lambda'_k + \left[\left(\frac{k_D d_0}{D} - 1 \right) k^2 - \frac{2k_D V}{D^2} \right] \Lambda'_k + 2k \left(\frac{k_D d_0}{D} - 1 \right) - \frac{2k_D k}{D} = 0, \quad (5.18)$$

donde Λ'_k representa la derivada de Λ_k con respecto a k . En el punto $k = 0$, $\Lambda_0 = V/D$, y se satisface

$$\frac{V^2}{D^2} \Lambda'_0 = 0 \Rightarrow \Lambda'_0 = 0, \quad (5.19)$$

luego

$$\omega'_k = 2D\Lambda_k \Lambda'_k - V\Lambda'_k - 2Dk \Rightarrow \omega'_0 = V\Lambda'_0 = 0. \quad (5.20)$$

Asimismo, la derivada segunda de Λ_k en $k = 0$ toma el valor

$$\Lambda_0'' = \frac{2Dk_D}{V^2} + \frac{2D}{V} \left(1 - \frac{d_0k_D}{D}\right), \quad (5.21)$$

y entonces

$$\omega_k'' = 2D\Lambda_k\Lambda_k'' + 2D(\Lambda_k')^2 - V\Lambda_k'' - 2D \Rightarrow \omega_0'' = \frac{2k_D D}{V} \left(1 - \frac{d_0}{l_D}\right). \quad (5.22)$$

Vemos así que si $d_0 > l_D$ estamos en el primer caso de los cuatro citados, y si $d_0 < l_D$ tenemos la cuarta alternativa. En este caso existe una banda de modos inestables entre 0 y k^* . A partir de la ecuación (5.3) y teniendo en cuenta que $\Lambda_0' = 0$, es fácil demostrar que todas las derivadas impares de ω_k son nulas en $k = 0$. Aunque seguimos sin conocer la forma exacta de ω_k , podemos intentar estimarla para valores pequeños de k cuando el sistema se encuentra cerca de la inestabilidad en el espacio de parámetros, en otras palabras, cuando $k^* \ll 1$. La relación de dispersión a orden más bajo es par y tiene la forma

$$\omega_k = a_1 k^2 - a_2 k^4, \quad (5.23)$$

donde a_1 y a_2 son constantes independientes de k que están relacionadas con los parámetros del sistema. Ya conocemos la primera de ellas, que toma el valor

$$a_1 = \frac{Dk_D}{V} \Delta, \quad (5.24)$$

donde $\Delta = 1 - d_0/l_D$. La ecuación (5.23) sólo se anula en $k = 0$ y $k = k^*$, por tanto

$$a_2 = \frac{a_1}{k^{*2}} \Rightarrow a_2 = \frac{Dk_D \Delta l_D d_0}{V \left[1 - \sqrt{\frac{Vd_0}{D}}\right]}. \quad (5.25)$$

Si $\Delta > 0$, entonces a_1 y a_2 son positivos y existirá una banda de modos inestables entre 0 y k^* . Si $\Delta < 0$, entonces k^* es imaginario y el único cero de la relación de dispersión es $k = 0$. Por tanto, como a_1 es negativo, todos los modos son estables. Esta relación de dispersión corresponde a la versión lineal de la ecuación (1.45), conocida como ecuación de Kuramoto-Sivashinsky (ver figura 5.2) (KS).

Repitiendo el análisis para el caso $B \neq 0$, sólo hay que añadir el término $B(V + k_D)/V$ a a_2 , por lo que k^* se desplaza hacia el 0 (es decir se estrecha la banda de modos inestables), aunque la forma cualitativa sigue siendo la de KS.

En resumen, el hecho de que la probabilidad de pegado sea pequeña ($k_D < \infty$) cambia la simetría de la relación de dispersión y elimina cualquier término no local como $|k|$, aunque ésto no asegura la estabilidad a todas las escalas. La razón por la que la dinámica se vuelve local en este caso se debe a que las partículas no se pegan al primer lugar que visitan, sino que pueden explorar otras regiones del agregado, y por tanto pierden la *memoria* de los sitios que han visitado. En última instancia, se pegan a la superficie por las propiedades locales de la misma, sin que la estructura del agregado en otras regiones afecte en absoluto.

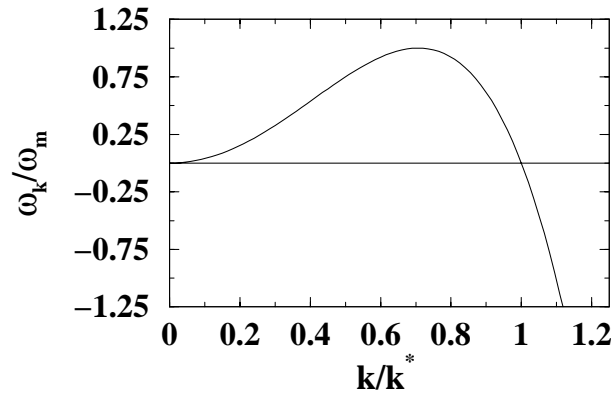


Figura 5.2: Relación de dispersión lineal de la ecuación de KS normalizada a la frecuencia del modo más inestable, ω_m , frente a la frecuencia espacial k normalizada a k^* .

En teoría, el límite $k_D \rightarrow \infty$ es inalcanzable, como puede deducirse de la ecuación (4.26). No obstante vamos a tratar de determinar bajo qué condiciones este límite tiene sentido físicamente. Si introducimos la solución de orden 0 (4.87) en la condición de contorno (4.32), podemos escribirla de la siguiente manera (despreciando las contribuciones de curvatura):

$$\frac{c - c_{eq}^0}{D/k_D} = \frac{c - c_0}{D/V}. \quad (5.26)$$

La magnitud D/V es la longitud de difusión, y la cantidad D/k_D (que también tiene dimensiones de longitud) podemos definirla como *longitud de pegado*. Físicamente se puede interpretar como la distancia máxima que puede recorrer una partícula difusiva entre la primera vez que contacta con la superficie (y no tiene éxito al pegarse) y la posición en la que se pega definitivamente. Si $k_D \rightarrow \infty$, esta distancia es 0 puesto que todas las partículas se pegan con probabilidad 1. Por el contrario, cuando $k_D \rightarrow 0$, la distancia que puede recorrer una partícula desde que llega a las inmediaciones de la superficie hasta que se pega es infinita. Teniendo en cuenta la ecuación (5.26) podemos decir que el límite $k_D \rightarrow \infty$ describe adecuadamente la física del problema cuando $k_D \gg V$, en cuyo caso la escala D/k_D es despreciable frente a la longitud de difusión, que junto con la longitud de capilaridad determinan la escala característica del sistema.

Nótese que, en ambos casos, podemos entender por qué los agregados resultantes presentan una longitud característica que no cambia apenas en el tiempo. Al final de este capítulo volveremos a estas expresiones para interpretar correctamente algunos experimentos.

5.2 Evolución en el régimen no lineal

Ahora que hemos visto que el modelo explica la aparición de estructuras con una longitud característica, atacaremos el problema fundamental: determinar si KPZ es o no el modelo que describe asintóticamente el crecimiento limitado por difusión, y bajo qué condiciones.

Comencemos por el caso de pegado infinito, que como hemos visto es más sencillo. Si tomamos el límite $k_D \rightarrow \infty$ en la ecuación (4.91), y multiplicamos por Ω , tendremos (a

partir de ahora supondremos siempre que $d_0 \ll l_D$)

$$[\omega_k - V|k|(1 - (d_0 l_D + B/D)k^2) + Bk^4] \zeta_{k\omega} = \Omega \beta_{k\omega} = \eta_{k\omega}. \quad (5.27)$$

Las correlaciones del ruido tienen la forma (despreciando términos que contengan potencias mayores que k^2):

$$\begin{aligned} \langle \beta_{k\omega} \beta_{k'\omega'} \rangle &= \frac{2D^2 c_0}{k_D} \left(\frac{V^2}{D^2} + 2k^2 \right) + V c_0 \left(1 + \frac{\omega_k^2}{V^2 k^2} + \frac{D^2 k^2}{V^2} \right) + \\ &2D_s \nu k^2 \frac{(V + k_D)^2}{k_D^2}. \end{aligned} \quad (5.28)$$

Los términos que multiplican a k^2 representan la parte de ruido conservado (véase capítulo 1), que es despreciable comparado con el no conservado a escalas pequeñas. Esto significa que sólo el ruido difusivo \mathbf{q} y el ruido no conservado χ son relevantes para la evolución de la intercara a largas distancias. Una vez que hemos visto qué términos contribuyen al ruido no conservado y al ruido conservado, y como estamos interesados en la evolución de la intercara para escalas de observación grandes, despreciaremos también las potencias de orden k^2 , por lo que en el límite $k_D \rightarrow \infty$, las correlaciones del ruido serán simplemente:

$$\langle \eta_{k\omega} \eta_{k'\omega'} \rangle = 2V\Omega^2 c_0 \delta(k + k') \delta(\omega + \omega'). \quad (5.29)$$

Realizando la transformada de Fourier temporal, podemos escribir la ecuación (4.98) para este caso. De este modo:

$$\partial_t \zeta_k(t) = [V|k|(1 - (d_0 l_D + B/D)k^2) - Bk^4] \zeta_k(t) + \eta_k(t). \quad (5.30)$$

Teniendo en cuenta la discusión que hicimos en el capítulo anterior para incorporar la no linealidad, la ecuación de evolución en el caso de pegado infinito será:

$$\partial_t \zeta_k(t) = [V|k|(1 - (d_0 l_D + B/D)k^2) - Bk^4] \zeta_{k\omega} + \frac{V}{2} N[\zeta]_k + \eta_k(t), \quad (5.31)$$

donde $N[\zeta]_k$ es la transformada de Fourier de $N[\zeta] = (\partial_x \zeta)^2$. Posponemos a la próxima sección la integración numérica de la ecuación (5.31), algo que, hasta donde sabemos, no se ha estudiado anteriormente.

El caso $k_D \ll \infty$ es un poco más complicado ya que sólo conocemos la relación de dispersión aproximadamente a partir de la ecuación (5.23), en el límite $k, k^* \rightarrow 0$. No obstante, con lo que hemos aprendido para el caso $k_D \rightarrow \infty$, podemos deducir que en el límite de pegado finito.

$$\partial_t \zeta_k(t) = \left[\frac{Dk_D}{V} (1 - d_0/l_D) k^2 - Rk^4 \right] \zeta_k + \frac{V}{2} N[\zeta]_k + \eta_k(t), \quad (5.32)$$

donde

$$R = \frac{Dl_D d_0 k_D (1 - d_0/l_D)}{V \left[1 - \sqrt{\frac{Vd_0}{D}} \right]} + \frac{B(k_D + V)}{V}, \quad (5.33)$$

y

$$\langle \eta_{k\omega} \eta_{k'\omega'} \rangle = V \Omega^2 c_0 (2V/k_D + 1) \delta(k + k') \delta(\omega + \omega'). \quad (5.34)$$

Nótese que, si bien la ecuación (5.32) es la versión de la ecuación de KS (1.45) en espacio de Fourier, no existe una ecuación sencilla en espacio real que corresponda a (5.31), ya que los términos de tipo $|k|$ son no locales, es decir, en espacio real acoplan términos con todas las derivadas espaciales de x en todos los puntos x entre $-\infty$ e ∞ .

5.3 Integración numérica

5.3.1 Ecuación de KS

La ecuación (5.32) en espacio real es

$$\partial_t \zeta(x, t) = -\frac{Dk_D}{V} (1 - d_0/l_D) \partial_x^2 \zeta - R \partial_x^4 \zeta + \frac{V}{2} (\partial_x \zeta)^2 + \eta(x, t), \quad (5.35)$$

donde, una vez más, estamos considerando que el ruido η es no conservado. Esta ecuación, que aparece en diversos contextos, como por ejemplo erosión por bombardeo iónico [29], propagación de llamas [83], ondas químicas [147], crecimiento de terrazas por la técnica de MBE [72, 128] o solidificación [88], tiene un comportamiento bastante peculiar. En ausencia de ruido, si tomamos como condición inicial una intercara aleatoria, esa intercara evolucionará de manera caótica. Este caos (llamado generalmente caos espacio-temporal) genera un término efectivo de ruido. Vamos a intentar entender cualitativamente el comportamiento de esta ecuación. Como ya sabemos, la parte lineal da lugar a superficies con estructuras de anchura característica asociada al modo más inestable, por lo que en ausencia del término no lineal, la intercara estará formada por columnas con esa anchura característica que crecen exponencialmente. La situación cambia cuando incorporamos el término no lineal, $(\partial_x \zeta)^2$. Como ya mencionamos en el capítulo 1, dicho término está asociado al crecimiento lateral, por lo que las columnas inestables se ensanchan hasta que se encuentran con las columnas vecinas y se unen entre sí. Por esta razón el término no lineal es capaz de estabilizar la parte lineal de la ecuación. Asintóticamente se observa que las intercaras son rugosas y pertenecen a la clase de universalidad de KPZ. La presencia del ruido sólo afecta cuando el sistema se encuentra cerca de la inestabilidad, es decir, en nuestro caso, cuando $1 \simeq d_0/l_D$. De hecho si $1 < d_0/l_D$ (lo cual es poco realista con los valores característicos de los parámetros experimentales) la ecuación de KS se comporta como la ecuación de MBE lineal a tiempos cortos, como EW a tiempos intermedios y como KPZ a tiempos largos, aunque esto último sólo ocurre asintóticamente. Si representamos la anchura global frente al tiempo, veremos que presenta tres estadios bien diferenciados:

- A tiempos cortos, antes de que se desestabilice la superficie, pueden ocurrir dos cosas: que domine el término $-\partial_x^4 \zeta$, por lo que el exponente de crecimiento β será próximo a $3/8$, o que el ruido sea muy intenso y el término $-\partial_x^4 \zeta$ sea incapaz de correlacionar ni siquiera las escalas más pequeñas antes de la aparición de la inestabilidad, en cuyo caso, el exponente de crecimiento es el del ruido, $\beta = 1/2$.
- A tiempos intermedios, domina la inestabilidad y la anchura global crece exponencialmente.

- Por último, cuando las pendientes locales se hacen grandes, el término no lineal es el dominante y como hemos dicho, el sistema pertenece a la clase de universalidad de KPZ³, y por tanto $\beta = 1/3$.

5.3.2 Método pseudoespectral

La técnica más extendida para integrar numéricamente las ecuaciones diferenciales estocásticas es el método de Euler, siempre que dicha ecuación esté definida en espacio real⁴. Para nuestro caso, tenemos que usar los llamados métodos pseudoespectrales. Esta clase de métodos sigue en general la siguiente receta:

1. Se integra la parte lineal de la ecuación, lo que nos proporciona el valor de la altura, $\zeta_k(t)$, para cada frecuencia espacial k (incluyendo el ruido en esta ecuación lineal).
2. Se calcula $\zeta(x, t)$, la transformada de Fourier de $\zeta_k(t)$, y se evalúa el término no lineal (que tiene una expresión sencilla en espacio real).
3. Se invierte la transformación y se suma a la solución lineal la transformada de la parte no lineal, completando así un paso de integración.

Esta técnica se ha empleado con bastante éxito en física de fluidos [24], y está empezando a utilizarse para estudiar ecuaciones diferenciales estocásticas en derivadas parciales, aunque, por lo que sabemos, no son muchos los trabajos en la materia hasta la fecha [51, 153]. En el caso concreto del término no lineal $(\partial_x \zeta)^2$, éste tiene una expresión sencilla en espacio de Fourier:

$$N[\zeta]_k = \sum_q q(k-q)\zeta_q(t)\zeta_{k-q}(t), \quad (5.36)$$

de modo que se podría integrar la ecuación directamente evitando el uso de la transformada de Fourier directa e inversa en cada paso. En este caso hablaríamos de método espectral, porque toda la ecuación se integra en espacio de Fourier.

Vamos a elegir el método pseudoespectral porque, aunque sólo trabajaremos con la no linealidad de KPZ, es un método general que se puede aplicar a otro tipo de no linealidades como por ejemplo la de la ecuación de Ginzburg-Landau [57] o la de sine-Gordon [140] que aparecen en diversos problemas de Física Estadística.

Como por el momento estamos interesados en las propiedades de escala de las ecuaciones (5.31) y (5.32), vamos a definir las constantes ν , K , λ y D_0 y escribimos las ecuaciones (5.31) y (5.32) de la forma:

$$\partial_t \zeta_k(t) = (\nu|k| - K|k|^3)\zeta_k + \frac{\lambda}{2}N[\zeta]_k + \eta_k(t), \quad (5.37)$$

$$\partial_t \zeta_k(t) = (\nu k^2 - Kk^4)\zeta_k + \frac{\lambda}{2}N[\zeta]_k + \eta_k(t), \quad (5.38)$$

³E la p á r c t i c a s d e p a i n ' e s d e b h r u g o s i d d p e n e l c a l a s e d e n a r t í c u l o s E W d a n t e n r t a n i t o s r i o (q u e p u e d e n e l a r g o) a n t e s d e o b s e r v a r e p m o i n a m o i t p P Z K P o r e j e m p l o p a s t a n s a s c o u n n a n a c h n a d e o r d e n d e 2^{16} s e c o b s e v a t a r d o n i p s a r i n t p o s d e o r d e n d e 10^4 [148]

⁴E l e t o r i n t e s e u d e d i t a l s a s r e f e r e n c i a s [47, 103, 110] p e r c a r a n m á s d e t a l l e s s o b e b t e n a

donde

$$\langle \eta_k(t) \eta_{k'}(t') \rangle = 2D_0 \delta(k + k') \delta(t - t'). \quad (5.39)$$

Para estudiar el régimen asintótico, hemos omitido correcciones de tipo $-k^4$ de la ecuación (5.37) (es decir asociadas a la DS), ya que sólo afectan al comportamiento a escalas pequeñas. En lo sucesivo haremos referencia a estos nuevos parámetros en las simulaciones numéricas, y al final del capítulo consideraremos de nuevo su significado físico para analizar algunos experimentos.

Veamos cómo se implementa el método. Partimos de la siguiente ecuación:

$$\partial_t \zeta_k = \omega_k \zeta_k + \mathcal{N}[\zeta]_k + \eta_k, \quad (5.40)$$

donde \mathcal{N} es un funcional no lineal genérico de la función ζ . La ecuación anterior también se puede escribir de la forma:

$$\partial_t (\zeta_k e^{-\omega_k t}) = e^{-\omega_k t} (\mathcal{N}[\zeta]_k + \eta_k), \quad (5.41)$$

y discretizando el tiempo en esta ecuación queda,

$$\frac{\zeta_k(t + \Delta t) e^{-\omega_k(t + \Delta t)} - \zeta_k(t) e^{-\omega_k t}}{\Delta t} = e^{-\omega_k t} (\mathcal{N}[\zeta]_k + \eta_k), \quad (5.42)$$

donde Δt es el paso temporal de integración. Esta ecuación permite despejar explícitamente $\zeta_k(t + \Delta t)$ por lo que obtenemos la siguiente ecuación iterativa:

$$\zeta_k(t + \Delta t) = e^{\omega_k \Delta t} \left(\zeta_k(t) + \Delta t \mathcal{N}[\zeta]_k + \sqrt{\Delta t} \eta_k \right). \quad (5.43)$$

5.3.3 Resultados numéricos

Para empezar, vamos a integrar una versión lineal de las ecuaciones (5.37) y (5.38), para probar el método numérico. Ahora bien, cuando trabajamos en un sistema de dimensión L , debemos modificar la definición de las transformadas de Fourier. Asimismo, al evaluar la función $\delta(x - x')$ en posiciones discretas $x_n = n\Delta x$ (donde Δx es el espacio entre puntos de la discretización del espacio), y sustituirlo por una δ de Kronecker, también aparece una corrección. En nuestro caso particular tendremos

$$\langle \eta_k(t) \eta_{k'}(t') \rangle = \frac{D_0}{\Delta x L} \delta_{k+k'} \delta(t - t'). \quad (5.44)$$

En general, vamos a considerar $\Delta x = 1$. De este modo, el espectro de potencia tendrá la forma:

$$S(k, t) = \frac{D_0}{L} \frac{e^{2\omega_k t} - 1}{2\omega_k}, \quad (5.45)$$

donde hemos utilizado la identidad $\omega_k = f(k)$. En las figuras 5.3a y 5.3b representamos el espectro de potencia obtenido numéricamente para las versiones lineales de (5.37) y (5.38) respectivamente (líneas discontinuas) y la solución exacta dada por la ecuación (5.45) (línea continua), utilizando la relación de dispersión ω_k adecuada en cada caso.

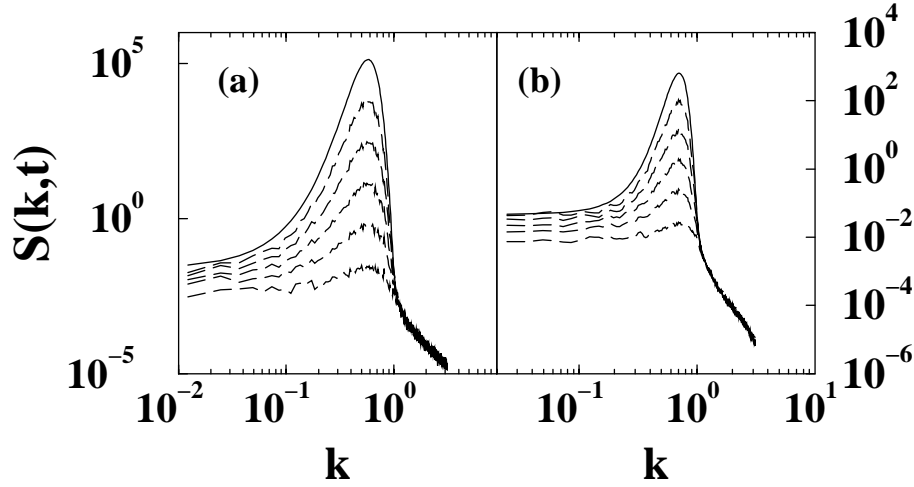


Figura 5.3: Espectro de potencia, $S(k, t)$, para un sistema $L = 512$ con $\nu = K = D_0 = 1$ y $\lambda = 0$ para: (a) ecuación (5.37) (líneas discontinuas) para tiempos $t = 4, 8, 12, 16$ y 20 ; y (b) ecuación (5.38) (líneas discontinuas) para tiempos $t = 4, 8, 12, 16$ y 20 . Las líneas continuas representan la solución exacta en cada caso para $t = 24$.

Generalmente se estudia una versión de la ecuación de KS en la que el espacio y el tiempo se reescalan para que los coeficientes que aparecen en dicha ecuación sean iguales a la unidad. Esto permite estudiar numéricamente la ecuación sin necesidad de manejar un número elevado de parámetros. A cambio, se enmascara la influencia que tienen dichos parámetros en el aspecto de la superficie o en propiedades como la anchura global o el espectro de potencia. Por esta razón, vamos a estudiar brevemente la ecuación (5.38) para valores arbitrarios de sus parámetros. En particular, estamos interesados en la anchura global, de la que podemos obtener información acerca de las etapas estables o inestables que puedan aparecer. En ausencia del término no lineal, el crecimiento es exponencial, por lo que cuanto mayor sea λ más se notará la influencia estabilizadora de dicho término. En la figura 5.4 mostramos la anchura global para diferentes valores del coeficiente λ , con $\nu = K = D_0 = 1$. Como se puede ver, cuanto mayor sea λ menor será el tiempo durante el que domina el crecimiento exponencial. En los tres casos, la pendiente a tiempos largos es $\beta \simeq 0.25$. En la figura 5.5 mostramos el espectro de potencia para $\nu = K = \lambda = D_0 = 1$. Como se puede apreciar, la pendiente a escalas grandes es aproximadamente -2 , luego $\alpha \simeq 0.5$, así que para los tiempos que estamos considerando las intercaras pertenecen a la clase de universalidad de EW, que representa un transitorio previo a la aparición del verdadero régimen asintótico dado por KPZ. Cabe destacar que durante el periodo inestable la velocidad crece exponencialmente hasta que alcanza un valor constante, que coincide con el tiempo para el que la anchura alcanza el régimen EW.

Ahora bien, todos los coeficientes de la ecuación (5.38) dependen de la velocidad, luego para ver la influencia real de un aumento de V , debemos variar también ν , K y D_0 . De las ecuaciones (5.24) y (5.25) se deduce que $\nu \sim V^{-1}$ y $K \sim V^{-2}$. Asimismo, $\lambda \sim V$ y $D_0 \sim V$. En la figura 5.6 mostramos de nuevo la anchura global para diferentes valores de la velocidad. Esta gráfica demuestra que cuando la velocidad aumenta, la inestabilidad aparece antes, pero también se estabiliza antes. En la práctica, estos tiempos dependerán del valor relativo entre ν , K , λ y D_0 , que habrá que estimar para cada problema concreto.

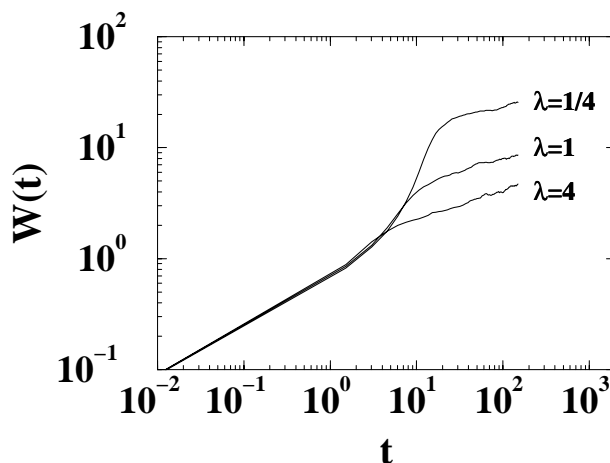


Figura 5.4: Anchura global frente al tiempo para un sistema con $\nu = K = D_0 = 1$ obtenida con la ecuación (5.38), para diferentes valores de λ indicados en la figura.

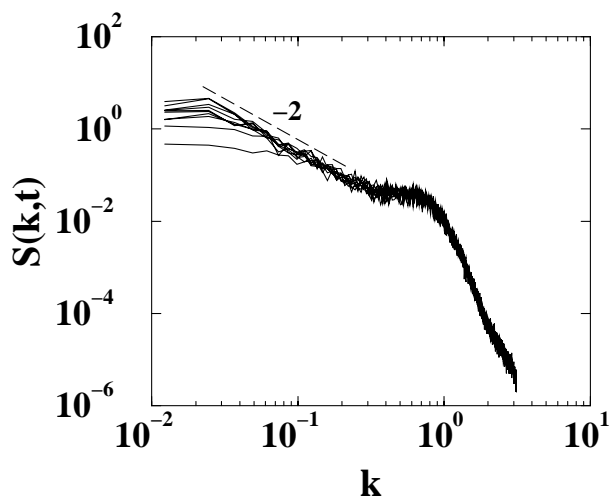


Figura 5.5: Espectro de potencia, $S(k, t)$, para un sistema $L = 512$ con $\nu = K = \lambda = D_0 = 1$ obtenido con la ecuación (5.38). La línea discontinua es una ayuda visual con pendiente -2 . Las gráficas corresponden, de abajo arriba, a diez tiempos equiespaciados entre 15 y 150.

Toda vez que hemos caracterizado la influencia de los parámetros de la ecuación de KS, estudiemos el caso de pegado infinito. Como se puede ver en la figura 5.3, las ecuaciones (5.37) y (5.38) tienen un comportamiento muy similar, luego *a priori* podemos pensar que asintóticamente la ecuación (5.37) también dará lugar a intercaras que pertenezcan a la clase de universalidad de KPZ⁵. En la figura 5.7 mostramos la anchura global para $\nu = K = D_0 = 1$ y diferentes valores de λ , donde se puede apreciar que la intuición no siempre es acertada. Del mismo modo que para la ecuación de KS, se obtiene un régimen estable inicial seguido de la inestabilidad, pero a tiempos largos se observa que el exponente β es mucho mayor que el de KPZ (de hecho es mayor que $1/2$ por lo que crece

⁵Un mancha de detarlan úli cama meisan até n i c arde p o de Rna la ro ni' Dña m [6, 52].

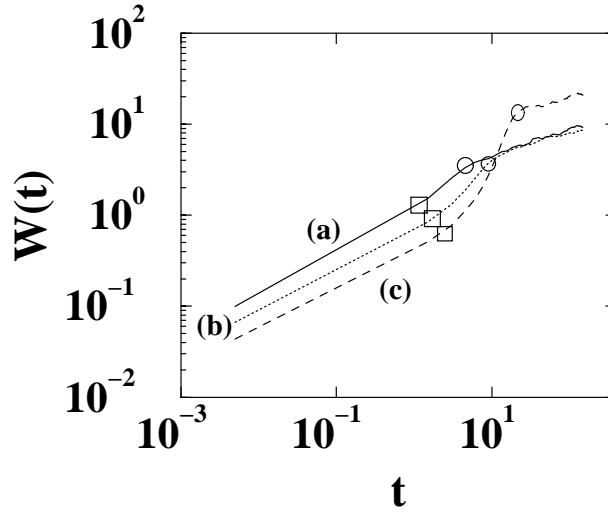


Figura 5.6: Anchura global frente al tiempo para la ecuación (5.38), con (a) $\nu = 0.5$, $K = 0.25$, $\lambda = 2$ y $D_0 = 2$; (b) $\nu = K = \lambda = D_0 = 1$; y (c) $\nu = 2$, $K = 4$, $V = 0.5$ y $D_0 = 0.5$. Los cuadrados indican aproximadamente el comienzo de la inestabilidad, y los círculos el final.

más deprisa que si estuviese gobernado exclusivamente por el ruido). Podríamos pensar que si aumentamos mucho λ podríamos estabilizar la intercara, pero para los tiempos que hemos simulado no es así. Además, si aumentamos mucho λ , significa que estamos aumentando la velocidad y por tanto la condición $k_D \gg V$ (discutida en la sección 5.1.3) no tiene por qué ser válida, en cuyo caso, la descripción correcta del sistema viene dada por (5.38). Se puede encontrar una explicación de este resultado realizando un análisis de escalas de la ecuación (5.38). Si introducimos la transformación:

$$t \rightarrow b^z t, \quad (5.46)$$

$$k \rightarrow b^{-1} k, \quad (5.47)$$

$$\zeta_k \rightarrow b^{\alpha+1} \zeta_k, \quad (5.48)$$

en dicha ecuación, tendremos:

$$\partial_t \zeta_k = b^{z-1} \nu |k| \zeta_k - b^{z-3} K |k|^3 \zeta_k + b^{\alpha+\zeta-2} \frac{\lambda}{2} N[\zeta]_k + b^{z/2-\alpha-1/2} \eta_k. \quad (5.49)$$

Si utilizamos los exponentes de KPZ, $\alpha = 1/2$, $z = 3/2$, se puede ver que el término dominante en el límite hidrodinámico (es decir cuando $b \rightarrow \infty$) no es el no lineal sino el término que multiplica a $|k|$, que además es inestable. Por esta razón a tiempos largos la anchura crece sin control. Este resultado es compatible con algunos experimentos en los que aparecen ciertas estructuras que crecen independientemente y que no forman un frente bien definido [68, 126, 154], por lo que no sólo la aproximación de pendientes pequeñas no tiene sentido, sino que ni siquiera podemos hablar de una función *altura* que sea univaluada para cada x .

En resumen, hemos logrado dar respuesta a las tres cuestiones que nos habíamos planteado al principio del capítulo 4:

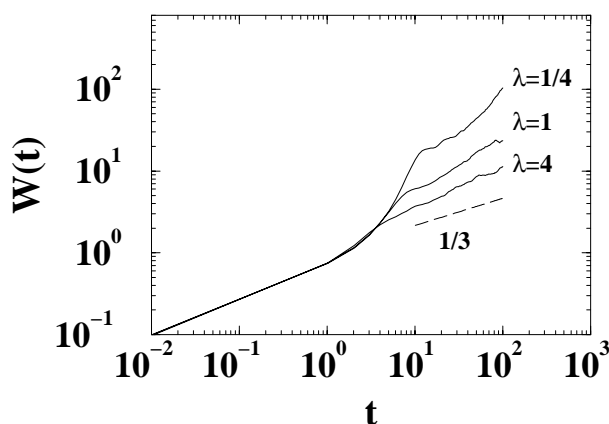


Figura 5.7: Anchura global frente al tiempo para un sistema con $\nu = K = D_0 = 1$ obtenida con la ecuación (5.37), para diferentes valores de λ indicados en la figura. La línea discontinua es una ayuda visual con pendiente $1/3$.

- La ecuación de KPZ describe las escalas grandes de una superficie a tiempos muy largos, siempre que la probabilidad de pegado sea pequeña, o la velocidad de crecimiento grande comparada con k_D . El tiempo de estabilización es menor cuanto mayor sea la velocidad.
- Ese régimen asintótico va acompañado de una velocidad de crecimiento constante.
- Y además, el régimen KPZ sucede a un régimen inestable en el que se desarrollan estructuras con una longitud característica, como las obtenidas experimentalmente.

Además, cuando $k_D \gg V$ hemos visto que el agregado crece asintóticamente con un exponente mayor que $1/2$, es decir es inestable. Estos resultados son muy importantes desde el punto de vista fundamental, porque es, hasta donde sabemos, la primera demostración a partir de primeros principios de un comportamiento tipo KPZ, en un proceso de crecimiento de superficies limitado por difusión.

5.4 Comparación con los experimentos y con MBDLA

Una vez que hemos logrado nuestro objetivo fundamental, vamos a tratar de aplicar el modelo para entender y explicar algunos resultados experimentales, no sólo a tiempos largos, y por otra parte, para establecer la validez de los parámetros fundamentales de MBDLA.

5.4.1 Resultados experimentales

Desde el punto de vista experimental resulta muy complicado determinar si la relación de dispersión medida es la de MS o la de KS, puesto que ambas son semejantes salvo en las proximidades de $k = 0$. Algunos trabajos teóricos previos [27, 39] predicen relaciones de dispersión que tienen la forma cualitativa de KS (es decir, derivada primera nula en $k = 0$, y un valor de corte k^* por encima del cual todos los modos son estables), y otros la relación de dispersión de MS [9], y aunque sólo tenemos constancia de experimentos en los que se

ha obtenido la relación de dispersión de MS [17, 68, 127], en general cualquiera de las dos relaciones de dispersión se podrían ajustar debido al escaso número de puntos disponibles para el ajuste. Sólo si pudiésemos seguir la evolución del agregado a tiempos muy largos podríamos determinar su comportamiento.

Otro problema a la hora de diferenciar entre el límite de pegado finito e infinito es la longitud característica del modo más inestable. A partir de las ecuaciones (5.24) y (5.25) se puede deducir que cuando $d_0 \ll l_D$ (como en la práctica ocurre):

$$\omega_k \simeq l_D k_D k^2 (1 - d_0 l_D k^2), \quad (5.50)$$

donde hemos considerado $\Delta \simeq 1$, y $d_0/l_D \simeq 0$. Calculando el valor de k para el que ω_k es máximo se obtiene:

$$k_m = (2l_D d_0)^{-1/2}. \quad (5.51)$$

Haciendo lo mismo para MS tenemos

$$k_m = (3l_D d_0)^{-1/2}, \quad (5.52)$$

es decir, que salvo un factor numérico, ambas relaciones de dispersión predicen una longitud característica idéntica. Por tanto, el parámetro k_D sólo afecta a ω_m , es decir, en última instancia al tiempo característico de aparición de la inestabilidad (que es del orden de ω_m^{-1}).

A pesar de las dificultades que acabamos de ver, vamos a tratar de justificar algunos resultados experimentales en términos del modelo. Empecemos por el caso de ECD; al final del capítulo analizaremos los experimentos de CVD de Ojeda *et al.* [120]. Lèger *et al.* [89, 90, 91] han presentado una serie de trabajos exhaustivos sobre ECD en condiciones galvanostáticas. Además de medir las propiedades asociadas al agregado, proporcionan información adicional acerca de la concentración. Según estos autores, dicha concentración obedece la ecuación (4.87), que además es idéntica a la ecuación (3.4) que ajustamos en el capítulo 3 a los resultados de las simulaciones de MBDLA, lo que significa que el modelo de frontera libre es en principio correcto.

Siguiendo con los resultados de Lèger *et al.* [90, 91], podemos ver que los agregados resultantes son ramificados (véase figura 5.8) y que el punto más alto en cada sitio x define un frente que crece con velocidad constante. Por tanto, supondremos que dicho frente obedece la ecuación de KS. El modo más inestable viene dado por:

$$k_m = (2l_D d_0)^{-1/2} \Rightarrow \lambda_m = \frac{2\pi}{k_m} = (8\pi^2 l_D d_0)^{1/2}, \quad (5.53)$$

donde λ_m es la longitud de onda correspondiente al modo k más inestable (que corresponde a aquel para el que ω_k es máximo, como ya mencionamos antes). Hasta donde puede predecir el análisis lineal, esperamos que el agregado resultante tenga una longitud característica igual a λ_m . En la figura 5.9 recogemos la relación entre la anchura característica de las ramas, λ , y la longitud de difusión (que Lèger *et al.* denotan L_d). La línea continua demuestra, como ya apuntan los autores, que λ y L_d no son linealmente proporcionales. En nuestra opinión, sus datos ajustan mejor a la ley dada por la ecuación (5.53), es decir $\lambda \sim L_d^{1/2}$. Más aún, según la ecuación (5.53) la anchura de las ramas depende de la concentración inicial en la disolución, C_a : de la ecuación (4.19) sabemos que $\Omega = (1 - t_c)/C_a$, luego

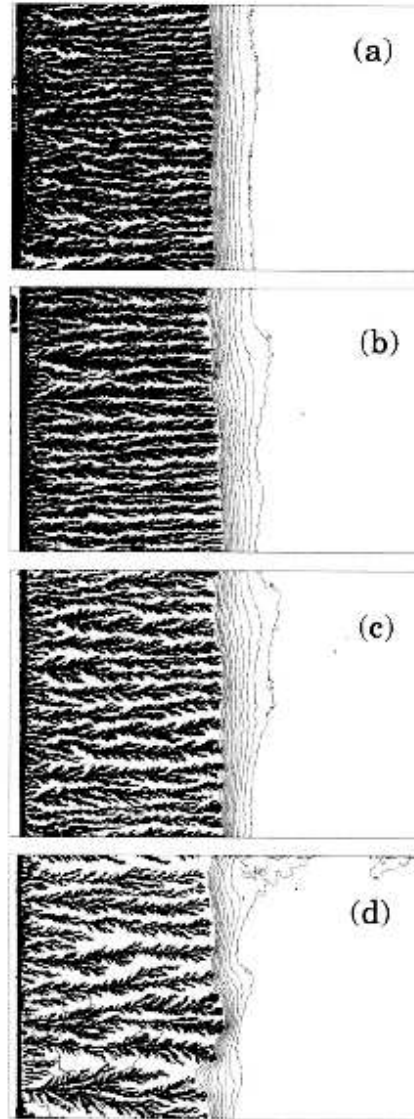


Figura 5.8: Anchura de las ramas frente a la concentración inicial C_∞ . (a) $C_\infty = 0.2$ mol l⁻¹; (b) $C_\infty = 0.165$ mol l⁻¹; (c) $C_\infty = 0.135$ mol l⁻¹; y (d) $C_\infty = 0.1$ mol l⁻¹. Tomado de la referencia [91].

$d_0 = \Omega\Gamma = \gamma(1 - t_c)C_{eq}^0/k_BTC_a^2$, así que la longitud característica, λ_m , será proporcional a $(V/C_a)^{1/2}$. Esto significa que cuanto menor sea la concentración, mayor será la anchura característica de las ramas. Nótese que este resultado es compatible con las morfologías obtenidas con MBDLA (figura 3.7), puesto que a menor concentración, más anchas serán las ramas y mayor será la distancia entre las mismas. También se puede ver en la figura 5.8, tomada de [91], donde la longitud de difusión es casi constante para las diferentes concentraciones. Kessler *et al.* [76] propusieron de manera fenomenológica un paralelismo entre la solidificación en un medio subenfriado y ECD. A partir de esta analogía se puede definir una longitud de capilaridad que es proporcional a C_a . Esto significaría que a mayor concentración mayor es la anchura de las ramas, lo cual es contradictorio con los experimentos. Como ya habíamos adelantado, tanto la relación de MS como la de KS predicen

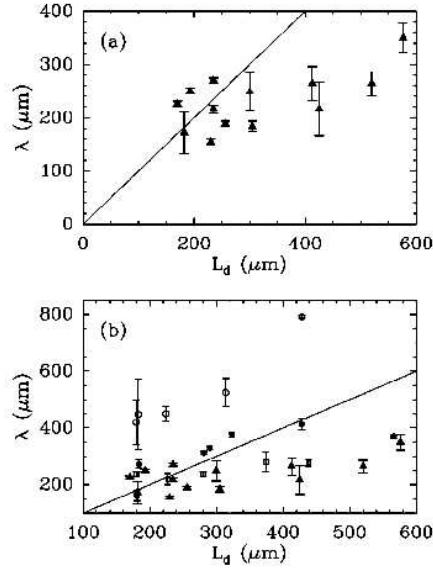


Figura 5.9: Anchura de las ramas, λ , frente a la longitud de difusión, L_d . En el panel de arriba $C_a = 0.2 \text{ mol l}^{-1}$, y en el de abajo, diferentes símbolos representan diferentes valores de la concentración. Tomado de la referencia [91].

una longitud característica similar, por lo que es difícil determinar de cuál se trata en este caso.

En cuanto a los experimentos de Schilardi *et al.* [143], ya mostramos el buen acuerdo entre las morfologías de dichos experimentos y MBDLA. La anchura global presenta tres etapas: una en la que no han medido ningún exponente por tratarse de un transitorio muy corto, otra etapa en la que el crecimiento es inestable (la velocidad no es constante sino que aumenta con el tiempo), y por último una etapa compatible con KPZ, en la que el agregado crece con velocidad constante. A pesar del buen acuerdo entre los experimentos y la ecuación de KS, vamos a comprobar si los órdenes de magnitud de los parámetros del sistema tienen sentido físico. En el comienzo de la fase inestable, las ramas tienen una anchura del orden de 0.05 mm [143]. Esto proporciona un valor de $k_m \sim 1.3 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$. La velocidad media del agregado es $V \sim 2 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$, y la difusividad $D \sim 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, por tanto la longitud de difusión es aproximadamente $l_D = D/V \sim 0.05 \text{ cm}$. Esto nos permite estimar la longitud de capilaridad $d_0 = 1/2l_D k_m^2 \sim 5 \times 10^{-6} \text{ cm}$, que es un valor típico como ya mencionamos en la sección 5.1.2, y que es mucho menor que l_D por lo que es consistente con las hipótesis de partida. Por otra parte, la inestabilidad aparece para tiempos del orden de $1/\omega_m$. Este tiempo es en el experimento del orden de los 6 min. Es decir $\omega_m \sim 3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. A su vez, $\omega_m = k_D l_D k_m^2 / 2$, lo que nos permite estimar $k_D \sim 6 \times 10^{-8} \text{ cm s}^{-1}$, que es evidentemente mucho menor que V por lo que la elección de KS como la ecuación de evolución es autoconsistente.

Analicemos ahora los experimentos (en condiciones galvanostáticas, como en el caso anterior) de Pastor y Rubio [126, 127]. A tiempos cortos, los agregados son compactos y están caracterizados por unos exponentes de rugosidad [20, 127]: $\alpha = 1.3 \pm 0.2$, $\alpha_{loc} = 0.9 \pm 0.1$, $z = 3.2 \pm 0.3$ y $\beta = 0.4 \pm 0.08$, es decir la intercara es superrugosa (ya que $\alpha > 1$). Después de este régimen superrugoso, la superficie se desestabiliza formándose unas columnas caracterizadas por la relación de dispersión de MS. El hecho de que los agregados sean compactos y no ramificados parece indicar que la difusión superficial es un

mecanismo muy importante, lo cual, teniendo en cuenta que la velocidad de crecimiento es $V \simeq 4 \mu\text{m}/\text{min}$, es bastante plausible. Por consiguiente, es razonable pensar que la ecuación que describe la evolución de este sistema es (5.37) complementada con un término de difusión superficial $-Bk^4\zeta_k(t)$. Elegimos los parámetros $\nu = 0.25$, $K = D_0 = 1$ y $\lambda = 0$ (ya que la velocidad es muy pequeña), y variamos el coeficiente B entre 0 y 1 para determinar la influencia de la difusión superficial. Otras elecciones de parámetros sólo cambian la escala característica de las columnas y el tiempo de aparición de la inestabilidad. En particular, el término no lineal sólo afecta al comportamiento asintótico, y en este caso sólo estamos interesados en la rugosidad del transitorio inicial, y de la formación de estructuras. El primer resultado importante es que, independientemente de B , antes de la aparición de la inestabilidad obtenemos $\beta \simeq 0.39 \pm 0.02$. Por otra parte, si calculamos el exponente α a partir del espectro, tendremos $\alpha \simeq 1$ para $B \ll 1$ (que corresponde a una pendiente -3 , es decir que el término k^3 domina sobre el $-k^4$, cuando B es pequeño), y $\alpha \simeq 1.5$ cuando $B \gtrsim 1$. Para valores intermedios de B la pendiente varía entre -3 y -4 . Comparando con los resultados experimentales, vemos que β es compatible con el medido por estos autores. Asimismo, un exponente $\alpha \simeq 1.3$ es compatible con los parámetros indicados anteriormente y $B \simeq 0.75$, como se puede apreciar en la figura 5.10. El exponente de rugosidad local calculado a partir de la correlación altura-altura es $\alpha_{loc} = 0.86 \pm 0.10$. Después de este transitorio aparecen estructuras caracterizadas por la relación de MS⁶, por lo que el acuerdo entre teoría y experimento es satisfactorio en ambos regímenes.

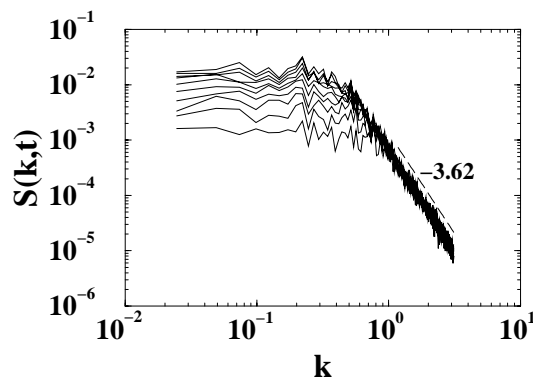


Figura 5.10: Espectro de potencia obtenido con la ecuación (5.37) más un término de la forma $-Bk^4\zeta_k(t)$, con $\nu = 0.25$, $K = D_0 = 1$, $\lambda = 0$ y $B = 0.75$, para diez tiempos equiespaciados entre 0.7 y 7. La línea discontinua es una ayuda visual con pendiente -3.62 ± 0.02 .

Además de Pastor y Rubio [126, 127], otros autores han medido la relación de dispersión de MS. En concreto, citaremos los trabajos de de Bruyn [17], y Kahanda *et al.* [68] (como se puede ver en la figura 5.11), aunque estos últimos se realizaron a sobrepotencial constante. Kahanda *et al.* [68] además señalan que asintóticamente las intercaras generadas pertenecen a las de la clase de universalidad de KPZ. Este resultado no es muy fiable por dos cosas: en primer lugar, sólo calculan el espectro de potencia, por lo que el exponente β no tiene por qué ser $1/3$; por otra parte, los espectros a diferentes tiempos presentan un desplazamiento vertical, lo que sólo puede significar que el escalado es anómalo intrínseco y que el exponente

⁶Reina te re a o in de is n á se |k| - K|k|^3 = B^4, que es c u tati a m a t a n p d r e c i l a e o in de la de KS

que miden es α_{loc} .

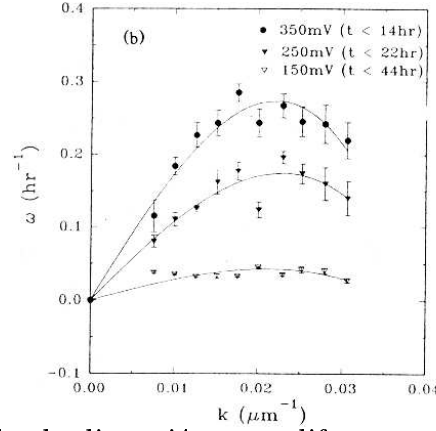


Figura 5.11: Relación de dispersión para diferentes valores del sobrepotencial. Tomado de la referencia [68].

Por último, Iwamoto *el al.* [65] han medido un valor $\beta = 0.45$ y $\alpha_{loc} = 0.87$, lo que podría tratarse del crecimiento superrugoso a tiempos cortos de la ecuación (5.38), en el caso en el que la difusión superficial sea grande, de acuerdo con el hecho de que los agregados que obtienen son compactos.

Para finalizar esta sección vamos a tratar de explicar los resultados obtenidos por el único grupo que ha estudiado el escalado en superficies crecidas por la técnica de CVD [120]. Aunque los experimentos de Ojeda *el al.* [120] son bidimensionales, proponen una ecuación unidimensional fenomenológica, cuyos exponentes de rugosidad (en diferentes regiones) son la versión unidimensional de los exponentes obtenidos en los experimentos. Dicha ecuación es:

$$\partial_t h = \theta[h(\mathbf{x}, t)] - K \nabla^4 h + \frac{\lambda}{2} (\nabla h)^2 + \eta. \quad (5.54)$$

El término proporcional al ángulo se puede aproximar en espacio de Fourier por $\nu|k|$ (ver [82] y referencias citadas). Geométricamente es fácil de entender: si la frecuencia espacial es grande el ángulo de apertura es pequeño, y por tanto así lo será el flujo de partículas incidente en ese punto (ver figura 5.12). Por tanto podríamos utilizar la siguiente ecuación

$$\partial_t h_k = (\nu|k| - Kk^4)h_k + \frac{\lambda}{2} N[h]_k + \eta_k, \quad (5.55)$$

como una versión en espacio de Fourier de (5.54). No obstante, como hemos visto en la sección anterior, esta ecuación es asintóticamente inestable y no se puede describir a tiempos largos por la ecuación de KPZ, al contrario de lo que ocurre para (5.54). La explicación puede ser que $|k|$ no se trate de la versión de $\theta[h]$ en espacio de Fourier ni siquiera en el límite de pendientes pequeñas. Por el interés práctico que tiene la ecuación (5.54) y una posible generalización a dos dimensiones, dejamos el cálculo de la transformada de Fourier del ángulo de apertura, y su posible influencia en el comportamiento asintótico de la superficie, como trabajo para el futuro.

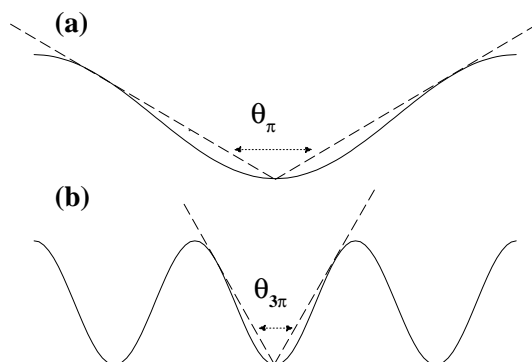


Figura 5.12: Ángulo máximo de apertura, θ , frente para una intercara de la forma $h(x) \sim \cos(kx)$ para: (a) $k = \pi$ y (b) $k = 3\pi$.

5.4.2 MBDLA

Llegado este punto, ya sólo resta entender por qué MBDLA con DS describe tan satisfactoriamente algunos experimentos de ECD, y vamos a intentar hacerlo a la luz del modelo continuo que hemos estado discutiendo a lo largo del capítulo.

Recordemos que el límite $k_D \rightarrow \infty$ es inalcanzable, aunque pueda ser físicamente aceptable cuando $k_D \gg V$. Como la velocidad es proporcional a la corriente, y ésta a su vez lo es al parámetro p del modelo MBDLA, para poder considerar el límite de pegado infinito debe cumplirse:

- Que la probabilidad de pegado sea grande, $s \lesssim 1$.
- Que p sea pequeño, $p \gtrsim 0$.

En el resto de los casos, consideraremos que la descripción correcta viene dada por la ecuación de KS.

Analicemos en primer lugar los diagramas de morfologías, empezando por el de la figura 3.1 sin DS. Si recorremos cada una de las columnas, podemos ver la influencia de la corriente. Recordemos que la longitud característica es aproximadamente $(l_D d_0)^{-1/2}$, por lo que la anchura de las ramas aumenta con V . En el caso de la figura 3.1, puede verse claramente cómo cuando aumentamos p el agregado pasa de ramificado a compacto (o al menos, más denso). Teniendo en cuenta que al incrementar la velocidad aumentamos el coeficiente de la no linealidad, esto contribuye aún más a estabilizar la superficie. Conforme p disminuye, nos aproximamos al límite $k_D \gg V$ por lo que puede que el agregado no llegue a estabilizarse nunca. En el caso límite $V \rightarrow 0$ y para concentraciones pequeñas, el agregado se comporta como el modelo DLA y es siempre inestable (y autosimilar).

Veamos qué ocurre cuando tenemos en cuenta la DS. En este caso, como ya vimos en el capítulo anterior, introducimos un término proporcional a $-Bk^4$ en la relación de dispersión, que es estabilizante en cualquiera de los casos que estemos considerando, $k_D \rightarrow \infty$ o $k_D \ll \infty$. En el capítulo 3 definimos el parámetro r , que mide la importancia relativa de la difusión en el vapor y en la superficie. Si escribimos la relación de dispersión como la suma de la parte asociada al flujo de partículas y la agregación, $\omega_k^{(1)}$, y la parte asociada a la difusión superficial, $\omega_k^{(2)}$, podemos interpretar $\tau_1 = 1/\omega_k^{(1)}$ como la escala de tiempo asociada al flujo, y $\tau_2 = 1/\omega_k^{(2)}$ la escala asociada a la difusión superficial. El cociente entre

ambos tiempos es equivalente a r . Por tanto, cuando el flujo de partículas es pequeño, si τ_1 es grande comparado con τ_2 , la difusión superficial será el mecanismo de transporte que determine el aspecto y evolución del agregado. Por esta razón se aprecian más los efectos de la difusión superficial cuando la corriente aplicada, p , es pequeña. De manera efectiva, cuando r es pequeño, podemos considerar que B es grande. Analicemos el diagrama de morfologías 3.6 de la página 41 manteniendo p constante. En este caso, la velocidad media es la misma independientemente de la difusión superficial, que sólo afecta a la velocidad localmente. Tomemos dos casos límite: cuando $p = 5$ y cuando $p = 0.1$. En el primer caso, la velocidad es grande y en un tiempo relativamente corto el agregado es estable. En cambio, en el caso $p = 0.1$ la situación no es tan sencilla. Cuando r es próximo a 1 existe una banda de modos inestables dando lugar al crecimiento de columnas. La difusión superficial es la responsable del aspecto compacto de las columnas pero es incapaz por sí sola de eliminarlas.

En cuanto a la rugosidad, resulta sencillo entender los diferentes escalados obtenidos a partir de la identificación que hemos hecho entre p , s y r , con V , k_D y B respectivamente, por lo que omitimos la discusión con el fin de no resultar demasiado repetitivos. No obstante, haremos dos excepciones: la primera se debe al hecho de que en la región inestable el modelo discreto y el modelo continuo no son en absoluto equivalentes. Mientras que en el caso de MBDLA vemos que en esta región las intercaras presentan escalado anómalo intrínseco, no ocurre lo mismo en el caso del modelo continuo. En nuestra opinión, el escalado anómalo intrínseco en MBDLA está asociado a la no localidad de las interacciones (que hace que la dinámica a escalas cortas y largas sea muy diferente), no localidad que perdemos en el caso del modelo continuo cuando obtenemos la ecuación para la frontera a partir de la ecuación integral (4.77), o mejor dicho, cuando despreciamos contribuciones de mayor orden en dicha deducción. Esta es una de las cosas que tenemos intención de estudiar a partir del modelo *phase-field* descrito en el apéndice C.

La segunda excepción se refiere al extraño comportamiento del espectro para valores intermedios de r (entre 0.3 y 0.7 aproximadamente), y p pequeño. En ese caso, el espectro tiene la forma de la figura 3.16. Aparentemente la pendiente del espectro a valores grandes de k es próxima a -4 , lo que proporciona un exponente de rugosidad $\alpha = 1.5$, de tal modo que podríamos pensar que a tiempos cortos y escalas grandes (y más teniendo en cuenta que el exponente β es próximo a 0.375) las intercaras pertenecen a la clase de universalidad de la ecuación de MBE lineal. No obstante, como ya señalábamos en el capítulo 3, también hay un desplazamiento temporal del espectro que estaría asociado a un escalado anómalo intrínseco, lo cual no es posible porque proporcionaría un exponente local mayor que la unidad. Si nos fijamos en la figura 5.5 podemos pensar que esta anomalía se debe a la inestabilidad. Para resolver el dilema, hemos integrado numéricamente la ecuación de KS con parámetros $\nu = 4$, $K = 1$, $\lambda = 8$ y $D_0 = 1$, y lo hemos comparado con el espectro de potencia de la figura 3.16 calculado a tiempos más largos (es decir el que está más arriba en esa figura). Con esta elección de parámetros desplazamos el modo inestable a $k = \sqrt{2}$, y podemos entender qué es lo que ocurre en MBDLA. La rugosidad no pertenece ni a la clase de universalidad de MBE lineal ni es anómala intrínseca, sino que coexisten la inestabilidad con la rugosidad, como puede deducirse por la gran similitud entre ambos espectros en la figura 5.13. Las líneas rectas paralelas están dibujadas para ayudar a visualizar la pendiente del espectro a valores grandes de k . Dicha pendiente es -3.9 ± 0.1 , debido a que a escalas cortas domina el término de difusión superficial (que es proporcional

a k^{-4}). El desplazamiento temporal no lo es tal, sino que se confunde por la presencia de una protuberancia en el espectro asociada a la inestabilidad.

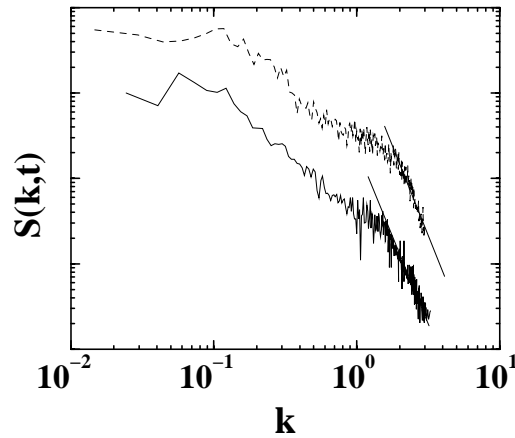


Figura 5.13: Espectro de potencia obtenido con MBDLA con $p = 0.5$, $s = 1$, $c = 0.1$ y $r = 0.5$ (línea continua) y con la ecuación (5.38) con $\nu = 4$, $K = 1$, $\lambda = 8$ y $D_0 = 1$ (línea discontinua). Las líneas rectas son una ayuda visual con pendiente -4 .

Así pues, la comparación del modelo continuo con MBDLA nos permite concluir que:

- p controla la importancia relativa de V y k_D . Como p es proporcional a la velocidad, cuando aumentamos p se producen dos efectos: por una parte aumenta el coeficiente de la no linealidad, y por otra aumenta la longitud de pegado. Ambos efectos son estabilizantes.
- s está relacionado con k_D , por lo que si disminuimos la probabilidad de pegado acortamos el tiempo necesario para que aparezca el régimen KPZ.
- r está relacionado con B (cuanto menor sea r mayor será B); por tanto la difusión superficial estabiliza (puesto que $k^* \rightarrow 0$), pero es incapaz por sí sola de eliminar las estructuras inestables, como se puede ver en la figura 3.6 para $p = 0.1$.

Parte II

Cristalización de películas delgadas

Capítulo 6

Introducción a la Física de la cristalización

En este capítulo motivamos el estudio de la cristalización de materiales amorfos, presentando las teorías clásicas de la nucleación y crecimiento, así como las desviaciones de estas teorías observadas en algunos experimentos. También revisamos algunos modelos de cristalización utilizados hasta la fecha.

6.1 Experimentos y aplicaciones

La aparición de los transistores de película delgada (TFT, del inglés *thin film transistor*) se remonta a 1961 [166], es decir, un año después del primer trabajo sobre transistores MOSFET¹, y cinco después de la invención del transistor *pnp*. En cambio, su interés desde el punto de vista tecnológico no surgió hasta los primeros años de la década de los 80, debido a sus posibles aplicaciones en las pantallas de cristal líquido [62], en las memorias estáticas de acceso aleatorio [155] o en las células solares fotovoltaicas [11]. Lo ideal en todas estas aplicaciones es contar con semiconductores monocristalinos para evitar la degradación producida por el atrapamiento de los portadores de carga en las fronteras de grano, pero precisamente uno de los principales problemas de estos semiconductores monocristalinos reside en su fabricación. En el caso del Si, por ejemplo, se puede crecer a partir de Si_2H_6 por la técnica de deposición química de vapor a baja presión (LPCVD, del inglés *low pressure chemical vapor deposition*), a unos 450°C , y realizar un recocido de la muestra, inicialmente en fase amorfa, a una temperatura constante del orden de 500°C durante un tiempo del orden de días. Otra alternativa es recocer la muestra en un rango más amplio de temperaturas, entre 525°C y 600°C . El tiempo se reduce al aumentar la

¹Acrónimo de las siglas inglesas Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor.

temperatura, pero a cambio el material producto es un policristal con un tamaño medio de grano que será menor cuanto menor sea el tiempo de recocido. En la figura 6.1 se puede ver la micrografía de una muestra policristalina de $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$, en la que se pueden apreciar, por sus distintas tonalidades de gris, los diferentes granos y sus fronteras.

En algunas aplicaciones, como las pantallas de cristal líquido, interesa tanto el tamaño de los granos como la dispersión de dicho tamaño en torno al valor medio, y puede ser preferible tener pequeños granos de un tamaño casi idéntico que tener granos con dimensiones muy diferentes, aunque el tamaño medio sea muy grande. Por esta razón, tanto la búsqueda de nuevos materiales (como las aleaciones de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ [121, 122]) como el control y determinación de las técnicas que permitan controlar la cristalización de materiales amorfos (como la implantación iónica [173]) siguen siendo objeto de investigación casi cuarenta años después de la aparición de los TFTs.

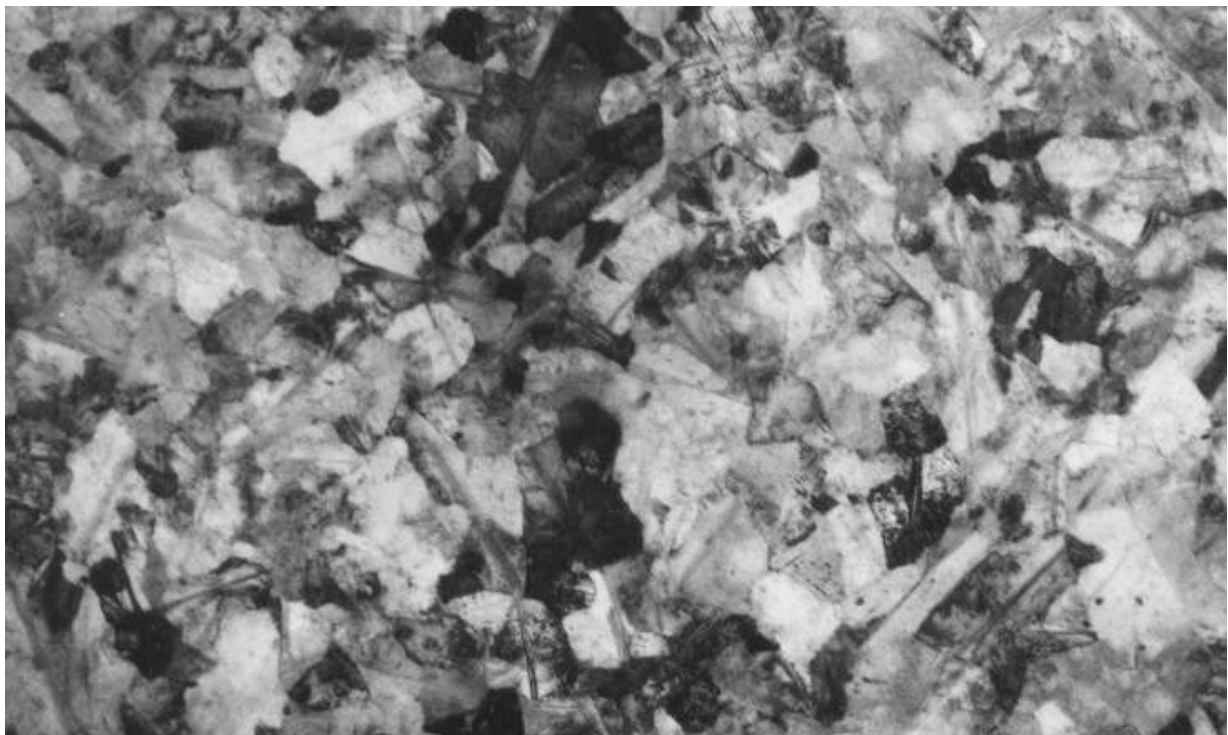


Figura 6.1: Micrografía de una muestra policristalina de $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ obtenida mediante microscopía electrónica de transmisión. Cortesía de Jimena Olivares.

6.2 Física de la cristalización

6.2.1 Nucleación y crecimiento en dos dimensiones

La fase amorfa es metaestable respecto a la fase cristalina, como se indica esquemáticamente en la figura 6.2, por lo que cuando se calienta una muestra amorfa, depositada generalmente sobre un sustrato vítreo, a una temperatura superior a la de crecimiento, llamada *temperatura de recocido*, los átomos comienzan a reordenarse y formar pequeños cristales. Obviamente, no todo el material se transforma instantáneamente, lo que supondría reor-

denar simultáneamente todos los átomos en una cierta estructura cristalina. A cambio, las fluctuaciones térmicas pueden dar lugar a un agregado cristalino con un tamaño tal que la ganancia que supone incorporar un átomo más sea comparable a la pérdida asociada a la tensión superficial en la intercara amorfo-cristalino (del mismo modo que en el caso de una pompa de jabón la presión del vapor en el interior de la pompa compite con la tensión superficial de la película de jabón). De este modo, el ruido asociado a las fluctuaciones térmicas es el motor de una transformación en la que se forman aleatoria y espontáneamente un gran número de *núcleos* que crecen por incorporación de nuevos átomos de la fase amorfa. Este mecanismo conocido como *nucleación y crecimiento* es un fenómeno característico de las transiciones de primer orden en las que coexisten dos fases, una de ellas metaestable². En realidad este proceso sólo ocurre de esta manera cuando el sistema es homogéneo, es decir, no presenta impurezas o defectos que favorezcan la nucleación³. En esta sección resumiremos la teoría clásica de la nucleación homogénea, que permite relacionar el ritmo N al que se forman los núcleos y la velocidad v_g a la que crecen con magnitudes termodinámicas que dependen del material y de la temperatura.

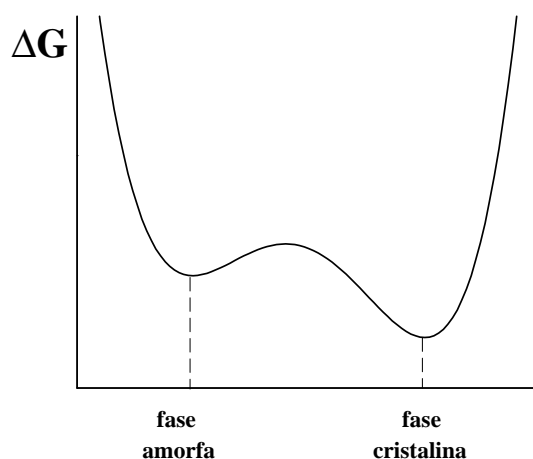


Figura 6.2: Ilustración esquemática de la energía libre de Gibbs en las fases amorfa y cristalina.

Podemos expresar la variación de energía libre de Gibbs cuando se forma un agregado de n átomos como

$$\Delta G_n = -n\Delta\mu + \sigma_l\sqrt{4\pi n\Omega}, \quad (6.1)$$

donde $\Delta\mu$ es la diferencia de potencial químico entre fases, Ω es el área ocupada por un átomo (consideramos nucleación en dos dimensiones espaciales porque después nos centraremos en este caso; la generalización a tres dimensiones es inmediata, siendo Ω el volumen medio ocupado por un átomo) y σ_l es la energía libre por unidad de longitud de una intercara amorfo-cristal (suponemos que esta cantidad es isótropa). Derivando ΔG_n respecto a n e igualando a 0 obtenemos el número de átomos n para el que la energía libre

²Otro ejemplo puede ser la formación de hielo a partir de líquido subenfriado. En este caso la fase metaestable es la fase líquida y la estable la fase sólida.

³Continuando con la analogía con la transición líquido-sólido, es bien sabido que la presencia de impurezas, como polvo disuelto en el líquido, favorece la nucleación del sólido en dichas impurezas.

es máxima. Este número, que se denota n^* , es el llamado *tamaño crítico*:

$$n^* = \frac{\pi \sigma_i^2 \Omega}{(\Delta\mu)^2}. \quad (6.2)$$

Para $n = n^*$ tenemos

$$\Delta G^* = \frac{\pi \sigma_i^2 \Omega}{\Delta\mu}. \quad (6.3)$$

Si los agregados son discos de radio r , el radio crítico viene dado por

$$r^* = \frac{\sigma_i \Omega}{\Delta\mu}. \quad (6.4)$$

Para valores $n < n^*$, el término interfacial es dominante y el grano tiende a disminuir de tamaño; en cambio, si $n > n^*$, el grano crecerá por la incorporación de átomos a través de la intercara amorfo-cristal.

La teoría clásica de nucleación y crecimiento homogéneo [74, 139] predice que la nucleación comienza después de un *tiempo de incubación*, τ_i , relacionado con la frecuencia de vibración de la red, $\nu \sim \exp(-E_d/k_B T)$, de la forma

$$\tau_i \propto k_B T \exp(E_d/k_B T). \quad (6.5)$$

Cuando las magnitudes físicas obedecen leyes de tipo Arrhenius, se puede definir una energía característica de activación calculando la pendiente de $\log \tau_i$ frente a $1/k_B T$. En este caso, se puede ver que

$$\tau_i \propto \exp(E_0/k_B T), \quad (6.6)$$

donde $E_0 = E_d - k_B T$.

Para tiempos mayores que τ_i el ritmo de nucleación se hace constante. Este tiempo característico es análogo al calor latente que hay que aportar para, por ejemplo, licuar un cierto sólido a la temperatura de transición. A partir de entonces comienza realmente la transformación a un ritmo de nucleación constante N (recordemos que esto sólo es válido si el medio es completamente homogéneo), que es proporcional a la barrera que debe sobrepasar, es decir:

$$N \propto \exp[-(E_0 + \Delta G^*)/k_B T], \quad (6.7)$$

ya que ΔG^* es precisamente el máximo valor que toma ΔG . Partiendo de la ecuación anterior podemos definir una energía de activación para la nucleación, $E_n = E_0 + \Delta G^*$. Los prefactores dependen, entre otras cosas, del tamaño del sistema, por lo que no se pueden determinar *a priori*. Por último, la velocidad de crecimiento, que también es constante durante toda la transformación, es

$$v_g \propto \exp[-(E_d - \Delta G'/2)/k_B T], \quad (6.8)$$

donde $\Delta G'$ es la diferencia de energía libre entre las fase amorfa y cristalina. Así, la energía de activación de crecimiento será $E_g = E_d - \Delta G'/2$, lo que permite estimar magnitudes microscópicas como E_d , ΔG^* y $\Delta G'$. Experimentalmente se pueden determinar las energías de activación E_0 , E_n , y E_g midiendo el tiempo de incubación, el ritmo de nucleación, y el de crecimiento para diferentes temperaturas [64].

6.2.2 Cinética de la transformación

Como hemos visto en la sección anterior, en el estado estacionario el ritmo de nucleación N y la velocidad de crecimiento v_g son constantes. De este modo, tras el tiempo de incubación τ_i , la transformación prosigue hasta que todo el material está cristalizado. Una medida del grado de transformación es la *fracción cristalina*, $X(t)$, o área de material en fase cristalina frente al área total de la muestra. La fracción cristalina es una función del tiempo tal que $X(t < \tau_i) = 0$, y $X(t \rightarrow \infty) = 1$. Esta magnitud se puede medir a partir de la altura de los picos de difracción de rayos X. Aunque esta técnica es bastante sencilla, no siempre reproduce con fidelidad el estado real de la muestra. Por ejemplo, cuando se cristalizan aleaciones de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ con concentraciones de Ge superiores al 35% a temperaturas mayores que 525°C , se ha observado la presencia de microcristales de tamaño superior al crítico (o *supercríticos*) que hacen las veces de centros de nucleación y que no se han detectado por difracción de rayos X [134]. También se puede obtener la fracción cristalina a partir de imágenes tomadas *in situ* mediante microscopía de efecto túnel o por microscopía de fuerza atómica [64]. Esta técnica permite discriminar aquellas zonas que han cristalizado de las que aún no lo han hecho, con lo cual se puede calcular además la distribución de tamaños de grano en cada instante de la transformación, y no sólo cuando el proceso haya finalizado.

La interacción entre granos hace de la cristalización un fenómeno no lineal de difícil tratamiento analítico. No obstante, Kolmogorov [80], y posteriormente Johnson y Mehl [66] e, independientemente, Avrami [3] dedujeron la siguiente expresión para la fracción cristalina, conocida como ley de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (KJMA):

$$X(t) = 1 - \exp[at^m], \quad (6.9)$$

donde a es un coeficiente cinético independiente del tiempo y m es el llamado exponente de KJMA⁴. Ambos dependen de la dimensionalidad del sistema y de las condiciones de nucleación. Veamos su deducción en dos dimensiones.

Supongamos que cada instante se crean un cierto número de núcleos por unidad de área con un tamaño mayor que el crítico, a un ritmo $N(t)$. Una vez que los granos han nucleado, crecen de manera isótropa con velocidad igual para todos y constante, v_g . Denotamos por dN el número de núcleos por unidad de área que han aparecido en el intervalo $[t, t + dt]$. Puesto que conforme avanza la transformación hay menos regiones disponibles para la nucleación, este número será menor que el que habría si la nucleación se realizase en un medio completamente amorfo, $N(t)dt$. Llamaremos densidad virtual de núcleos $dN' = N(t)dt$ a esta cantidad ideal. Si el área de un grano que nucleó en el instante t' es $S(t - t')$, la fracción cristalina virtual (es decir, la que habría si los granos no se solapasen) en el instante t será:

$$X_v(t) = \int_0^t S(t - t')N(t')dt'. \quad (6.10)$$

Si consideramos que los granos crecen como circunferencias de radio $v_g t$, el área de un

⁴Aunque el artículo de Avrami es el último de todos ellos, algunos autores se refieren a la ecuación (6.9) como ley de Avrami, y al exponente m como coeficiente de Avrami.

grano vendrá dado por⁵ $S(t) = \pi(v_g t)^2$, y por tanto:

$$X_v(t) = \pi v_g^2 \int_0^t (t-t')^2 N(t') dt'. \quad (6.11)$$

La variación de la fracción cristalina real es proporcional a la fracción de material que aún no se ha transformado y a la variación de fracción cristalina virtual, luego

$$dX = (1-X)dX_v \Rightarrow X = 1 - \exp(-X_v). \quad (6.12)$$

En condiciones de nucleación homogénea, $N(t)$ es constante, por tanto el coeficiente cinético a toma el valor

$$a = \frac{\pi v_g^2 N}{3}, \quad (6.13)$$

y el exponente de KJMA toma el valor $m = 3$. La constante a define el llamado *tiempo característico de cristalización*

$$\tau_c = a^{-1/3} = (\pi v_g^2 N)^{-1/3}. \quad (6.14)$$

Imaginemos por contra una situación en la que la muestra no es homogénea, sino que tiene una cierta concentración N_0 de sitios en los que, debido a la rugosidad del sustrato, a impurezas, o la formación de cristales supercríticos en la etapa de crecimiento de la película, la nucleación es más favorable. Bajo ciertas condiciones, podemos suponer que la nucleación se produce casi instantáneamente en esos sitios y que la transformación discurre en un tiempo tal que no se produce ningún núcleo crítico en lo sucesivo. Denominaremos esta situación como *nucleación inicial en sitios preferentes*⁶. En este caso, $N(t) = N_0 \delta(t)$, y entonces

$$a = \pi v_g^2 N_0, \quad (6.15)$$

y $m = 2$.

Experimentalmente se pueden introducir en la muestra una serie de sitios preferentes por la técnica de *implantación iónica* [173]. Esta técnica consiste en bombardear una muestra policristalina, o incluso amorfa, en la que se sabe que existe cierto orden producido en la etapa de crecimiento, con iones de otros materiales (como F ó C). El proceso consta de tres etapas esquematizadas en la figura 6.3. En una primera etapa se crece el material, o se toma una muestra ya cristalizada por el método descrito arriba. Inicialmente, la muestra será prácticamente amorfa, aunque puede existir cierto orden, por lo que en general consideramos (figura 6.3a) que el material está dividido en un conjunto de regiones, cada una de ellas con una cierta dirección asociada. En la segunda etapa (figura 6.3b) se bombardea la muestra, con lo que se destruye el orden excepto en aquellas regiones en las que la orientación cristalina produzca *ion channelling*. Este fenómeno ocurre cuando los iones viajan a través de las filas de la red cristalina sin colisionar con ella, terminando en

⁵En esta expresión entra la dimensionalidad del problema. Por ejemplo en tres dimensiones, $S(t) \rightarrow V(t) = 4\pi(v_g t)^3/3$.

⁶En inglés se denomina *site saturation*, aunque a nosotros no nos parece demasiado buena esta denominación.

una zona mucho más profunda. De este modo, se evitan las colisiones y no se destruye el orden de la región. En una tercera etapa (figura 6.3c), se recuece la muestra, y las regiones *supervivientes* al bombardeo pasan a ser las semillas de la cristalización, por lo que se obtienen tamaños de grano superiores a los de la muestra inicial. A pesar de su eficiencia, el tamaño final de los granos depende de las regiones que producen *ion channeling*, por lo que no se tiene demasiado control sobre el recocido. Una variante de esta técnica consiste en colocar una serie de obstáculos que hacen las veces de *máscara* y que cortan el paso de iones (figura 6.4), y que tras el bombardeo se pueden eliminar. De esta manera, la muestra es amorfa salvo en aquellas regiones protegidas por la máscara. Al igual que en el caso anterior, estas zonas son las semillas de la nueva cristalización. Si la temperatura no es muy alta, se puede evitar la nucleación en las regiones amorfas y maximizar de esta manera el tamaño de grano.

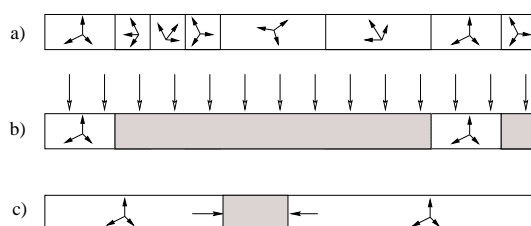


Figura 6.3: Esquema de las tres etapas de la implantación iónica. a) Crecimiento de una muestra con regiones ordenadas. b) Bombardeo iónico y formación de regiones supervivientes por el mecanismo de *ion channeling*. c) Recocido de la muestra con esas regiones actuando de semilla. Las flechas en c) denotan la dirección de crecimiento de los granos.

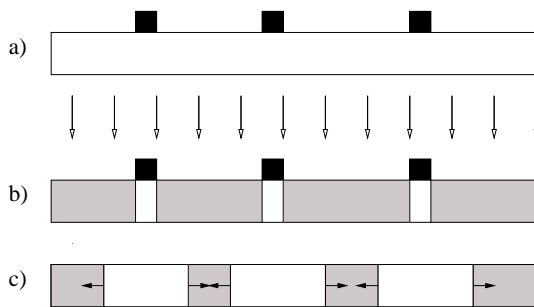


Figura 6.4: Manipulación de los centros de nucleación empleando la implantación iónica con una máscara protectora.

La teoría que acabamos de desarrollar no tiene en cuenta el tiempo de incubación del que hablamos en la sección 6.2.1, por lo que es válida para $t > \tau_i$. Se puede generalizar la ecuación (6.9) para tener en cuenta el transitorio inicial:

$$X(t) = 1 - \exp \left[- (t - \tau_i) / \tau_c \right]^m. \quad (6.16)$$

En algunos experimentos $\tau_i \ll \tau_c$ por lo que la ecuación (6.9) sigue siendo aplicable. Para determinar el exponente m se representa $\log[-\log(1 - X)]$ frente a $\log(t - \tau_i)$, lo que recibe el nombre de diagrama KJMA.

A pesar de la validez de esta ecuación, se han observado dos desviaciones del comportamiento lineal en los diagramas KJMA, estrechamente relacionadas entre sí [131]:

- la existencia de una doble pendiente en el diagrama KJMA, una a tiempos cortos y otra a tiempos largos, y
- el valor entre 2 y 3, en dos dimensiones⁷, de la pendiente a tiempos largos.

Como ejemplo, la figura 6.5 recoge los diagramas de KJMA de cristalización de aleaciones amorfas de $\text{Pd}_{1-x}\text{Si}_x$ [34]. A pesar de que estas desviaciones son conocidas, muchos trabajos fijan el valor de $m = 3$ y realizan un ajuste no lineal para determinar τ_i y τ_c , por lo que se están estimando estos tiempos de manera errónea si $m \neq 3$.

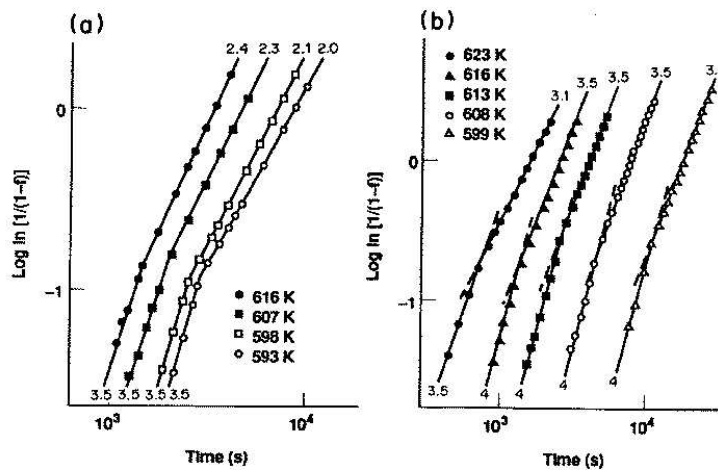


Figura 6.5: Diagramas de KJMA para $\text{Pd}_{1-x}\text{Si}_x$ con a) $x = 0.17$, caso bidimensional y b) $x = 0.2$, caso tridimensional. Tomado de la referencia [131].

Por último, mostraremos la estrecha relación entre la fracción cristalina y el tamaño medio final de los granos [64]. La densidad de granos en un cierto instante es la suma del número de núcleos por unidad de área que se han formado en cada instante. Como $N(t)$ es el número de ellos que aparecen por unidad de área, y el área disponible es $1 - X(t)$, la densidad de granos ρ_G será

$$\rho_G(t) = \int_{\tau_i}^t N(t')[1 - X(t')]dt'. \quad (6.17)$$

En el caso de nucleación homogénea, $N(t) = N$ que es constante, luego

$$\rho_G(t) = N \int_{\tau_i}^t [1 - X(t')]dt' = N\tau_c g[(t - \tau_i)/\tau_c], \quad (6.18)$$

donde $g(s) = \int_0^s \exp(-u^3)du$. En el caso de nucleación inicial en sitios preferentes, $N(t) = N_0\delta(t)$, luego $\rho_G = N_0 = \text{constante}$.

⁷Entre 3 y 4 en tres dimensiones.

El tamaño medio de los granos será inversamente proporcional a la densidad de granos, por tanto el tamaño medio de grano final será, en el caso de nucleación homogénea:

$$A_G = \lim_{t \rightarrow \infty} \rho(t)^{-1} = \frac{(\pi/3)^{1/3}}{\Gamma(4/3)} \left(\frac{v_g}{N} \right)^{2/3}. \quad (6.19)$$

Podemos obtener esta expresión cualitativamente por análisis dimensional. Como N tiene dimensiones de $\text{longitud}^{-2} \cdot \text{tiempo}^{-1}$ y v_g de $\text{longitud} \cdot \text{tiempo}^{-1}$, la única escala temporal involucrada en el sistema viene dada por

$$\tau \sim (Nv_g^2)^{-1/3}, \quad (6.20)$$

mientras que la escala espacial será

$$l \sim \left(\frac{v_g}{N} \right)^{1/3}. \quad (6.21)$$

Compárense las ecuaciones (6.20) y (6.21) con el tiempo característico de cristalización τ_c y con $\sqrt{A_G}$ respectivamente. El análisis dimensional será de gran ayuda en el capítulo siguiente cuando estudiemos de manera sistemática la influencia de la concentración de sitios preferentes.

6.3 Aproximaciones al problema

Aparte del gran número de trabajos sobre simulación de cristalización de materiales amorfos [35, 46, 164], se han realizado muchas aproximaciones numéricas a problemas muy similares como la recristalización de metales deformados [135] o, en general, transiciones de fase que transcurren por un mecanismo de nucleación y crecimiento [129, 133, 175, 176]. En esta sección vamos a resumir algunos de los resultados más destacables de estos modelos.

6.3.1 Nucleación y crecimiento de discos

Este modelo está basado en la ecuación (6.1), suponiendo que los granos son discos perfectos de radio r_i que nuclean a un ritmo dado por N y crecen a una velocidad constante v_g [46]. Cada paso de simulación τ se crean N nuevos núcleos, y el radio de los granos ya existentes se incrementa una cantidad $v_g\tau$. La frontera entre dos granos es el lugar geométrico de los puntos que satisfacen

$$r_i + v_g t_i = r_j + v_g t_j, \quad (6.22)$$

donde $t_{i,j}$ es el tiempo transcurrido desde que el grano i (respectivamente el j) nucleó. Cuando los dos granos lo hicieron en el mismo instante ($t_i = t_j$), la frontera es una línea recta. En caso contrario, es una hipérbola (figura 6.6). Este modelo permite reproducir el caso de nucleación inicial en sitios preferentes. En este caso N es el número de sitios en los que la nucleación se produce en $t = 0$ (y por tanto el número total de granos).

Frost y Thompson [46] han introducido algunas variantes de este modelo para reproducir los exponentes de KJMA entre 2 y 3. La primera variante consiste en tomar un ritmo de

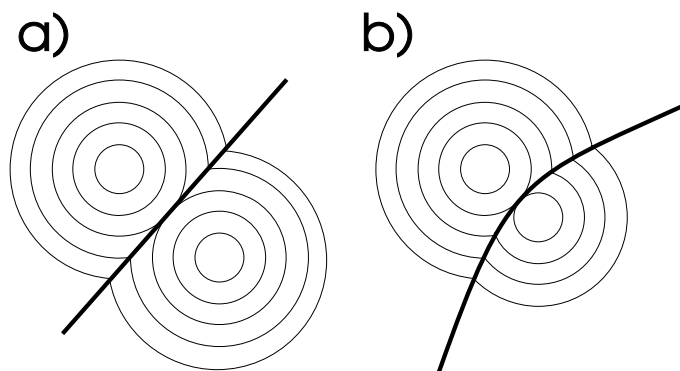


Figura 6.6: a) Granos que nuclearon en el mismo instante. b) Granos con tiempos de nucleación diferentes.

nucleación que decrece en el tiempo siguiendo una ley exponencial, $N(t) = N_0 \exp(-\alpha t)$. Esta dependencia fenomenológica interpola entre nucleación homogénea ($\alpha = 0$) y nucleación inicial en sitios preferentes ($\alpha \gg \tau^{-1}$), y aunque cualitativamente reproduce las situaciones intermedias, el coeficiente α no tiene ningún significado físico. Además, si reproducimos la deducción de la ley de KJMA para un ritmo de nucleación dependiente del tiempo de forma exponencial, llegamos a la expresión:

$$X(t) = 1 - \exp \left[-\pi v_g^2 N_0 \left(\frac{t^2}{\alpha} - \frac{2t}{\alpha^2} + \frac{2}{\alpha^3} - \frac{2e^{-\alpha t}}{\alpha^3} \right) \right]. \quad (6.23)$$

Evidentemente, cuando $\alpha \rightarrow 0$ recuperamos la expresión para la nucleación homogénea,

$$X(t) = 1 - \exp[-\pi v_g^2 N_0 t^3/3], \quad (6.24)$$

y cuando $\alpha \rightarrow \infty$, la expresión para la nucleación en sitios preferentes,

$$X(t) = 1 - \exp[-\pi v_g^2 \tilde{N}_0 t^2], \quad (6.25)$$

donde $\tilde{N}_0 = N_0/\alpha$. No obstante, para valores intermedios de (6.23) se deduce que el diagrama de KJMA no presenta ningún tramo recto, por lo que no podemos reproducir el exponente m de KJMA de manera adecuada. A pesar de esta limitación, el modelo nos da un importante resultado: los valores intermedios de m se deben a una disminución progresiva del ritmo de nucleación, aunque esta disminución no sea necesariamente exponencial.

La otra variante del modelo propuesta por Frost y Thompson consiste en asignar una cierta energía a las fronteras de grano, de tal modo que en las proximidades de una de estas fronteras no puede aparecer ningún núcleo. Los autores denominan esta región, de anchura δ , *zona de exclusión*. De este modo, al aumentar δ disminuye el ritmo de nucleación con el paso del tiempo (puesto que la fracción cristalina aumenta, también lo hará el perímetro de los granos y la región donde la nucleación queda prohibida). De hecho, el exponente de KJMA $m = 2$ se obtiene en el límite $\delta \rightarrow \infty$. En este caso, el diagrama de KJMA tampoco presenta un régimen lineal⁸. Por otro lado, hay que mencionar que para sistemas

⁸A pesar de que no es lineal se puede determinar un valor de m efectivo realizando el ajuste no lineal de la ecuación (6.9) tomando como parámetros libres A y m . De este modo, el exponente m efectivo toma valores entre 2 y 3 en función de δ .

de gran extensión (por ejemplo 1000×1000 sitios) con un elevado número de granos, el método resulta computacionalmente muy ineficiente debido a que hay que calcular los puntos pertenecientes a las fronteras de grano, dadas por la ecuación (6.22), para cada par de granos i y j en la misma vecindad.

6.3.2 El modelo de Potts

Hay numerosos trabajos sobre la aplicación del modelo de Potts a la cristalización de amorfos y la recristalización de metales deformados, como se puede ver en el exhaustivo resumen de la referencia [135]. Este método de simulación consiste en asignar a cada sitio de una red discreta (en dos dimensiones se utiliza generalmente la red triangular) un cierto número entero S_i , que corresponde a la orientación del grano al que pertenece dicho sitio. Cada sitio contribuye con una energía $H(S_i)$ al sistema. Esta energía es debida a los enlaces, y es mínima cuando un átomo pertenece a una cierta estructura cristalina. Además, asignamos una cierta energía J a las fronteras de grano, de modo que la energía total del sistema se calcula mediante el Hamiltoniano:

$$E(S_i) = \frac{1}{2} \sum_i^N \left\{ H(S_i) + J \sum_j^q [1 - \delta(S_i, S_j)] \right\}, \quad (6.26)$$

donde δ es la delta de Kronecker, la suma sobre i se extiende a todos los sitios de la red y la suma sobre j a los q vecinos próximos de i . Si S_i sólo puede tomar dos valores, entonces el Hamiltoniano (6.26) corresponde al modelo de Ising.

La evolución del sistema se realiza por el algoritmo de Metrópolis [12]: Se selecciona un sitio i en el estado S_i y se le asigna aleatoriamente una nueva orientación S'_i . Se calcula la diferencia energética $\Delta E = E(S'_i) - E(S_i)$ entre la configuración inicial y la nueva, y se acepta el cambio $S_i \rightarrow S'_i$ con una probabilidad dada por

$$p(\Delta E) = \begin{cases} 1 & \text{si } \Delta E \leq 0, \\ \exp(-\Delta E/k_B T) & \text{si } \Delta E > 0. \end{cases} \quad (6.27)$$

Una de las mayores limitaciones de este modelo aplicado a cristalización es que no hay una equivalencia entre la temperatura física y la temperatura Monte Carlo utilizada en la ecuación anterior. Esto se debe a que, contrariamente a lo que ocurre en los experimentos, a un cierto valor crítico T_c se produce una transición tipo *paramagnético-ferromagnético* por lo que el sistema, en lugar de acelerar la transformación como sería esperable, se desordena. Por esta razón, la mayoría de las simulaciones del modelo de Potts se realizan a temperatura $T = 0$. Las reglas del algoritmo de Metrópolis son en este caso

$$p(\Delta E) = \begin{cases} 1 & \text{si } \Delta E \leq 0, \\ 0 & \text{si } \Delta E > 0. \end{cases} \quad (6.28)$$

La escala temporal, un paso de Monte Carlo (1 MCS), se define como el tiempo medio en el que cada sitio ha tenido la oportunidad de cambiar su orientación.

Para simular la nucleación inicial en sitios preferentes, se asigna una energía $H(S_i) = 0$ a dichos sitios y una energía positiva (es decir más desfavorable) al resto de los sitios. Para simular la nucleación homogénea, se parte de un sistema en el que todos los sitios tienen

energía positiva, y en cada paso de tiempo se añaden un cierto número de sitios con energía nula. Ese número es proporcional al ritmo de nucleación.

En la figura 6.7 se puede ver el diagrama KJMA para diferentes ritmos de nucleación, en el caso de nucleación homogénea. A pesar de que en cada curva hay una región en la que la pendiente parece cercana a 3, es decir, de exponente m correspondiente a nucleación homogénea, en realidad esa pendiente sólo es 3 en el caso de un ritmo de nucleación de 0.2 núcleos creados por MCS.

A pesar de su uso extendido, este modelo presenta ciertos inconvenientes: ¿Son realmente equivalentes el tiempo de Monte Carlo y el tiempo real? ¿En qué rango de temperaturas la temperatura Monte Carlo es equivalente a la real? ¿Cómo optimizar el tiempo de computación en las últimas etapas del proceso, en las que apenas se producen cambios? Además, ni siquiera reproduce como una recta el ajuste de $\log[-\log(1-X)]$ frente a $\log t$, por lo que la cinética de la cristalización se parece a la real sólo cualitativamente.

Por último, mencionaremos que la única propuesta teórica a la cuestión de por qué se han medido exponentes de KJMA entre 2 y 3 es la de Rollet *et al.* [136] en la que asocian esta anomalía a la disminución progresiva de la energía $H(S_i)$ por sitio, dando a entender que conforme avanza la transformación se liberan tensiones incluso en aquellas zonas del material que siguen en fase amorfa, por lo que se reduce fenomenológicamente el valor medio de $H(S_i)$.

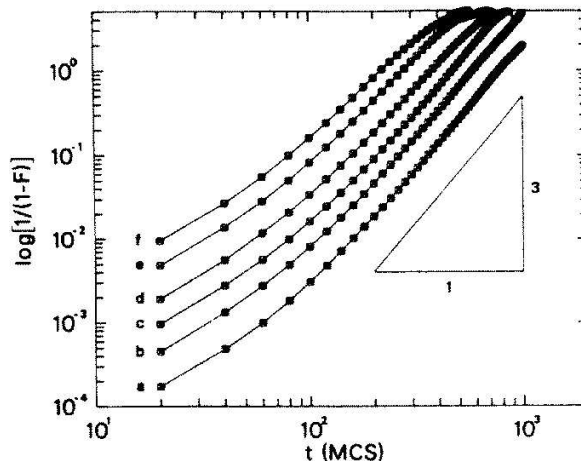


Figura 6.7: Diagrama KJMA para nucleación homogénea con el modelo de Potts. Las curvas de la *a* a la *f* corresponden, respectivamente a ritmos de nucleación de 0.2, 0.5, 1, 2, 10 y 50 núcleos por MCS. Tomado de la referencia [136].

6.3.3 Otros modelos

Además de los ya mencionados, hay otros modelos. Aunque estos modelos tampoco resuelven los problemas a los que hemos hecho referencia, enumeramos algunos de ellos por completitud:

- **Modelos celulares:** En estos modelos, la unidad estructural es el grano. La muestra es un conjunto de granos, tratados como *células* que evolucionan siguiendo unas reglas particulares en función del número de lados que tiene el grano [119].

- **Macromodelos:** Tratan directamente con las variables termodinámicas del problema y con las ecuaciones diferenciales que las describen (por ejemplo, la temperatura y la ecuación del calor, la tensión y la deformación con las ecuaciones de la elasticidad), convenientemente acopladas entre sí [119].

Capítulo 7

Un modelo discreto de cristalización

En este capítulo presentamos un modelo discreto que contiene los ingredientes esenciales de la nucleación y el crecimiento, y cuya principal aportación es la incorporación de la heterogeneidad, que puede estar presente en las películas amorfas sometidas a recocido.

7.1 Reglas de evolución

Como ya hemos apuntado en la página 100, la rugosidad del substrato o el orden preexistente durante el crecimiento de la película favorecen la nucleación. Para estudiar el efecto de tales inhomogeneidades, representamos la película delgada como una red bidimensional (cuadrada o triangular, aunque el número de coordinación de la red no afecta demasiado a los resultados como veremos más adelante) con condiciones de contorno periódicas. Cada punto \mathbf{x} de la red queda completamente caracterizado por un cierto estado, que representa un grano. Los granos crecen según orientaciones cristalinas arbitrarias, por lo que dos sitios adyacentes pertenecientes a granos diferentes forman una frontera bien diferenciada. El estado de un sitio \mathbf{x} en el instante t viene dado por la función $q(\mathbf{x}, t) = 0, 1, 2, \dots$, siendo el estado 0 el de un sitio en fase amorfa. Esta red no representa las posiciones microscópicas de átomos individuales, sino una región mesoscópica del orden de la resolución espacial de los experimentos; generalmente, la longitud más pequeña que resuelve es mayor que el grano crítico.

En principio, el grado de heterogeneidad es una magnitud dependiente del sitio, e imposible de cuantificar experimentalmente. Para simplificar el problema discriminamos entre los sitios en los que es apreciable dicha heterogeneidad y los que no. Denotamos dichos sitios, energéticamente favorables, como *núcleos potenciales*, y los distribuimos de manera aleatoria con una concentración c .

La simulación transcurre en intervalos de tiempo, también discretos, de duración τ .

El sistema se actualiza en paralelo de acuerdo a las siguientes reglas, y considerando que inicialmente el material no se ha transformado, por lo que $q(\mathbf{x}, 0) = 0$ para todos los sitios de la red:

- Un sitio cristalizado, $q(\mathbf{x}, t) \neq 0$, permanece en su estado actual.
- Un sitio *potencial* no transformado puede convertirse en un nuevo estado no existente (es decir cristaliza) con probabilidad n (probabilidad de nucleación) si y sólo si dicho sitio no tiene ningún vecino próximo cristalizado. En tal caso, se le asigna un nuevo estado.
- Un sitio no transformado (incluyendo los *núcleos potenciales*) se transforma a un estado ya existente con probabilidad g (probabilidad de crecimiento) si y sólo si hay al menos un vecino próximo en dicho estado. Si hay más de un vecino en estados diferentes, se elige uno de los estados aleatoriamente.

Nótese que hemos llamado a g probabilidad de crecimiento y no velocidad de crecimiento v_g . La razón es que cuando $g < 1$ la frontera de grano es rugosa y la velocidad de crecimiento está relacionada de manera no trivial con la probabilidad de crecimiento. En cambio, la probabilidad de nucleación, n , es el ritmo de nucleación, en las unidades de espacio y tiempo del modelo. En la figura 7.1 se pueden ver ejemplos de la evolución de la microestructura y el efecto de la concentración de núcleos potenciales sobre el producto final.

7.2 Escalas temporales y espaciales

En el caso homogéneo, es decir aquel en el que todos los sitios pueden nuclear ($c = 1$), el ritmo de nucleación y la velocidad de crecimiento fijan una escala espacial y otra temporal. La escala espacial asociada al área final de los granos viene dada por la ecuación (6.19), y por tanto la longitud característica es

$$\bar{d} \sim \left(\frac{v_g}{N_0} \right)^{1/3}, \quad (7.1)$$

y la escala temporal es el tiempo característico de cristalización, τ_c , dado por la ecuación (6.14).

En el caso de nucleación heterogénea, la concentración de sitios potenciales, c , introduce una escala de longitud adicional. Esta longitud característica viene dada por la distribución de probabilidad de vecinos próximos. Supongamos que tenemos un sistema de dimensiones $L \times L$ y un número de sitios potenciales $N = cL^2$, distribuidos aleatoriamente. Podemos preguntarnos por la probabilidad de encontrar un número $k \leq N$ de sitios potenciales en una región de área A . Esta probabilidad viene dada por la distribución binomial,

$$P_k(N, A) = \binom{N}{k} p^k (1-p)^{N-k}, \quad (7.2)$$

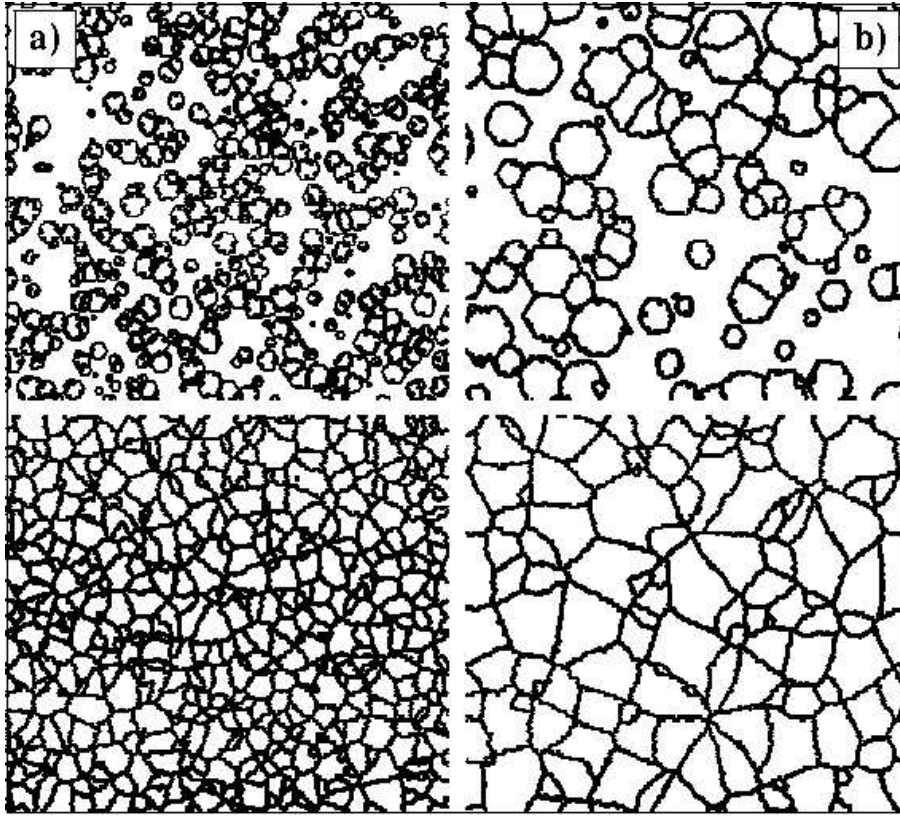


Figura 7.1: Simulación de un sistema 250×250 sobre una red triangular con, a) $c = 1$, $n = 0.001$ y $g = 0.8$, y b) $c = 0.1$, $n = 0.001$ y $g = 0.8$, a dos tiempos distintos.

donde $p = A/L^2$. Tomando los límites $L \rightarrow \infty$, $N \rightarrow \infty$, y manteniendo $c = N/L^2$ constante, la ecuación (7.2) tiende a la distribución de probabilidad de Poisson:

$$P_k(A) = \frac{(Ac)^k}{k!} e^{-Ac}. \quad (7.3)$$

Como la fase inicial es amorfa, podemos suponer que el sistema es isótropo y, consecuentemente, calcular la probabilidad de encontrar k sitios potenciales en un círculo de radio r , $P_k(r)$, poniendo $A = \pi r^2$ en (7.3). Por tanto, la probabilidad de encontrar algún grano a una distancia menor que r es $1 - P_0(r)$ (ya que $P_0(r)$ es la probabilidad de no encontrar ninguno). Esta es precisamente la distribución de probabilidad de vecinos próximos, que nos permite determinar la densidad de probabilidad de encontrar al menos un vecino entre r y $r + dr$:

$$p(r)dr = \frac{d}{dr} (1 - P_0(r)) dr = 2\pi r c e^{-\pi c r^2} dr. \quad (7.4)$$

El primer momento de la distribución es la distancia media entre núcleos potenciales,

$$d_m = \int_0^\infty r p(r) dr = c^{-1/2}. \quad (7.5)$$

Por otra parte, los granos crecen con velocidad constante. La velocidad v_g es una función $f(g)$ de la probabilidad de nucleación. Por simplicidad, en el siguiente análisis

consideramos $g = 1$, aunque como veremos más adelante, los resultados para valores $g < 1$ se pueden reproducir a partir de los obtenidos con $g = 1$, reescalados de manera adecuada. Con esta elección, el radio del grano crece linealmente de acuerdo a la ley $r(t) = \Omega t$, donde Ω es un coeficiente geométrico que depende de la red subyacente. Así, podemos definir el tiempo medio en el cual los granos se encuentran o tiempo de solapamiento, t_s , como $\Omega t_s = d_m = c^{-1/2}$, o en general, ignorando los detalles de la red, $t_s \sim c^{-1/2}$. Este tiempo característico derivado de la concentración de núcleos potenciales no es el único. En concreto, consideremos el número de sitios por unidad de tiempo que nuclean,

$$\frac{dN(t)}{dt} = n[N_{\max} - N(t)],$$

donde $N_{\max} = cL^2$. Por consiguiente,

$$N(t) = N_{\max}(1 - e^{-nt}) \Rightarrow \rho(t) = c(1 - e^{-nt}), \quad (7.6)$$

siendo $\rho(t)$ la concentración de sitios potenciales que ya han nucleado en el instante t . En vista de esta ecuación definimos el tiempo característico de nucleación como $t_n = 1/n$. Como veremos más adelante, la competición entre las escalas temporales caracteriza la microestructura resultante.

En el caso general, no todos los núcleos potenciales habrán nucleado en un instante dado, sino sólo una fracción $\rho(t)$ de ellos. Reemplazando c por $\rho(t)$ en la ecuación (7.4) obtenemos la distancia media entre esta fracción de sitios potenciales

$$d_m(t) = \frac{1}{\sqrt{\rho(t)}} = \frac{1}{c^{1/2}(1 - e^{-nt})^{1/2}}. \quad (7.7)$$

Si $t_n \ll t_s$, prácticamente todos los núcleos potenciales nuclean antes de que los granos entren en contacto. Llamaremos a esta situación *nucleación rápida*, y en términos de los parámetros del modelo significa que $n \gg c^{1/2}$. Esta situación es similar a la de la nucleación inicial en sitios preferentes, y por tanto m será próximo a 2. El límite exacto se obtiene tomando $n = 1$ para cualquier valor de la concentración c estrictamente menor que la unidad¹. Cuando esto ocurre, el tiempo de nucleación t_n es aproximadamente igual al paso temporal τ utilizado en la simulación, por lo que la única escala temporal significativa en el límite de nucleación rápida es $\tau_{nr} \sim t_s \sim c^{-1/2}$.

Análogamente, si $t_n \gg t_s$ los granos crecen absorbiendo algunos sitios potenciales antes de que hayan nucleado, forzando de este modo a que el número medio de granos que nuclean disminuya con el tiempo. Como estamos suponiendo que la concentración c es relativamente grande (ya que $t_n \gg t_s$ implica que $c^{1/2} \gg n$), aparecen nuevos núcleos en cada etapa de la transformación, y esperamos un comportamiento similar al de la nucleación homogénea. El exponente de KJMA será en este caso próximo a 3. Llamamos a esta situación *nucleación lenta*. Comparando el radio de los granos con la distancia media entre ellos podemos encontrar la escala temporal característica del proceso, τ_{nl} :

$$\frac{1}{c^{1/2}[1 - \exp(-n\tau_{nl})]^{1/2}} \simeq \frac{1}{(cn\tau_{nl})^{1/2}} \quad (7.8)$$

$$\sim r(\tau_{nl}) = \Omega\tau_{nl}, \quad (7.9)$$

¹Aunque matemáticamente esto es cierto, no tiene mucho sentido puesto que el tamaño final de grano sería unas pocas veces el tamaño crítico, y en la práctica no se resuelve experimentalmente.

de lo que se deduce que

$$\tau_{\text{nl}} \sim \frac{1}{(cn)^{1/3}}. \quad (7.10)$$

Como los granos crecen con velocidad constante, la escala espacial característica en este caso es proporcional a la escala temporal (puesto que la velocidad de crecimiento es sólo función de g), luego es esperable que el diámetro de los granos escale asimismo como $(cn)^{-1/3}$.

La región de parámetros entre estos dos límites es la más novedosa y explica algunos resultados obtenidos experimentalmente. Aún así, podemos utilizar ambos límites para verificar la validez del modelo.

7.3 Resultados numéricos

7.3.1 Crecimiento rugoso de granos

Un grano aislado, es decir, un grano completamente rodeado por material sin transformar, crece de manera isótropa. Así, en un medio continuo la frontera de grano es una circunferencia rugosa. No obstante, en nuestro caso, debido a la red subyacente, la forma depende fuertemente de la coordinación de la red. En el caso límite $g = 1$, un grano en la red cuadrada es cuadrado, y en una red triangular, hexagonal. Al reducir la probabilidad de crecimiento g , los efectos de la red se atenúan y los granos son casi circulares. En la figura 7.2 mostramos la dependencia de la forma de los granos con la probabilidad de crecimiento en el intervalo $0.1 \leq g \leq 1$, en las redes cuadrada y triangular; vemos que para valores inferiores a $g \leq 0.4$ la forma es independiente de la red.

Cuando varios granos nuclean a la vez, la geometría de las fronteras queda determinada por el encuentro sucesivo con otros granos vecinos. En este sentido, es interesante considerar otro aspecto relacionado con las fronteras, como es el de la frontera común a dos granos. Sean r_1 y r_2 los radios de dos granos circulares: su frontera se define mediante la ecuación (6.22). En la figura 7.3 vemos que el modelo reproduce las dos curvas características, recta e hipérbola, a pesar de la rugosidad de los granos.

A continuación, vamos a tratar de determinar y caracterizar la rugosidad de la frontera. Como se puede ver por la figura 7.2, el modelo presenta una transición rugosa² para $g < 1$. Por tanto, para valores de la probabilidad de crecimiento menores que la unidad, podemos aplicar la teoría de intercaras rugosas presentada en el capítulo 1. No obstante, debemos distinguir entre la frontera entre un grano y el medio amorfo que le rodea, y la frontera entre dos granos diferentes. Por simplicidad vamos a considerar en ambos casos que el frente es plano, pues aunque conceptualmente el análisis es idéntico, desde el punto de vista numérico es más sencillo que en coordenadas polares. Definimos por tanto una función univaluada $h(x, t)$ que representa la distancia que ha crecido un grano *plano*, inicialmente

²La transferencia de átomos en el modelo se realiza, por definición, a través de una frontera de anchura igual al espaciado de red, es decir que la separación entre fase amorfa y cristalina es abrupta para la escala espacial elegida. Otros modelos similares como el de la referencia [100] para el crecimiento de hongos definen una intercara difusa y la elección de los parámetros críticos para que se dé la transición rugosa se relaja.

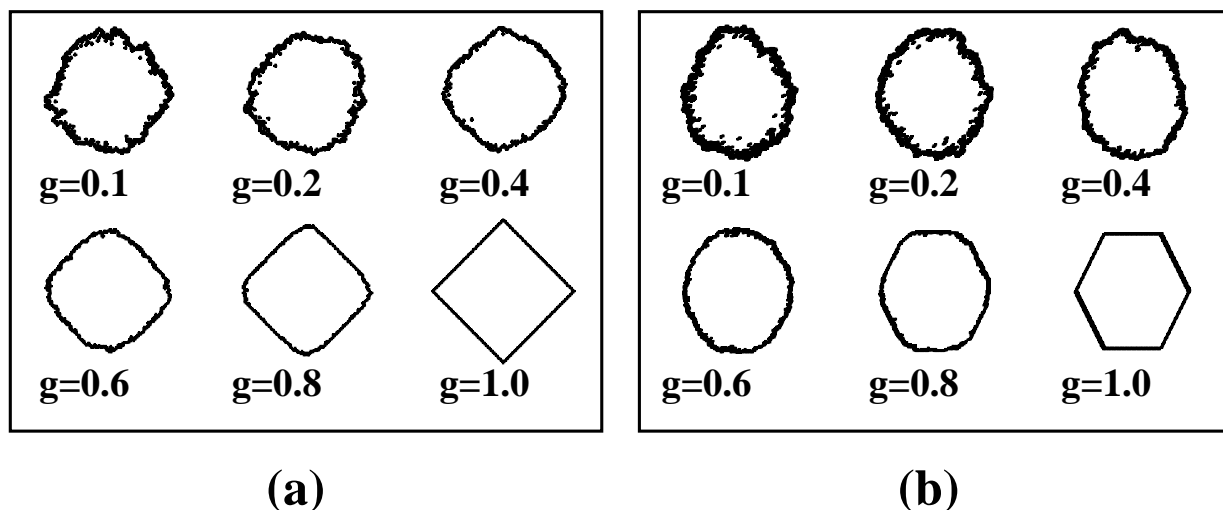


Figura 7.2: Crecimiento individual de granos para diferentes valores de la probabilidad de crecimiento g en (a) una red cuadrada y (b) una red triangular.

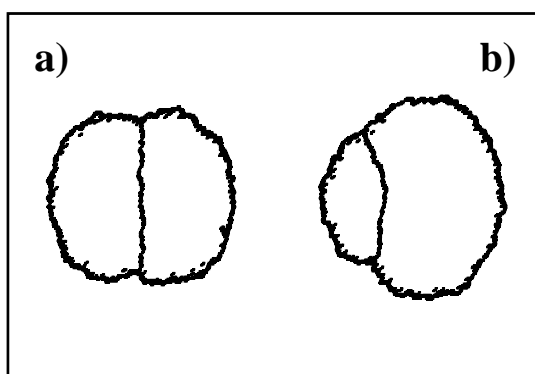


Figura 7.3: Fronteras entre granos obtenidas para $g = 0.5$ en una red triangular: (a) ambos granos nuclearon a la vez dando una frontera plana, y (b) lo hicieron en instantes diferentes, de lo que resulta una frontera curvada.

en $h(x, 0) = 0$, en el tiempo t . En la figura 7.4 mostramos la dependencia de la anchura global $W(L, t)$ frente a la altura media (que depende linealmente del tiempo) para diferentes probabilidades de crecimiento. Como puede verse, cuanto menor es la probabilidad de crecimiento mayor es la rugosidad, pero la pendiente es asintóticamente igual para todos los valores. Esa pendiente es aproximadamente 0.33, que es compatible con el exponente β de la clase de universalidad de KPZ. Para confirmar este resultado hemos calculado el espectro de potencia (figura 7.5) para $g = 0.3$. La pendiente indica que $\alpha = 1$ lo que se puede verificar colapsando el espectro de potencia con $\alpha = 1$ y $z = \alpha/\beta = 1.5$ (gráfico interior de la figura 7.5).

Quizá no sea de extrañar que, como consecuencia de las reglas del modelo, el crecimiento de granos pertenezca a la clase de universalidad de KPZ, puesto que contiene los ingredientes involucrados en la deducción de la ecuación (1.25), a saber, *flujo* de partículas no conservado en cada punto de la intercara, crecimiento lateral y ruido (asociado en este caso a la probabilidad de crecimiento). Lo que sí es más sorprendente es, como vamos

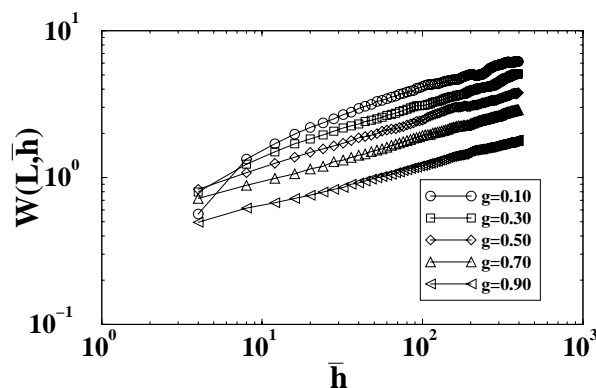


Figura 7.4: Anchura global (rugosidad) frente a la altura media para diferentes valores de la probabilidad de crecimiento g .

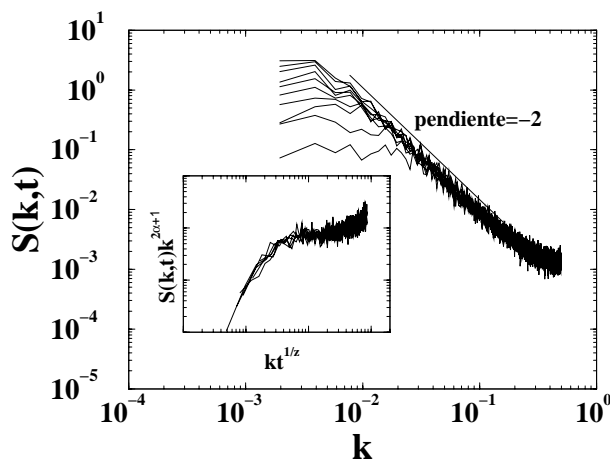


Figura 7.5: Espectro de potencia $S(k, t)$ frente al número de onda k para diferentes tiempos, con $g = 0.3$. Gráfica interior: Colapso del espectro de potencia usando los exponentes de KPZ, $\alpha = 0.5$ y $z = 1.5$.

a ver, que la rugosidad resultante del contacto entre dos granos pertenezca también a la citada clase de universalidad, ya que no podemos hablar ni de flujo de partículas, ni de crecimiento lateral, puesto que la frontera entre dos granos es algo estático y no dinámico. Más aún, no podemos en principio hablar de escalado dinámico dado que el tiempo no interviene una vez que se ha formado la intercara. Lo que hacemos para estudiar dicha rugosidad es considerar dos granos planos que están paralelos inicialmente a una cierta distancia D (véase el esquema de la figura 7.6). Dicha distancia hace las veces de tiempo: Cuanto mayor sea la distancia inicial entre los granos, mayor será la rugosidad de la frontera. Teniendo en cuenta esta consideración, podemos definir un exponente β que relaciona la rugosidad de la frontera entre los granos con la distancia inicial entre estos. En la figura 7.7 se puede ver que este exponente es 0.32. Para demostrar que los exponentes son los de la clase de universalidad de KPZ, calculamos el espectro de potencia, $S(k, D)$. El exponente de rugosidad α medido a partir de dicho espectro es $\alpha = 0.50$, como se puede ver por la pendiente -2 en la figura 7.8. Es esperable que estos exponentes de rugosidad sean los mismos en el caso de una frontera hiperbólica, resultante de la frontera de dos

granos quasi-circulares que nuclearon en instantes diferentes.

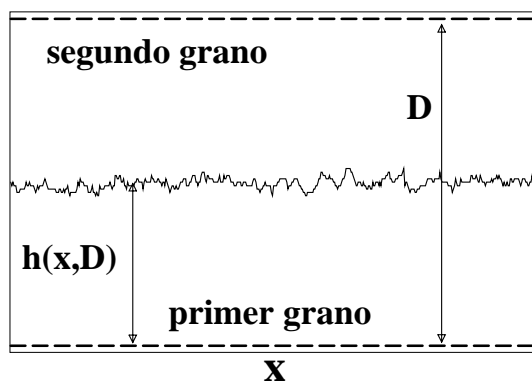


Figura 7.6: Esquema de la disposición utilizada para determinar la rugosidad de las fronteras de grano. Las líneas discontinuas horizontales representan la posición inicial de los granos.

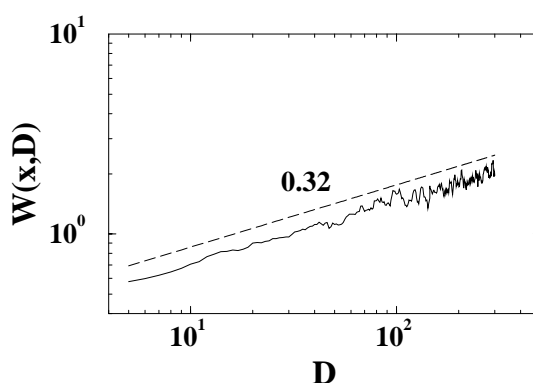


Figura 7.7: Rugosidad frente a la distancia inicial D entre dos granos *planos* para $g = 0.5$. La línea discontinua es un ajuste potencial de pendiente $\beta = 0.32$.

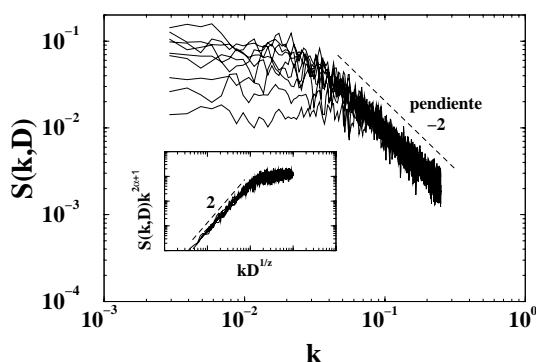


Figura 7.8: Espectro de potencia $S(k, D)$ frente al número de onda k para diferentes valores de la distancia inicial entre granos, D , con $g = 0.5$. Gráfica interior: Colapso del espectro de potencia usando los exponentes de KPZ $\alpha = 0.5$ y $z = 1.5$.

7.3.2 Cinética de la transformación

En la sección previa hemos investigado los aspectos morfológicos del crecimiento de granos, aunque hasta la fecha no hemos encontrado ningún trabajo experimental en el que se estudie la rugosidad de los granos, bien por la falta de resolución experimental, bien porque no ha suscitado interés desde el punto de vista tecnológico. Aunque se han realizado algunos estudios, tanto experimentales como teóricos, sobre el efecto de las fronteras de grano en la conductividad alterna de policristales [43], no se ha puesto de manifiesto la influencia que podría tener la rugosidad de las fronteras en dichas medidas. Por esta razón, nos concentraremos en lo sucesivo en aquellas magnitudes que sean comparables con las obtenidas experimentalmente, como la fracción cristalina. Como ya apuntábamos en la introducción a esta parte del trabajo, la fracción cristalina se puede determinar a partir de la altura de los picos de difracción.

Para verificar la validez asintótica del modelo en los casos límites que hemos definido como *nucleación lenta* y *nucleación rápida*, determinamos la dependencia de una escala involucrada en el experimento de los parámetros en ambos límites. Teniendo en cuenta que la fracción cristalina $X(t)$ varía entre 0 y 1, definimos el tiempo $t_{1/2}$ para el cual la transformación se ha completado al 50%, es decir $X(t_{1/2}) = 0.5$. Este tiempo se puede determinar fácilmente a partir de la fracción cristalina, así que la consideraremos como la escala temporal característica. En las figuras 7.9 y 7.10 mostramos la dependencia de $t_{1/2}$ para diferentes parámetros, donde se observa un buen acuerdo con el comportamiento esperado de $t_{1/2} \sim \tau_{nr}$ y $t_{1/2} \sim \tau_{nl}$ discutido en la sección 7.2. Podemos, por tanto, esperar que el comportamiento del modelo se ajuste a las consideraciones teóricas presentadas.

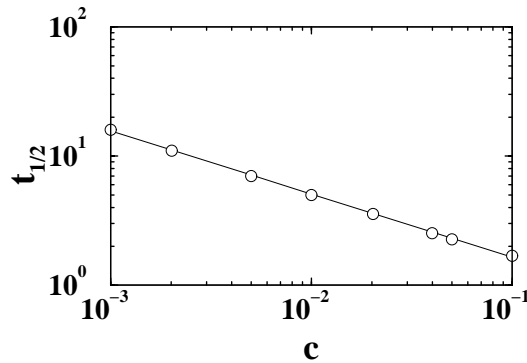


Figura 7.9: Gráfico log – log del tiempo característico $t_{1/2}$ frente a c en el límite de nucleación rápida en una red cuadrada: (◦) Simulación con $n = 1$; línea continua: ajuste potencial de pendiente -0.50 ± 0.01 .

Para estudiar las desviaciones de la ley de KJMA mencionadas en el capítulo anterior, consideramos m como una función del tiempo. De este modo definimos el exponente de KJMA transitorio como :

$$m(t) = \frac{d}{d(\log t)} [\log(-\log(1 - X))]. \quad (7.11)$$

La figura 7.11 muestra que este exponente siempre decrece hasta que alcanza un valor estacionario; como en los experimentos, la pendiente es constante sólo a tiempos largos.

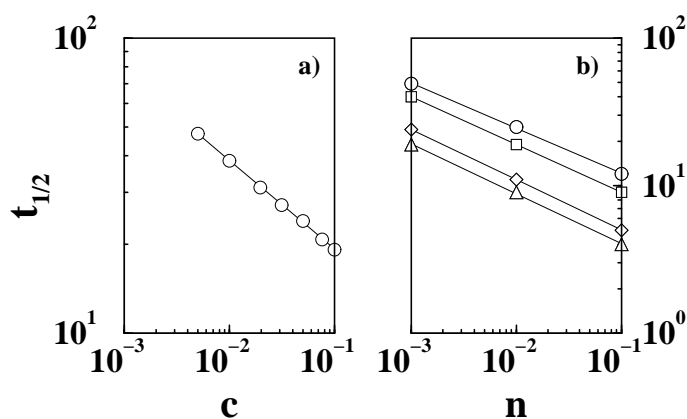


Figura 7.10: Gráfico log – log del tiempo característico $t_{1/2}$, en el límite de nucleación lenta en una red 1000×1000 : (a) (\circ) Simulación; la línea continua es un ajuste potencial de pendiente -0.32 ± 0.01 ; (b) Los símbolos representan los resultados de simulación, y las líneas continuas son ajustes potenciales: (\circ) $c = 0.005$, pendiente: 0.34 ± 0.02 ; (\square) $c = 0.01$, pendiente: 0.34 ± 0.01 ; (\diamond) $c = 0.05$, pendiente: 0.32 ± 0.01 ; y (\triangle) $c = 0.1$, pendiente: 0.31 ± 0.02 .

Es este valor el que representamos en las figuras 7.12 y 7.13, en las que se puede ver cómo depende de la concentración de núcleos potenciales y de la probabilidad de nucleación. Como se puede ver, el exponente de KJMA recorre el rango de parámetros entre 2 y 3 para diferentes valores de c y n . Este resultado va un paso más allá de la teoría clásica de KJMA, y está de acuerdo con el hecho de que en diferentes experimentos se ha medido un exponente entre 2 y 3. En este punto, necesitamos comprobar si existe una relación directa entre el exponente de KJMA y las distribuciones de área de grano, de modo que se puedan interpretar en términos de heterogeneidad los datos experimentales disponibles.

Para valores intermedios de los parámetros encontraremos una transición suave entre

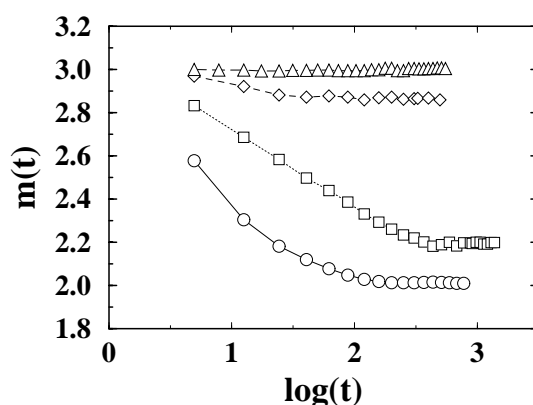


Figura 7.11: Exponente de KJMA transitorio frente a $\log t$: (\circ) $n = 1$ y $c = 0.001$; (\square) $n = 0.5$ y $c = 0.005$; (\diamond) $n = 0.1$ y $c = 0.05$, y (\triangle) $n = 0.01$ y $c = 0.1$.

ambos límites. Dado que las escalas espaciales y temporales están ligadas por la velocidad de crecimiento, analizaremos dicha transición en el caso del tamaño de grano.

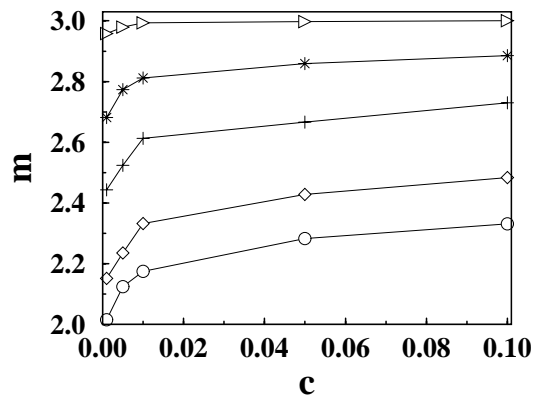


Figura 7.12: Exponente de KJMA frente a la concentración de sitios potenciales, c , en una red triangular de dimensión 1000×1000 . De arriba abajo: (\triangle) $n = 0.001$, ($*$) $n = 0.01$, ($+$) $n = 0.03$, (\diamond) $n = 0.07$, y (\circ) $n = 1$.

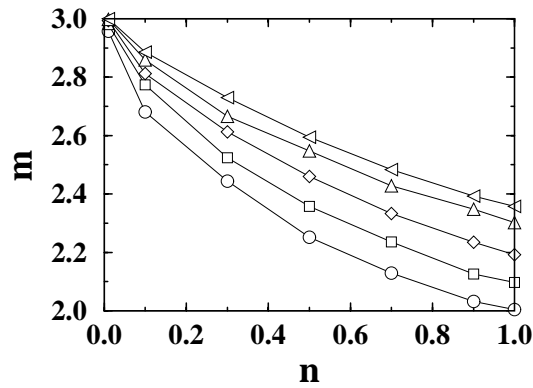


Figura 7.13: Exponente de KJMA frente a la probabilidad de nucleación, n , en una red triangular de dimensión 1000×1000 : (\circ) $c = 0.001$; (\square) $c = 0.005$; (\diamond) $c = 0.01$; (\triangle) $c = 0.05$; y (\triangleleft) $c = 0.1$.

7.3.3 Área y diámetro de grano

Volviendo al asunto de las escalas involucradas en el problema, vamos a comprobar si en los límites de nucleación rápida y lenta la escala característica del sistema, que es el tamaño de grano, se corresponde con las escalas predichas en el análisis dimensional de la sección 7.2. En las figuras 7.14 y 7.15 mostramos el área media de grano \bar{A} frente a los parámetros característicos de cada límite: en el límite de nucleación lenta, $\bar{A} \sim 1/c$, y en el de nucleación rápida $\bar{A} \sim (cn)^{-2/3}$. El buen acuerdo en este caso se debe a que la concentración c es tan grande que los granos adquieren enseguida un tamaño mayor que la distancia media entre los núcleos potenciales, y crecen en un medio homogéneo *efectivo*. Esto equivaldría a escalar el espaciado de red por la distancia $c^{-1/2}$. Por esta razón, el ritmo de nucleación en las nuevas dimensiones será cn , y se recupera así el comportamiento de escala dado por la ecuación (7.1).

Con el área de grano, el área característica del límite de nucleación rápida y el del límite de nucleación lenta, podemos formar dos cantidades adimensionales independientes:

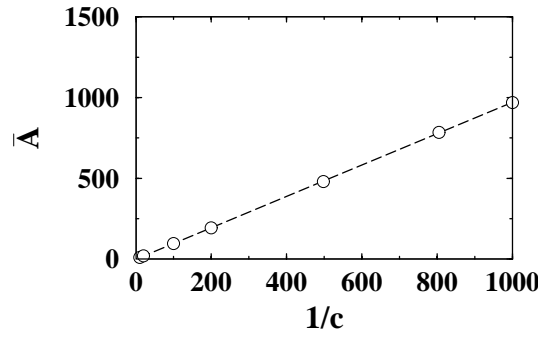


Figura 7.14: Área media frente al inverso de la concentración de sitios potenciales en el límite de nucleación rápida, con $n = 1$. (o) Simulación. La línea recta es un ajuste lineal.

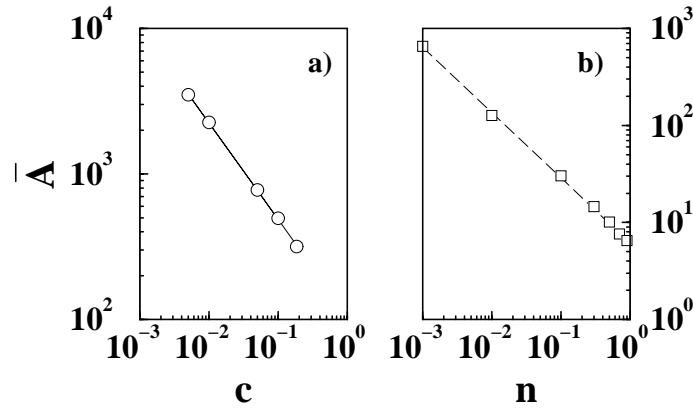


Figura 7.15: Gráfico log – log del área media \bar{A} : (a) (o) Simulación; línea continua: ajuste potencial de pendiente -0.66 ± 0.01 , con $n = 0.001$; (b) (\square) simulación, línea discontinua: ajuste potencial de pendiente -0.67 ± 0.02 , con $c = 0.2$.

$\Pi = \bar{A}c$ y $\Pi_1 = (c/n^2)^{1/3}$. El teorema Π del análisis dimensional [8] establece que se debe satisfacer una relación funcional de la forma:

$$\Pi = \Phi(\Pi_1), \quad (7.12)$$

donde la *función de escalado*, $\Phi(u)$ satisface en nuestro caso:

$$\Phi(u) = \begin{cases} u & \text{si } u \gg 1, \\ \text{constante} & \text{si } u \ll 1. \end{cases} \quad (7.13)$$

En la figura 7.16 mostramos el área media para diferentes valores de n y c , y en la figura 7.17 el colapso de las curvas de la figura 7.16, donde se puede observar la función de escalado $\Phi(u)$.

La función de escalado Φ es la misma para las escalas temporales, es decir que debe satisfacerse:

$$\frac{t_{1/2}}{\tau_{nr}} = \Phi\left(\frac{\tau_{nr}}{\tau_{nl}}\right). \quad (7.14)$$

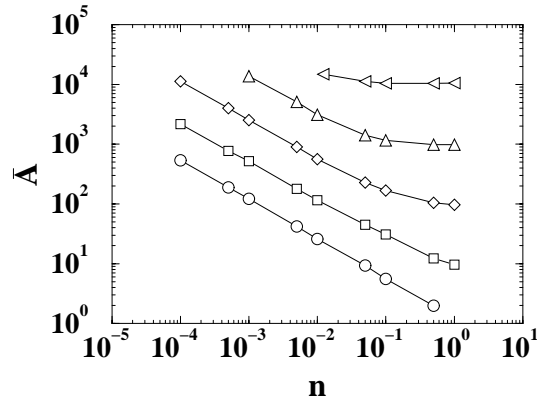


Figura 7.16: Área media de grano frente a n para un sistema 1000×1000 con: (\circ) $c = 1$; (\square) $c = 0.1$; (\diamond) $c = 0.01$; (\triangle) $c = 0.001$; y (\triangleleft) $c = 0.0001$.

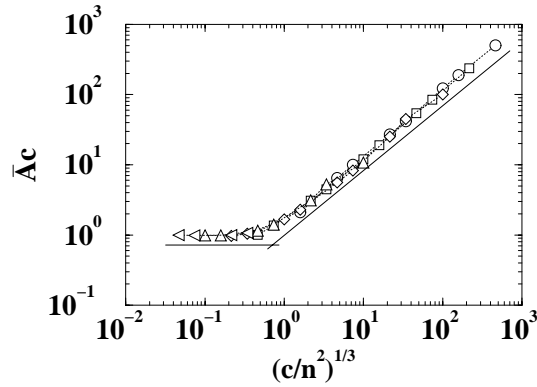


Figura 7.17: Colapso de las curvas de la figura 7.16. Las líneas continuas son una ayuda visual que representan $\Phi(u) \sim cte.$ y $\Phi(u) \sim u.$

Como se puede ver, el análisis dimensional es muy preciso a pesar de su simplicidad.

Aunque no se conoce la expresión exacta de las distribuciones de áreas, se han propuesto algunas distribuciones que se ajustan bastante bien a los resultados experimentales. En el caso de nucleación inicial en sitios preferentes, Weaire *et al.* [165] han propuesto la siguiente expresión fenomenológica basada en argumentos sobre el número medio de vecinos que tiene cada sitio:

$$P(A') = (A')^{\alpha-1} \alpha^\alpha \exp[-\alpha A'] / \Gamma(\alpha), \quad (7.15)$$

donde $\alpha \simeq 3.65$, y $A' = A/\bar{A}$ es el área reducida. El ajuste de los datos de simulación, para diferentes parámetros en los que $m \simeq 2$, a la ecuación (7.15) es muy bueno. En la figura 7.18 se puede ver para $n = 1$, $g = 1$ y $c = 0.001$.

Análogamente, en el caso de nucleación homogénea también se ha propuesto una expresión sencilla (aunque bastante imprecisa) [111]:

$$P(A') = \exp[-A']. \quad (7.16)$$

En la misma figura 7.18 se puede ver el ajuste de (7.16) a los datos de simulación con $n = 0.001$, $g = 1$ y $c = 0.5$. Aunque los datos de simulación se desvían considerablemente

para valores de A' entre 1 y 2 aproximadamente, esta desviación también se ha observado en los experimentos, y es debida a la aplicabilidad limitada de la ecuación (7.16).

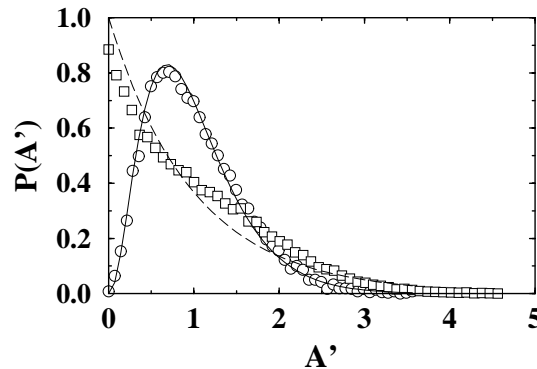


Figura 7.18: Distribución reducida de área de grano. Simulaciones con: (◦) $n = 1$ y $c = 0.001$; (◻) simulación con $n = 0.001$ y $c = 0.5$. Línea continua: valor exacto tomado de la ecuación: (7.15); línea discontinua, de la ecuación (7.16).

Del mismo modo que en el caso de la cinética, vamos a discutir ahora el rango de parámetros comprendido entre los dos límites conocidos. Variamos los parámetros desde que $n \ll c^{1/2}$ hasta que $n \gg c^{1/2}$. Las distribuciones normalizadas de área reducida están resumidas en la figura 7.19. Entre dichos límites, la distribución pasa de ser extendida a una distribución picada.

Aunque *a priori* no podemos dar una expresión exacta de estas distribuciones intermedias, y por tanto comparar cuantitativamente con los datos experimentales, la forma de las distribuciones nos informa del grado de heterogeneidad del experimento, que puede ser contrastado con el valor del exponente de KJMA. Así, obtenemos un resultado importante: la correlación entre un parámetro cinético, como es el exponente de KJMA, con una propiedad estática y morfológica, la distribución de áreas de grano. El elemento diferenciador es la relación entre los parámetros c y n .

Nos quedan dos cuestiones pendientes referentes al tamaño de grano. La primera es la equivalencia entre la distribución de diámetros de grano, d , y la distribución de diámetro efectivo, $(A/\pi)^{1/2}$. En los trabajos experimentales se suele calcular el diámetro medio de grano, aunque el diámetro efectivo es más fácil de calcular (y tiene menos error) por lo que establecer dicha equivalencia puede resultar interesante desde un punto de vista práctico. En la figura 7.20 comparamos numéricamente ambas distribuciones normalizadas. La correlación entre ambos conjuntos es superior al 99.9%, con lo que podemos concluir que análisis en términos del diámetro efectivo es equivalente al mismo hecho con el diámetro real, más costoso computacionalmente. La segunda cuestión es la de si podemos generalizar los resultados obtenidos para $g = 1$ a cualquier valor de la probabilidad de crecimiento. Cada valor de g lleva asociado una velocidad de crecimiento $f(g)$. Puesto que el radio del grano crece con velocidad $v_g = \Omega f(g)t$, podemos redefinir la escala de tiempo de simulación $\tau \rightarrow f(g)\tau$ y trabajar siempre con el valor $g = 1$. Aunque no hemos encontrado una expresión analítica para $f(g)$ podemos calcularla numéricamente para cada g creciendo un grano aislado. En la figura 7.21 mostramos la distribución normalizada de diámetro efectivo de grano para 8 valores diferentes de g comprendidos entre 0.05 y 1, manteniendo el cociente $n/f(g)$ constante, mostrando un excelente colapso. Este resultado confirma que

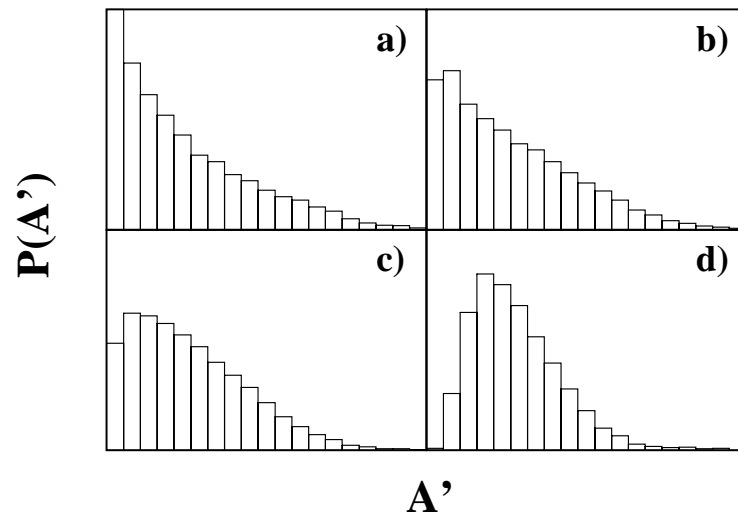


Figura 7.19: Distribución reducida de área de grano. Simulaciones con: a) $n = 0.01$ y $c = 0.1$; b) $n = 0.1$ y $c = 0.05$; c) $n = 0.5$ y $c = 0.005$ y d) $n = 1$ y $c = 0.001$. Los ejes horizontales toman valores entre 0 y 4, y los verticales entre 0 y 1 en los cuatro gráficos.

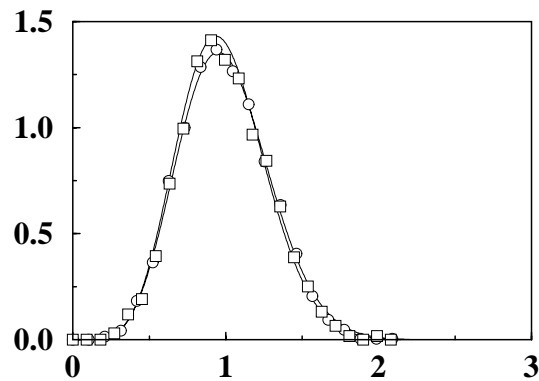


Figura 7.20: Comparación numérica entre las distribuciones normalizadas de diámetro reducido (\circ), d' , y diámetro efectivo reducido, $(A')^{1/2}$ (\square).

los resultados obtenidos hasta ahora se pueden reproducir para cualquier valor de g con el sencillo reescalado $(n, g) \rightarrow (n/f(g), 1)$. En la figura 7.22 mostramos un ejemplo de la dependencia de la velocidad de crecimiento de la probabilidad de crecimiento, $v_g = f(g)$, normalizada al valor máximo (en $g = 1$) para la red triangular.

7.3.4 Número medio de vecinos

El análisis de micrográficas del producto resultante de la cristalización permite obtener las distribuciones de áreas y diámetros de grano, y además proporciona información acerca del número medio de lados que tiene cada polígono resultante (en definitiva, el número de vecinos de cada grano). Si el material resultante estuviese dividido en hexágonos regulares de igual tamaño, la distribución del número de vecinos próximos, N_{vp} , vendría dada simplemente por $P(N_{vp}) = \delta(N_{vp} - 6)$. En el caso en el que los núcleos potenciales nucleen

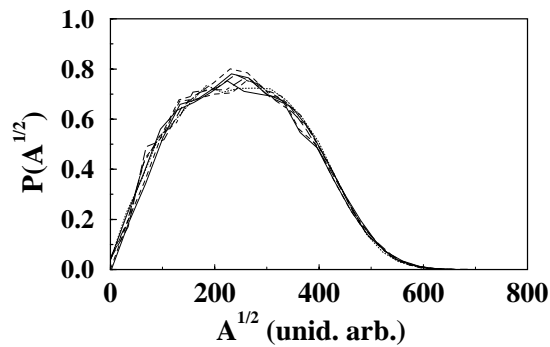


Figura 7.21: Colapso de las distribuciones normalizadas de diámetro efectivo de grano para ocho valores de g entre 0.05 y 1.

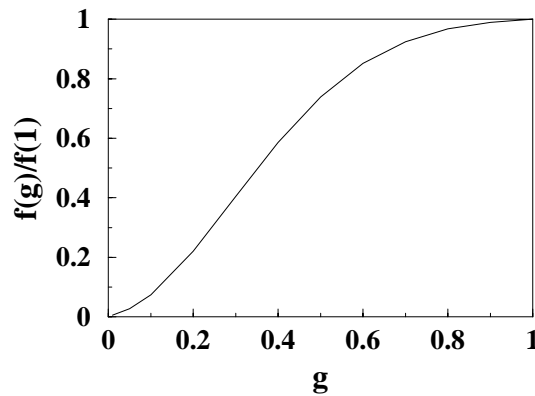


Figura 7.22: Velocidad de crecimiento normalizada frente a la probabilidad de crecimiento.

en $t = 0$ tenemos una situación similar, salvo que los centros de los polígonos no ocupan posiciones regulares, por lo que en lugar de un conjunto de hexágonos que rellenan el espacio (teselado) tendremos una serie de polígonos de diferentes tamaños y lados. Este entramado se conoce como teselado de Voronoi [165] y, si bien la distribución no es una delta de Dirac, sí que es una distribución centrada en 6 y prácticamente simétrica.

La situación cambia radicalmente en el caso de nucleación homogénea puesto que en cada momento de la transformación aparecen nuevos granos, que pueden estar rodeados incluso por un único grano que nucleó mucho antes (por lo que tendría un solo vecino). Claramente, la distribución se ensancha y pierde la simetría respecto a $N_{vp} = 6$.

En la figura 7.23 mostramos la distribución numérica de vecinos próximos en los dos límites del modelo. La gráfica interior en esta figura representa el valor medio de la distribución y la varianza para los parámetros empleados en la figura 7.19. Claramente, la distribución se ensancha en el caso de nucleación homogénea. Más aún, calculando el número medio de vecinos frente al tiempo de nucleación se puede ver que los granos *más jóvenes* tienen menos vecinos que los *más viejos*, lo cual explica la asimetría.

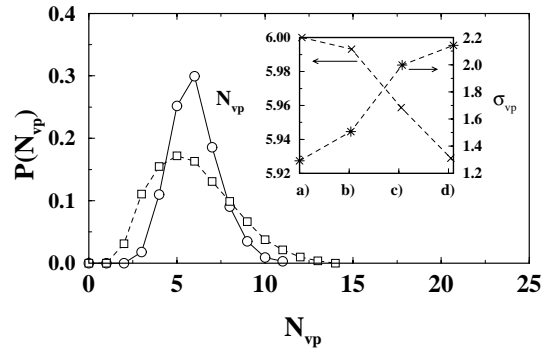


Figura 7.23: Distribución normalizada de vecinos próximos. (\circ) $n = 1$, $c = 0.001$ (nucleación inicial en sitios preferentes); (\square) $n = 0.01$ y $c = 0.1$ (nucleación homogénea). Gráfica interior: Número medio de vecinos próximos, N_{vp} , y su varianza, σ_{vp} con: a) $n = 0.01$ y $c = 0.1$; b) $n = 0.1$ y $c = 0.05$; c) $n = 0.5$ y $c = 0.005$ y d) $n = 1$ y $c = 0.001$.

7.3.5 Temperatura y parámetros del modelo

Para poder comparar de manera cuantitativa con los experimentos, veamos una manera de incorporar en el modelo la temperatura y las energías de activación medidas en los experimentos. La idea consiste en considerar que, salvo una constante independiente de la temperatura, el ritmo de nucleación es proporcional a la probabilidad de nucleación n , y por tanto esperamos un comportamiento de la forma:

$$n = n_0 \exp[-E_n/k_B T]. \quad (7.17)$$

Asimismo, la velocidad de crecimiento es proporcional a la función $f(g)$, y por tanto:

$$f(g) = f_0 \exp[-E_g/k_B T]. \quad (7.18)$$

Como hemos demostrado en la sección anterior, el sistema es invariante bajo transformaciones de la forma $(n, g) \rightarrow (n/f(g), 1)$, por lo que para comparar con los datos experimentales disponibles basta con identificar

$$n \rightarrow n' = n'_0 \exp[-(E_n - E_g)/k_B T], \quad (7.19)$$

y $g = 1$. La constante n'_0 modifica el valor medio de la distribución de granos, luego podemos ajustarla para que la muestra experimental y la red de simulación contengan el mismo número de granos.

Consideremos por ejemplo la cristalización de Si amorfo. Experimentalmente se han medido las energías de activación [106] $E_n = 5.1$ eV y $E_g = 3.2$ eV. En el caso de nucleación homogénea, el área viene dada por la ecuación (6.19):

$$\bar{A} \sim \left(\frac{v_g}{N_0}\right)^{2/3} \sim \exp[-E_a/k_B T], \quad (7.20)$$

donde $E_a = 2(E_n - E_g)/3 \simeq 1.27$ eV. En la figura 7.24 representamos el valor que da la simulación para \bar{A} en escala logarítmica frente a $1000/T$ (una vez fijado n'_0). La pendiente es 1.26 ± 0.01 eV, que está de acuerdo con el valor de E_a esperado. Por tanto, el

modelo proporciona una herramienta sencilla para analizar los experimentos de cristalización: Tomando como entradas del programa las energías de activación, y fijando n'_0 , sólo tenemos que ajustar la concentración de sitios potenciales c para determinar el grado de heterogeneidad.

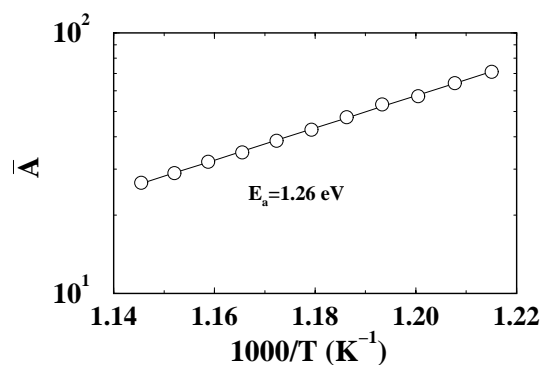


Figura 7.24: Autoconsistencia de la Eq. (7.20) con $c = 1$ (nucleación homogénea) (\circ) Simulación; línea sólida: ajuste exponencial que proporciona la energía de activación $E_a = (E_n - E_g)/3 = 1.26 \pm 0.01$, de acuerdo con los valores $E_n = 5.1 \text{ eV}$ y $E_g = 3.2 \text{ eV}$.

Capítulo 8

Cristalización de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$

En el presente capítulo vamos a utilizar el modelo discreto del capítulo anterior para determinar el grado de heterogeneidad de aleaciones de SiGe a partir de diferentes magnitudes medidas experimentalmente.

8.1 Introducción

Los transistores de película delgada (o TFTs, mencionados al principio del capítulo 6) se utilizan para controlar los pixels de las pantallas de cristal líquido de matriz activa (AMLCD, del inglés *active matrix-addressed liquid-crystal displays*) [16, 78, 173]. Actualmente los circuitos de control de los pixels se conectan en el exterior de la matriz. La integración de dichos circuitos en la propia matriz (para reducir notablemente el número de conexiones) permitiría reducir los costes y aumentaría la fiabilidad, por lo que hay que sustituir el Si amorfo tradicional por Si cristalino, debido a la poca movilidad del primero. El mayor inconveniente que presenta el Si policristalino es que para temperaturas compatibles con el punto de fusión de los substratos vítreos sobre los que se deposita, dicho proceso de cristalización dura varios días. Recientemente, se ha propuesto utilizar aleaciones de SiGe policristalino porque reducen los costes de cristalización a tiempos del orden de horas, sin pérdida grave de movilidad (ver [121] y referencias citadas). El inconveniente de utilizar SiGe es que el tamaño de grano puede reducirse considerablemente. No obstante, en el caso de las pantallas, puede resultar preferible tener un tamaño medio de grano menor siempre que la dispersión respecto a dicho valor medio sea lo suficientemente pequeña, de tal modo que se pueda asegurar cierta uniformidad en una región grande del dispositivo [54, 81]. Obtener un tipo de distribución u otra depende de la existencia de prenúcleos, o de cierto desorden en la intercara entre la película depositada y el substrato. Una manera de eliminar el orden cristalino que pudiera haber en la muestra recién depositada es bombardear la

misma con iones (véase capítulo 6). Por ejemplo, cuando se cristaliza Si puro depositado a baja presión sobre SiO_2 , la nucleación se produce en la intercara Si/ SiO_2 [125, 171]. En el caso de SiGe, vamos a comparar con una serie de experimentos de Olivares *et al.* [123], para los que el tamaño final de grano es en general mucho mayor que el espesor de la película, por lo que podemos suponer que el proceso es esencialmente bidimensional, y que nuestro modelo es aplicable. En la próxima sección vamos a explotar las posibilidades del modelo presentado en el capítulo anterior para intentar determinar las condiciones de nucleación de diferentes aleaciones de SiGe.

8.2 Determinación de las condiciones de nucleación

8.2.1 Si puro

Comencemos por el caso de Si puro. En este caso, la nucleación se produce en la intercara entre la película y el depósito [134]. Ahora bien, esta nucleación puede ser homogénea sobre dicha intercara o verse favorecida en un número finito de sitios. Para determinar cuál es el caso, recordemos que el exponente m de KJMA está estrechamente relacionado con la distribución final de áreas (o de diámetros de grano). En este caso hay un problema añadido y es que no conocemos *a priori* el valor del tiempo de incubación, τ_i , que, a diferencia con el modelo discreto, no es nulo. No obstante, a partir de la fracción cristalina, podemos estimar este tiempo de incubación mediante un ajuste no lineal de los datos experimentales a la ecuación:

$$X(t) = 1 - \exp \left[- \left(\frac{t - \tau_i}{\tau_c} \right)^m \right], \quad (8.1)$$

variando el valor de m entre 2 y 3. Una vez que tenemos un rango de valores aceptables de τ_i , ajustamos $\log[-\log(1-X)]$ frente a $\log(t-\tau_i)$ a tiempos $t \gtrsim \tau_c/2$, y eliminando el último o dos últimos puntos, determinamos la correlación del ajuste. El mejor ajuste proporciona el valor óptimo de m . En la figura 8.1(a) representamos el ajuste óptimo, que corresponde a $m \simeq 2.5 \pm 0.1$, y en la figura 8.1(b) la fracción cristalina medida experimentalmente (círculos) y la ecuación (8.1) con $m = 2.5$, $\tau_i = 5.51$ y $\tau_c = 6.40$ horas. Cabe destacar que si se realiza directamente el ajuste no lineal de los datos experimentales a la ley de KJMA, se puede obtener un valor de m entre 2.3 y 3 sin notar una especial sensibilidad al ajuste. Por esta razón, el valor de m se debe medir a partir del diagrama de KJMA. La razón es que el ajuste no lineal da el mismo peso a todos los puntos y algunos como los medidos en los instantes iniciales y los finales, están sujetos a más errores.

Este valor del exponente de KJMA indica que la nucleación no es perfectamente homogénea. En nuestra opinión, esto se debe a que en estas condiciones, no todas las redes cristalinas son equiprobables, sino que la más probable es la asociada a la dirección (111), ya que la intensidad del pico de difracción asociado a dicha dirección es unas 6 veces mayor que el pico de la dirección (220), y 10 veces más que el de la (311) (tabla 8.1). Los planos perpendiculares a (111) son paralelos al sustrato, por lo que los átomos se apilan sobre él con el máximo grado de empaquetamiento. Así que puede entenderse la nucleación preferente como la evolución favorable de un tipo de red cristalina frente a los otros en regiones más planas del sustrato donde dicho apilamiento sea favorable. Comparemos ahora las

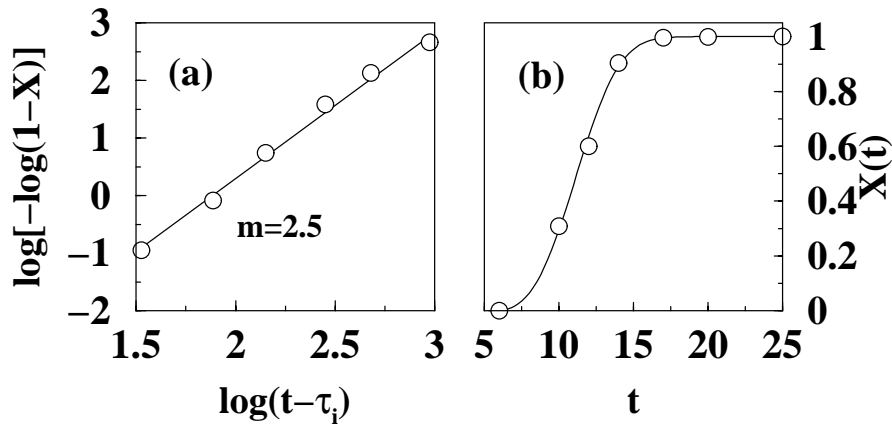


Figura 8.1: (a) Ajuste óptimo, correspondiente al valor $m \simeq 2.5$. (o) datos experimentales; línea continua, ajuste por mínimos cuadrados. (b) Fracción cristalina experimental (o) y ecuación (8.1) con $m = 2.5$, $\tau_i = 5.61$ y $\tau_c = 6.40$ horas.

distribuciones de áreas de grano de dichos experimentos con las que obtendríamos a partir del modelo discreto de tal modo que el exponente m sea aproximadamente 2.5 (por ejemplo, con $n = 0.2$, $g = 1$ y $c = 0.01$). Si la nucleación fuese en volumen, no sería muy razonable pensar que hubiese una dirección preferente, ya que no hay una energía interfacial que beneficie una dirección frente a las otras, como ocurre si la nucleación se produce en la intercara.

Muestra	τ_i (h)	τ_c (h)	$N_0 (\times 10^8)$ ($\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$)	$v_g (\times 10^{-9})$ (cm s^{-1})	$\frac{I_{111}}{I_{220}}$	$\frac{I_{111}}{I_{311}}$	d (nm)	m
Si puro	~ 6	~ 6	~ 9	~ 3	~ 6	~ 10	1100	2.5 ± 0.1
SiGe	~ 0	~ 2	~ 190	~ 3	~ 2	~ 3	500	3.01 ± 0.01
SiGe-C	~ 7	~ 16	~ 6	~ 1	~ 13	~ 17	1000	2.6 ± 0.1
SiGe-F	~ 7	~ 8	~ 9	~ 3	~ 17	~ 17	1100	2.5 ± 0.1

Tabla 8.1: Resultados de la cinética del crecimiento para varias muestras, excepto los de la última columna calculados por nosotros a partir de los datos experimentales. Datos tomados de la referencia [123].

En la figura 8.2 mostramos la distribución normalizada de diámetro efectivo reducido (recordemos que $d = A^{1/2}$) obtenido experimentalmente y mediante simulación de nuestro modelo. La correlación entre ambos conjuntos de puntos es 0.969 (es decir la bondad del ajuste es casi del 97%). Esa correlación es inferior al 90% si tomamos por ejemplo $m = 2.4$ ó $m = 2.7$, por lo que a pesar de la sensibilidad del ajuste, y de la poca cantidad de puntos disponibles, se observa un comportamiento consistente con la cinética para $m = 2.5$. Queremos notar que hemos elegido un par de valores de n y c tales que $m = 2.5$, pero no son los únicos. Si queremos determinar el grado de heterogeneidad de la muestra experimental, debemos determinar n de tal manera que, por ejemplo, el número final de granos sea el mismo en el sistema experimental y el numérico. De este modo, podemos fijar la dimensión característica de dichos granos y dar dimensiones de longitud a $c^{-1/2}$.

Luego en resumen tenemos tres evidencias acerca de la heterogeneidad de la nucleación:

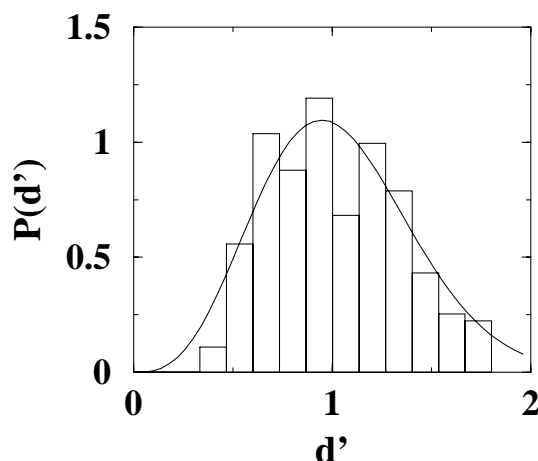


Figura 8.2: Distribuciones normalizadas de diámetro efectivo reducido, d' , para Si puro donde las barras representan los datos experimentales, y la línea continua los de simulación. La correlación entre ambas distribuciones es 0.969.

1. El exponente de KJMA es menor que 3.
2. La distribución de diámetros ajusta bien con los parámetros para los que $m = 2.5$.
3. El análisis de la textura del policristal demuestra que existe una dirección preferente que coincide con la configuración de máximo empaquetamiento sobre la intercara.

8.2.2 SiGe

Vamos a analizar las aleaciones de $\text{Si}_{0.67}\text{Ge}_{0.33}$, $\text{Si}_{0.67}\text{Ge}_{0.33}$ implantado con F, y $\text{Si}_{0.67}\text{Ge}_{0.33}$ implantado con C, que denotaremos por abreviar SiGe, SiGe-F y SiGe-C, respectivamente. Realizando un análisis como el del caso del Si puro, obtenemos los exponentes de KJMA recogidos en la tabla 8.1 (el resto de los parámetros se han obtenido experimentalmente por Olivares *et al.* [123]).

De lo que hemos aprendido en la sección anterior podemos deducir que el caso SiGe-F y SiGe-C son similares al del Si puro, es decir, que la muestra es bastante heterogénea. Una vez más esto queda confirmado por el hecho de que la intensidad del pico de difracción de la dirección (111), respecto a los de las direcciones (220) y (311) (véase tabla 8.1) es mucho mayor. Es significativo que los órdenes de magnitud de las cantidades representativas de la muestra (τ_i , τ_c , N_0 y v_g) sean iguales, y que esto dé lugar a exponentes de KJMA similares, dentro de las barras de error. En la figura 8.3 se pueden ver las distribuciones normalizadas de diámetro de grano para las cuatro muestras que estamos analizando¹. Como puede verse las distribuciones de Si puro, SiGe-F, y SiGe-C son similares si bien la de ésta última está más desplazada hacia $d = 0$, lo cual es consistente con el hecho de que el valor de m asociado es mayor que en el caso de las otras dos. Queremos hacer hincapié

¹Históricamente se han ajustado las distribuciones de diámetros de grano a curvas *log-normal* dado que dichas distribuciones parten de 0, tienen un cierto máximo para $d \neq 0$, y decaen con una cola más lenta que la parte de la subida entre 0 y el máximo.

una vez más en una de las ideas fundamentales de todo este trabajo: la estrecha relación entre la cinética de la transformación, asociada a m , y la distribución final de granos.

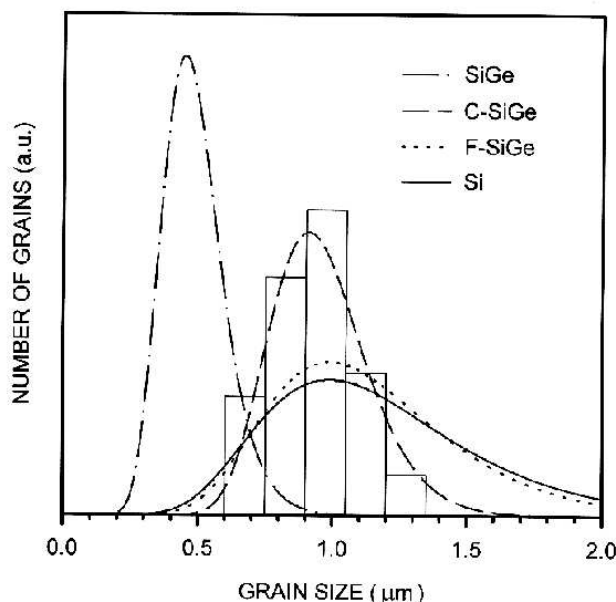


Figura 8.3: Distribuciones de diámetros de grano para las cuatro muestras analizadas. Las curvas representan un ajuste *log-normal* de los datos experimentales, y el histograma los valores obtenidos experimentalmente para el caso SiGe-F.

Por último, veamos qué podemos decir del caso SiGe. Si nos fijásemos sólo en el valor del exponente de KJMA llegaríamos a la conclusión de que seguramente se trate de nucleación homogénea. No obstante, si observamos la distribución de áreas, vemos que esta distribución no es la característica de la nucleación homogénea bidimensional (que tiene un máximo en $A = 0$ y decrece monótonamente) sino que es una distribución picada como puede apreciarse en la figura 8.4.

Por otra parte, si analizamos la textura veremos que la intensidad del pico (111) es sólo dos veces mayor que la del (220) y tres que la del (311), lo que puede significar que la nucleación no se produce en la intercara con el sustrato, sino en volumen. Además, el tamaño medio de grano (500 nm) es unas cinco veces el espesor de la película, por lo que la suposición de que el sistema se puede tratar como si fuese bidimensional es menos fiable. En resumen, estos tres indicadores nos llevan a la conclusión de que en este caso la nucleación es en volumen y no interfacial. Ahora bien, volviendo a observar el exponente de KJMA, $m = 3.01$, si el crecimiento es tridimensional, ese valor sólo puede significar que la nucleación se produce inicialmente en centros preferentes. Esta hipótesis es compatible con el hecho de que el tiempo característico de incubación es prácticamente cero (véase tabla 8.1) y con los resultados aportados por otros grupos que afirman que para concentraciones de Ge mayores del 30% se crean pequeños cristales mientras se crece la película [134]. Probablemente ésta sea la razón por la cual el ritmo de nucleación es un orden de magnitud mayor que en el caso de las otras muestras. Es interesante notar que el hecho de que se formen cristales durante la etapa de crecimiento cambia notablemente las condiciones de

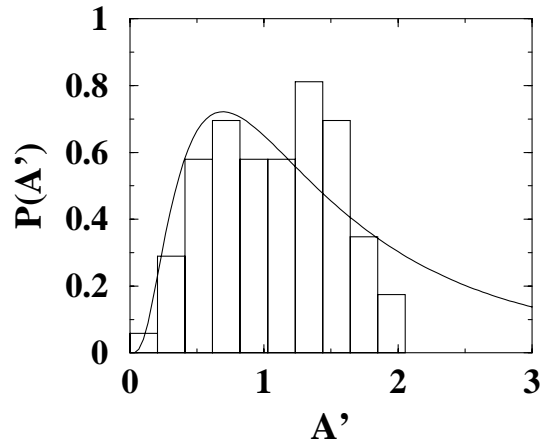


Figura 8.4: Distribución de área reducida de grano para la muestra de SiGe (barras) y ajuste *log-normal* (línea continua).

nucleación, de bidimensional a tridimensional. Cuando se implantan los iones de F ó C se rompe ese orden preexistente y por esa razón la muestra se comporta como en el caso del Si puro. Así pues, si analizamos la evolución del sistema para diferentes concentraciones x , deberíamos ser capaces de apreciar el mencionado cambio en las condiciones de nucleación para un valor de x entre 0 y 0.30. En la tabla 8.2 recogemos el valor del exponente de KJMA para diferentes valores de la concentración de Ge. Song *et al.* [151] y Edelman *et al.* [37] han medido un exponente $m \simeq 3$ para $x = 0.5$ y $x = 1$ respectivamente.

x	m
0.114	2.3 ± 0.1
0.2	2.4 ± 0.1
0.259	2.6 ± 0.1
0.3	2.7 ± 0.1
0.33	3.01 ± 0.01

Tabla 8.2: Dependencia del exponente de KJMA, m , de la concentración de Ge, x , para SiGe sin implantar.

En la figura 8.5 podemos observar una transición en el tamaño medio de grano, \bar{d} , y en el tiempo característico de nucleación, τ_c , para $x \simeq 0.25 - 0.30$. Hwang *et al.* [60] también han observado esta transición para $x = 0.33$, lo que confirma que las condiciones de nucleación cambian para concentraciones de Ge del orden de 0.30 (pasando, como ya hemos apuntado, de bidimensional a tridimensional). En la figura 8.6 puede verse el tamaño de grano frente a la concentración de Ge medida por esos autores, por lo que este resultado no es casual para un experimento particular.

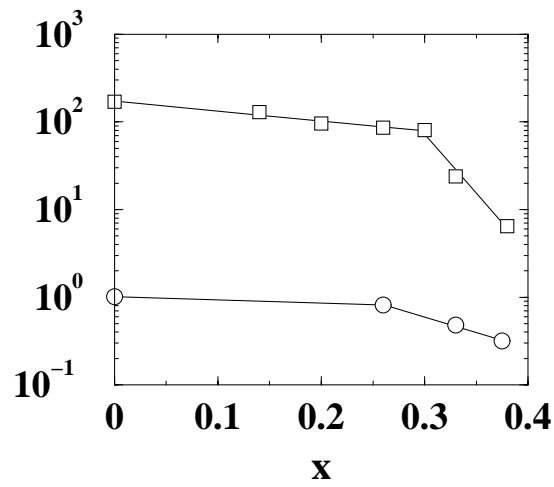


Figura 8.5: Evolución para diferentes concentraciones de Ge, x , en escala *lin-log*, de: (\circ) el diámetro medio de grano y (\square) el tiempo característico de nucleación. Las líneas continuas son una ayuda visual.

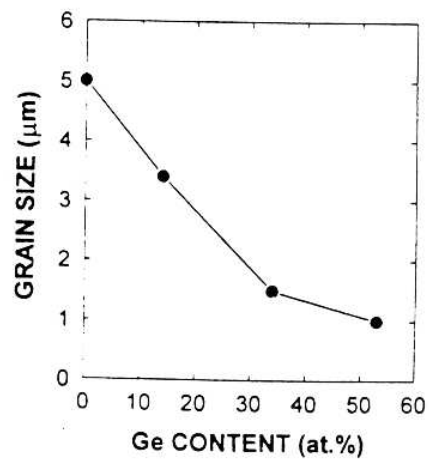


Figura 8.6: Tamaño medio de grano frente a la concentración de Ge para muestras de SiGe cristalizadas a 600°C . Tomada de la referencia [60].

Capítulo 9

Aproximación estadística a la cristalización

Presentamos un modelo basado en las teorías de transiciones de fase para estudiar algunas propiedades de la cristalización de difícil tratamiento con el modelo discreto presentado en el capítulo 7.

9.1 Introducción

Como ya hemos reiterado a lo largo de este trabajo, los modelos computacionales son bastante versátiles y con ellos se pueden calcular ciertas propiedades de los sistemas que describen. El mayor inconveniente que presentan es que están limitados a rangos de parámetros que sean compatibles con los tiempos de computación disponibles. Esta limitación nos ha motivado, en este caso, a introducir un modelo continuo complementario al discreto del capítulo 7 que, aunque como veremos es numéricamente menos eficiente, aporta alguna información de manera analítica. En este capítulo introducimos dicho modelo, que entre otras cosas permite estudiar de manera natural el papel que juegan las impurezas¹ de dimensiones mucho mayores que el radio crítico en la nucleación, o determinar la relación existente entre magnitudes medibles en un experimento y la rugosidad de las fronteras de grano.

¹Cuando hablamos de impureza nos referimos a un objeto inerte para el material que cristaliza, y no de lo que se entiende en la literatura de Física del Estado Sólido como impureza. Puede asociarse, en nuestro caso, impureza a *partícula extraña* o imperfección.

9.2 Planteamiento del modelo: Parámetro de orden

La cristalización es un problema clásico de transición de fase de primer orden, muy similar a la transición ferromagnético-paramagnético, sólido-líquido o líquido-vapor [149], en los que, en el punto crítico, alguna propiedad del sistema es discontinua. En nuestro caso, las dos fases son la fase amorfa y la cristalina. Por analogía con el caso de la transición ferromagnético-paramagnético, vamos a definir un parámetro de orden, ϕ , que toma el valor -1 en la fase amorfa y el valor $+1$ en la fase cristalina. Basándonos en las teorías de transiciones de fases [57], podemos definir un cierto funcional de energía libre para el parámetro de orden, que tenga dos mínimos en sendas fases, como

$$\mathcal{G}[\phi(\mathbf{r}, t)] = \int d^2r \left[\frac{W^2}{2} |\nabla\phi|^2 - f(\phi) - \lambda g(\phi) \right], \quad (9.1)$$

donde $d^2r = dx dz$, y $f(\phi)$ y $g(\phi)$ son dos funciones que luego precisaremos, pero que representan respectivamente la estructura de doble pozo similar a la de la figura 6.2 y la asimetría entre los dos mínimos. El parámetro W está relacionado con la energía interfacial de la frontera y λ con la diferencia de potencial químico entre fases, como veremos más adelante. La relajación del sistema hacia el equilibrio viene dada por:

$$\begin{aligned} \tau \partial_t \phi &= -\frac{\delta \mathcal{G}}{\delta \phi} + \theta \Rightarrow \\ \tau \partial_t \phi &= W^2 \nabla^2 \phi + f_\phi(\phi) + \lambda g_\phi + \theta, \end{aligned} \quad (9.2)$$

donde τ define una escala temporal característica en la que los átomos de una fase se incorporan a la otra; f_ϕ y g_ϕ denotan respectivamente las derivadas de f y g respecto al parámetro de orden ϕ , y $\theta(\mathbf{r}, t)$ es un ruido blanco gaussiano que da cuenta de las fluctuaciones térmicas del sistema, de media 0 y correlaciones dadas por el teorema de fluctuación-disipación [57],

$$\langle \theta(\mathbf{r}, t) \theta(\mathbf{r}', t') \rangle = 2\tau k_B T_c \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t'), \quad (9.3)$$

donde $k_B T_c$ tiene el significado usual de energía térmica, siendo T_c la temperatura a la que se realiza la cristalización. De este modo, la ecuación de Fokker-Planck asociada a la ecuación (9.2) tiene como solución de equilibrio la distribución de Gibbs [48]:

$$P_{eq} \sim \exp[-\mathcal{G}/k_B T_c]. \quad (9.4)$$

Para precisar un poco, vamos a elegir la función $f(\phi) = -\phi^2/2 + \phi^4/4$, y $g(\phi)$ una cierta función impar en ϕ , que en la práctica será una suma de potencias impares de ϕ . Para el problema del magnetismo se suele utilizar

$$g_1(\phi) = \phi. \quad (9.5)$$

Recientemente se están empleando exhaustivamente los modelos llamados *phase-field* [45, 73, 79, 167] para el estudio de la solidificación de líquidos subenfriados (véase también el apéndice C para más detalles). En este tipo de problemas se utiliza un funcional similar al de la ecuación (9.1) con

$$g_2(\phi) = \phi - \frac{2\phi^3}{3} + \frac{\phi^5}{5}. \quad (9.6)$$

En nuestro caso, aunque podemos seguir tratando el problema de modo general, utilizaremos la función:

$$g_3(\phi) = \phi - \frac{\phi^3}{3}. \quad (9.7)$$

La ventaja de las dos últimas elecciones es que \mathcal{G} mantiene los mínimos en ± 1 independientemente del valor de λ .

9.3 Cristalización en un medio homogéneo

Con la elección de $f(\phi)$ de la sección anterior, la ecuación (9.2) admite una solución estacionaria en el límite en el que la diferencia de potencial químico, λ , es cero:

$$\phi_0(z) = -\tanh\left(\frac{z}{\sqrt{2W}}\right), \quad (9.8)$$

donde estamos considerando que la fase amorfa ocupa la región $z > 0$ y la cristalina la región $z < 0$. La frontera entre ambas fases viene dada por los puntos en los que se satisface la ecuación $\phi(z) = 0$, en este caso, los puntos sobre la recta $z = 0$. Como se puede ver en la figura 9.1, el parámetro de orden es constante salvo en una región de anchura $2W$ entorno a 0. Este tipo de soluciones recibe el nombre de *kink*.

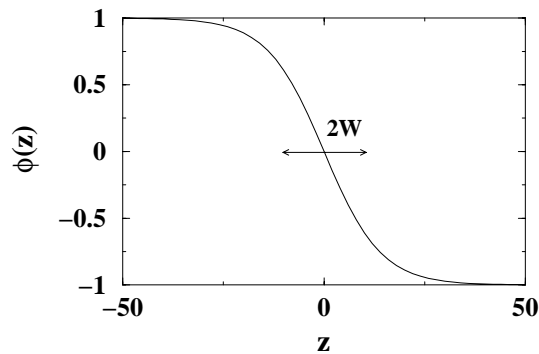


Figura 9.1: Solución estacionaria de la ecuación (9.1), con $W = 10$, $\tau = 0$ y $\lambda = 0$. Nótese que la anchura del *kink* es del orden de $2W = 20$.

Para determinar la relación que existe entre los parámetros del modelo y los parámetros físicos, Langer [87] calculó la diferencia de energía libre entre un cierto grano circular de radio R y un medio completamente amorfo, $\Delta\mathcal{G} = \mathcal{G}[\phi_0(r)] - \mathcal{G}[\phi = -1]$. Podemos suponer que el grano circular viene dado por la solución estacionaria $\phi_0(r - R)$. Esta aproximación sólo es válida si $r \gg 1$, puesto que la parte radial del laplaciano en coordenadas polares viene dado por:

$$\nabla^2 = \frac{d^2}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d}{dr}.$$

De este modo, Langer obtuvo

$$\Delta\mathcal{G} = \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^\infty dr \left[\frac{r}{2 \cosh^4\left(\frac{r-R}{\sqrt{2W}}\right)} - \lambda r (g(\phi_0) - g(-1)) \right]. \quad (9.9)$$

Las integrales que aparecen en esta ecuación se pueden calcular analíticamente, aunque no son muy sencillas de manejar, por lo que resulta instructivo analizar el caso en el que la anchura del *kink*, W , es pequeña comparada con R . En la figura 9.2 se pueden ver las dos funciones del integrando (tomando por ejemplo $g(\phi) = \phi/2$). La primera de ellas es una función picada, centrada en R , y la segunda es proporcional a ϕ_0 . En el límite $W \rightarrow 0$, la primera tenderá hacia una delta de Dirac y la segunda hacia una función de Heaviside, por lo que la ecuación (9.9) se reduce a:

$$\Delta\mathcal{G} = 2\pi R\sigma_l - \pi R^2\Delta\mu/\Omega, \quad (9.10)$$

donde $\sigma_l = 2\sqrt{2}W/3$ es la energía por unidad de longitud, y $\Delta\mu/\Omega = \lambda\delta g$ la diferencia de potencial químico entre las fases amorfa y cristalina, siendo Ω el volumen medio ocupado por un átomo, y $\delta g = g(-1) - g(+1)$. Esta ecuación es idéntica a la ecuación (6.1), luego derivando $\Delta\mathcal{G}$ con respecto a r e igualando a 0, podemos determinar el radio crítico. Así:

$$r^* = \frac{\sigma_l\Omega}{\Delta\mu} = \frac{2\sqrt{2}W}{3\lambda\delta g}, \quad (9.11)$$

mientras que la energía libre asociada a un grano circular crítico será:

$$\Delta\mathcal{G}^* = \frac{8\pi W^2}{9\lambda\delta g}. \quad (9.12)$$

Como se puede ver, la elección de la función $g(\phi)$ sólo cambia numéricamente el radio crítico por una constante numérica (δg).

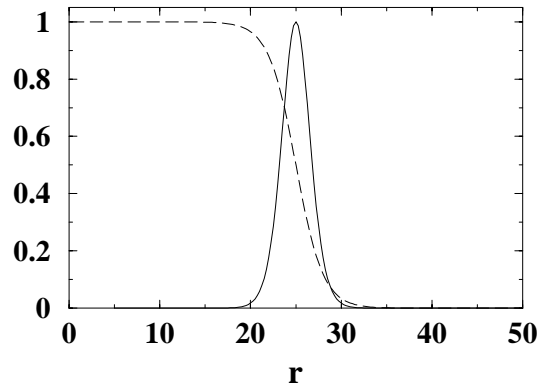


Figura 9.2: Línea continua, $1/\cosh[(r - R)/\sqrt{2}W]$, línea discontinua, $g\{\tanh[(r - R)/\sqrt{2}W]\} - g(-1)$ con $g(\phi) = \phi/2$. En ambos casos $R = 25$ y $W = 3$.

Vamos a comprobar la validez del modelo estudiando la fracción cristalina, $X(t)$, definida como el número de sitios en los que $\phi(x, y; t) \geq 0$. Antes, queremos señalar que la ecuación (9.2), sin el término de ruido y usando g_3 , fue utilizada en un trabajo de Jou y Lusk [67]. En dicho trabajo, para simular la nucleación homogénea se creaban en cada paso de tiempo un cierto número constante de núcleos supercríticos (que corresponde al ritmo de nucleación) distribuidos aleatoriamente. Como veremos más adelante, añadiendo el término estocástico θ , los granos aparecen de manera natural gracias a las fluctuaciones

térmicas. Elegimos la función $g = g_3(\phi)$ y unos parámetros para los que el radio crítico sea menor que o del orden del paso espacial usado en la integración numérica, Δx . Utilizaremos el método de Euler para integrarla [47, 103, 110], usando un paso temporal Δt y uno espacial $\Delta x = 1$, dando lugar a la siguiente discretización:

$$\begin{aligned} \phi(x, z; t + \Delta t) &= \phi(x, z; t) + \frac{W^2 \Delta t}{\tau \Delta x^2} [\phi(x + \Delta x, z; t) + \phi(x - \Delta x, z; t) \\ &+ \phi(x, z + \Delta x; t) + \phi(x, z - \Delta x; t) - 4\phi(x, z; t)] \\ &+ \frac{\Delta t}{\tau} [\phi(1 - \phi^2) + \lambda g_\phi] + \sqrt{2k_B T_c \Delta t / \tau} \chi, \end{aligned} \quad (9.13)$$

donde χ es un número aleatorio distribuido normalmente, de media 0, y varianza 1. En la figura 9.3 se puede ver la evolución de la fracción cristalina con el tiempo para un sistema 300×300 , y el ajuste a la ley de KJMA generalizada dada por la ecuación (6.16), con $m = 3$ como corresponde a la nucleación homogénea en dos dimensiones. En la figura 9.4 mostramos la evolución de la microestructura para un sistema 100×100 .

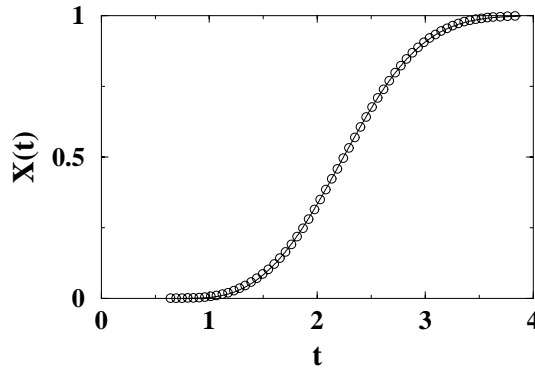


Figura 9.3: Fracción cristalina frente al tiempo para un sistema 300×300 . (o) integración numérica de la ecuación (9.13) con $W = 1$, $\tau = 0.15$, $\lambda = 0.6$, $\Delta x = 1$, $\Delta t = 0.01$ y $k_B T_c = 0.1$, promediada a 50 realizaciones del ruido. Línea sólida, ajuste a la ley de KJMA con $\tau_i = 0.754$ y $\tau_c = 1.682$.

Como se puede ver, la principal ventaja de este modelo frente al de Jou y Lusk [67] es que no necesitamos crear núcleos supercríticos artificialmente sino que las propias fluctuaciones térmicas del sistema crean dicho número naturalmente. En principio no podemos determinar el ritmo de nucleación puesto que no somos capaces de distinguir entre unos granos y otros, aunque más adelante veremos cómo calcularlo indirectamente en el caso homogéneo.

9.4 Cristalización en presencia de impurezas

El objeto de estudio del modelo del capítulo 7 era la influencia de la heterogeneidad (asociada a imperfecciones en el sustrato, o a impurezas) en la nucleación. Se pueden realizar algunas modificaciones del modelo discreto del capítulo 7 para tratar esta situación (ver sección 10.2.2 en las conclusiones), aunque dichas modificaciones son puramente fenomenológicas. Veamos cómo hacerlo en el modelo continuo.

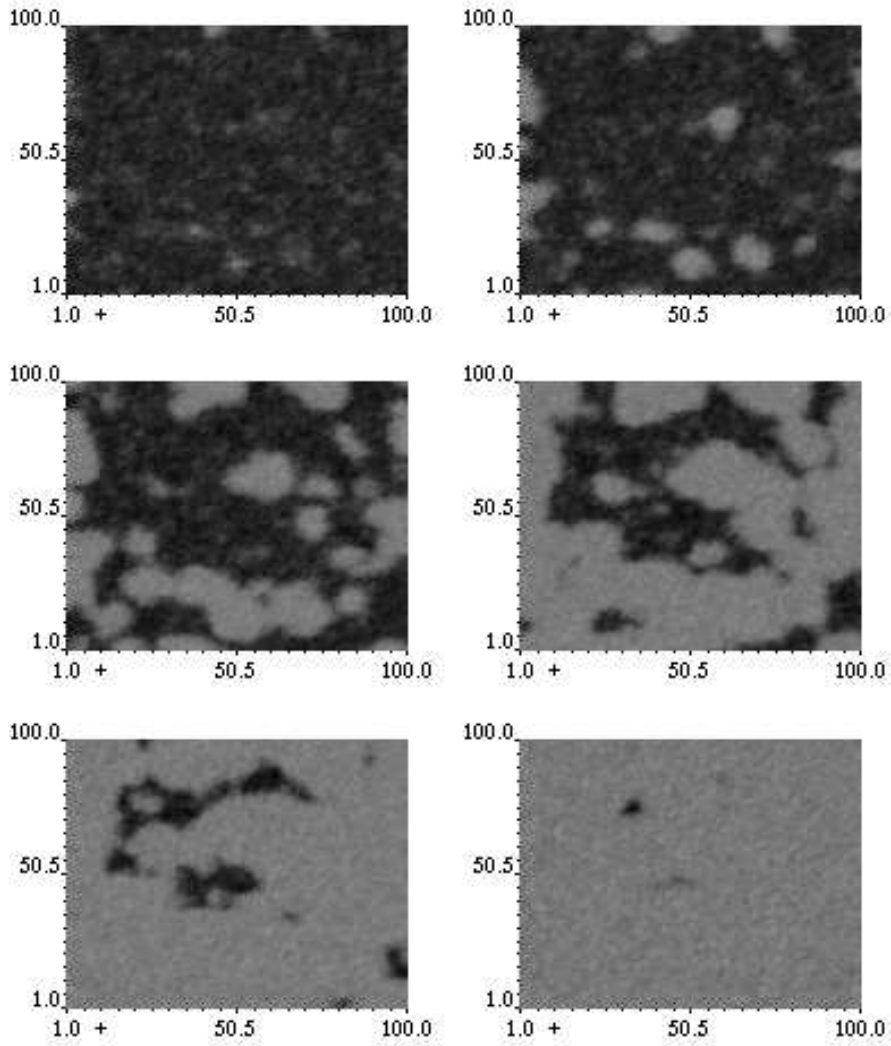


Figura 9.4: Evolución de la microestructura para un sistema 100×100 con $W = 1$, $\tau = 0.15$, $\lambda = 0.6$, $\Delta x = 1$, $\Delta t = 0.01$ y $k_B T_c = 0.1$. De izquierda a derecha, de arriba abajo correspondientes a los tiempos 1, 1.5, 2, 2.5, 3 y 3.5. Las zonas oscuras corresponden a $\phi \simeq -1$ y las claras a $\phi \simeq 1$.

9.4.1 Ritmo de nucleación

Para comenzar, podemos preguntarnos cómo cambia las condiciones de nucleación la presencia de una *impureza mesoscópica* compuesta de otro material con el que el amorfo que cristaliza no forma ningún tipo de enlace. Desde el punto de vista del modelo, tenemos que incluir la condición de contorno

$$\frac{\partial \phi}{\partial n} = \nabla \phi \cdot \mathbf{n} = 0, \quad (9.14)$$

donde \mathbf{n} representa la normal al objeto en cada punto. Si tomamos como impureza las paredes del sistema, la condición de contorno (9.14) es sencilla de implementar computacionalmente:

- En $x = 0 \Rightarrow \phi(\Delta x, z; t) = \phi(0, z; t)$.

- En $x = L_x \Rightarrow \phi(L_x - \Delta x, z; t) = \phi(L_x, z; t)$.
- En $z = 0 \Rightarrow \phi(x, \Delta x; t) = \phi(x, 0; t)$.
- En $z = L_z \Rightarrow \phi(x, L_z - \Delta x; t) = \phi(x, L_z; t)$.

Puesto que la energía libre necesaria para formar un grano crítico es menor, la nucleación se favorece en las paredes, como se puede ver en la figura 9.5. Para una impureza genérica, la condición de contorno no es tan sencilla, puesto que habría que calcular el vector normal en cada punto sobre la superficie de la impureza para poder evaluar $\partial\phi/\partial n$. Esta cantidad sólo es sencilla de calcular en algunos casos concretos, como aquel en el que la impureza es circular, puesto que $\mathbf{n} = \cos\alpha \mathbf{x} + \sin\alpha \mathbf{z}$, donde \mathbf{x} y \mathbf{z} son respectivamente los vectores unitarios en la dirección X y Z , y α el ángulo que forma el radio que pasa por el punto considerado sobre la circunferencia con el eje X . Este caso se presenta en la figura 9.6.

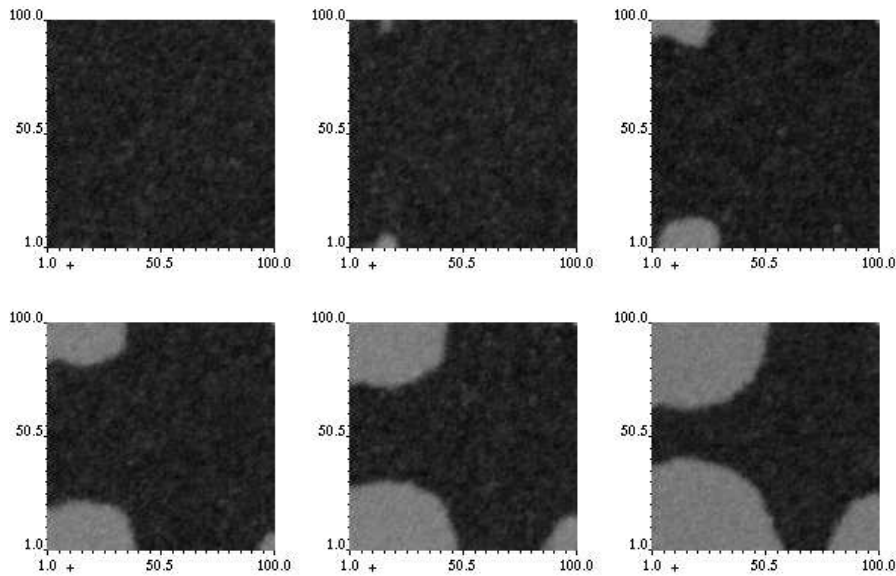


Figura 9.5: Evolución de la microestructura para un sistema 100×100 con paredes impenetrables, con $W = 1.1$, $\tau = 0.1$, $\lambda = 0.5$, $k_B T_c = 0.1$, $\Delta x = 1$ y $\Delta t = 0.01$. De izquierda a derecha, de arriba abajo, correspondientes a los tiempos 1, 2, 3, 4, 5 y 6. Las zonas oscuras corresponden a $\phi \simeq -1$ y las claras a $\phi \simeq 1$.

9.4.2 Exponente de KJMA

Toda vez que hemos comprobado que la nucleación se favorece en presencia de un objeto en cuyo contorno imponemos la condición (9.14), podemos investigar si la hipótesis fundamental del modelo discreto del capítulo 7, la nucleación en sitios preferentes, pero no instantánea sino a un cierto ritmo, es plausible. Para ello vamos a integrar la ecuación (9.13) con condiciones de contorno periódicas en los extremos del sistema, y con una concentración de *impurezas* circulares de diámetro $\Delta x = 1$ sobre cuyo contorno debe satisfacerse la condición de contorno (9.14). Esto significa que las impurezas son *puntuales*,

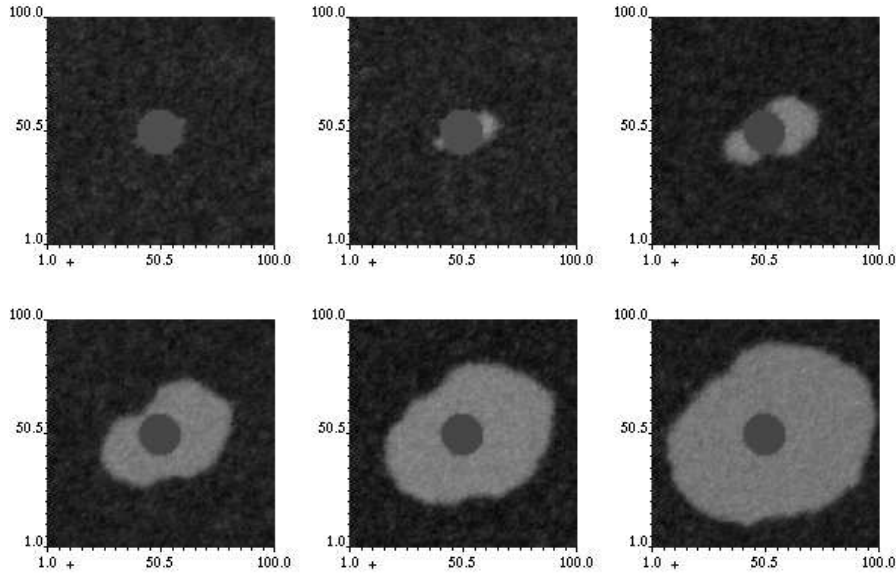


Figura 9.6: Evolución de la microestructura para un sistema 100×100 con una impureza circular de radio 10, con $W = 1.1$, $\tau = 0.1$, $\lambda = 0.5$, $k_B T_c = 0.1$, $\Delta x = 1$ y $\Delta t = 0.01$. De izquierda a derecha, de arriba abajo, correspondientes a los tiempos 1, 2, 3, 4, 5 y 6.

y la condición de contorno en torno a una de estas impurezas situada en (x, y) será:

$$\phi(x+1, z; t) = \phi(x-1, z; t) = \phi(x, z+1; t) = \phi(x, z-1; t) = \phi(x, z; t) \quad (9.15)$$

La figura 9.7 muestra la fracción cristalina para un sistema 300×300 con $W = 0.5$, $\tau = 0.1$, $\lambda = 0.6$, para una concentración de impurezas $c = 0.005$, empleando como pasos para la integración $\Delta x = 1$ y $\Delta t = 0.01$. Las tres curvas que aparecen corresponden a los valores de $k_B T_c = 0.01$, 0.023 y 0.05 , que ajustan mejor a los valores del exponente de KJMA $m = 2$, $m = 2.48$ y $m = 3$, respectivamente. El valor del exponente de KJMA varía al cambiar la temperatura, lo que quiere decir que no sólo se produce nucleación en torno a los centros que hemos distribuido con concentración c sino que pueden aparecer nuevos núcleos en otras regiones de la muestra. Esto podría motivar una variante del modelo discreto en la que tuviésemos dos probabilidades de nucleación, una para los *prenúcleos* y otra para el resto, aunque en nuestra opinión, el modelo discreto tal como está describe cuantitativamente bien estos casos intermedios y esa posible modificación sólo afectaría a las escalas de tiempo.

Para apreciar la diferencia entre las tres curvas de la figura 9.7 hemos representado en la figura 9.8 la fracción cristalina frente al tiempo reescalado $(t - \tau_i)/\tau_c$. Como se puede ver, la diferencia entre las tres curvas es apreciable.

Una vez que hemos analizado la influencia de los parámetros, trabajaremos en lo sucesivo con una versión *reescalada* de la ecuación (9.2) mediante la transformación

$$\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}/W, \quad t \rightarrow t/\tau, \quad (9.16)$$

y por tanto,

$$\partial_t \phi = \nabla^2 \phi + \phi(1 - \phi^2) + \lambda g_\phi + \theta, \quad (9.17)$$

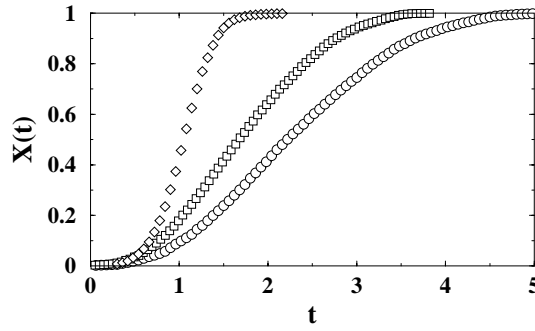


Figura 9.7: Fracción cristalina para un sistema 300×300 , con $W = 0.5$, $\tau = 0.1$, $\lambda = 0.6$, $\Delta x = 1$, $\Delta t = 0.005$ para una concentración de impurezas $c = 0.005$. (\circ) $k_B T_c = 0.01$, exponente de KJMA $m = 2$; (\square) $k_B T_c = 0.023$, $m = 2.48$; y (\diamond) $k_B T_c = 0.05$, $m = 3$.

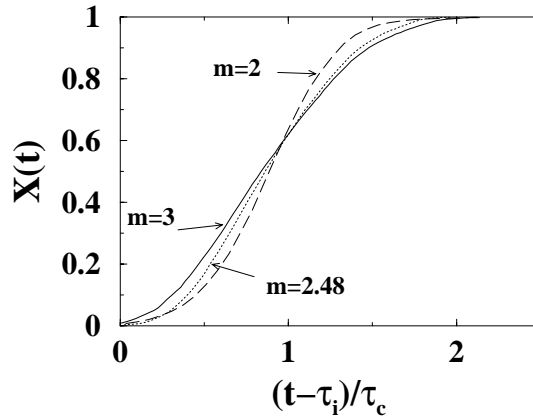


Figura 9.8: Fracción cristalina frente al tiempo escalado. Los valores del exponente de KJMA, m , son los indicados por las flechas.

donde

$$\langle \theta(\mathbf{r}, t) \theta(\mathbf{r}', t') \rangle = D_0 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t'), \quad (9.18)$$

siendo $D_0 = 2k_B T_c / W^2$. De este modo tendremos sólo dos parámetros: la asimetría de los pozos, λ , y la intensidad del ruido, D_0 .

9.4.3 Ruido congelado blanco

Como hemos mostrado, la presencia de impurezas favorece la nucleación en la frontera entre el medio amorfo y la impureza. No obstante, la implementación de la condición de contorno (9.15) es muy costosa computacionalmente y además obliga a suponer que todas las impurezas tienen el mismo tamaño. Una forma alternativa de interpretar las impurezas es considerar que en ciertas regiones la diferencia entre el potencial químico entre ambas fases es menor que en otras (ya que en presencia de las impurezas el radio crítico es menor), por lo que podemos tomar un valor de λ que dependa localmente de cada punto \mathbf{r} . Esta fluctuación en el potencial químico se puede introducir añadiendo a λ una función $\rho(\mathbf{r})$,

que es un ruido gaussiano de media nula. Como primera aproximación podemos suponer que dicho ruido es blanco, es decir:

$$\langle \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}') \rangle = \Lambda \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (9.19)$$

y estudiar su influencia en la nucleación. Los tres paneles de la derecha de la figura 9.9 muestran la estructura a tres tiempos distintos con $\Lambda = 0.3$, y los tres de la izquierda con $\Lambda = 0$. Como puede verse, la influencia del ruido congelado cambia la escala de tiempo. En cambio, la nucleación sigue siendo homogénea, es decir el exponente de KJMA es $m = 3$, como hemos comprobado para diferentes valores de Λ .

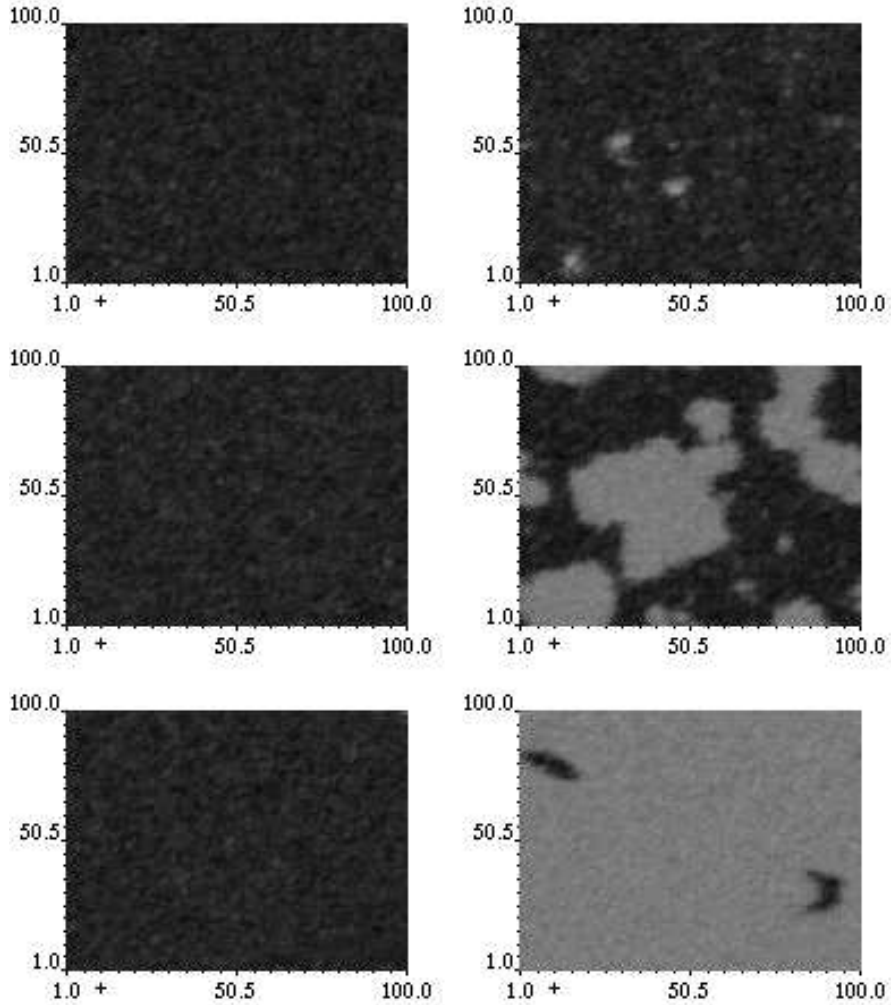


Figura 9.9: Cristalización con ruido congelado con $\lambda = 0.4$ y $D_0 = 0.1$. Los tres paneles de la izquierda tienen $\Lambda = 0$ y los de la derecha $\Lambda = 0.3$ para diferentes tiempos, de arriba a abajo: $t = 20, 50$ y 100 , tomando como paso de integración $\Delta t = 0.05$. Las zonas oscuras corresponden a $\phi \simeq -1$ y las claras a $\phi \simeq 1$.

Veamos en qué medida se reduce el radio crítico gracias a las fluctuaciones de λ . Si reproducimos el cálculo de la sección 9.3 en el límite $W \rightarrow 0$, obtenemos:

$$\Delta \mathcal{G} = 2\pi R \sigma_l - \pi R^2 \Delta \mu / \Omega + \chi(R), \quad (9.20)$$

donde χ viene dado por

$$\chi(R) = \delta g \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \Theta(r - R), \quad (9.21)$$

siendo Θ la función de Heaviside. χ tiene media 0 y correlaciones

$$\langle \chi(R) \chi(R') \rangle = \delta g \Lambda \pi R^2 \delta(R - R'). \quad (9.22)$$

Por abreviar, denotamos $G = \Delta \mathcal{G}$, $G_0 = 2\pi R \sigma_l - \pi R^2 \Delta \mu / \Omega$ y $D(R) = \delta g \Lambda \pi R^2$. Por tanto, para cada R la energía libre es un número aleatorio, cuya distribución es:

$$P(G) = \frac{1}{\sqrt{2\pi D(R)}} e^{-(G-G_0)^2/2D(R)}. \quad (9.23)$$

Según la teoría clásica, el ritmo de nucleación es proporcional al valor mínimo de $e^{-G/k_B T}$, que representa la barrera de activación que se debe sobrepasar. En el caso homogéneo, este mínimo corresponde al máximo de G , lo que nos permite calcular el radio crítico, tal como hemos hecho en el capítulo 6 y en la sección 9.3. En este caso, dado que G es un número aleatorio, el ritmo de nucleación será proporcional al máximo del valor medio de $\exp(-G/k_B T)$, es decir

$$N \sim \langle e^{-G/k_B T} \rangle = \int dG P(G) e^{-G/k_B T} \quad (9.24)$$

En el caso homogéneo, $P(G) = \delta(G - G_0)$ por lo que el mínimo de la barrera coincide con el máximo de G . En el caso heterogéneo,

$$\langle e^{-G/k_B T} \rangle = \exp \left[\frac{D(R)}{2(k_B T)^2} - \frac{G_0}{k_B T} \right], \quad (9.25)$$

así que el radio crítico vendrá dado por:

$$\frac{d}{dR} \left(\frac{D(R)}{2k_B T} - G_0 \right)_{R=r^*} = 0 \Rightarrow r^* = \frac{2\sqrt{2}W}{3\delta g(\lambda + \Lambda/2k_B T)}, \quad (9.26)$$

es decir, el radio crítico disminuye y por tanto el tiempo de incubación es menor y el ritmo de nucleación mayor, como ya vimos en la figura 9.9. Las únicas escalas espaciales del problema son el radio crítico y el tamaño del sistema. Como acabamos de ver, el ruido congelado blanco cambia la primera, por lo que bastaría con reescalar el espacio y el tiempo para reproducir la situación $\Lambda = 0$. Por esta razón el exponente m sigue siendo 3.

9.4.4 Ruido congelado de color

Podemos preguntarnos qué hace que un sistema en el que repartimos impurezas con una cierta concentración dé lugar a un exponente de KJMA menor que 3 y en cambio el ruido gaussiano blanco, que hemos empleado en la sección anterior, no. La respuesta es que en el primer caso hay una escala espacial adicional, $c^{-1/2}$, que no hay en el segundo. Por esta razón, vamos a utilizar ruido de color, por lo que sustituimos la delta de Dirac de la

ecuación (9.19) por una función en la que hay una longitud de correlación. En particular elegimos correlaciones de tipo gaussiano,

$$\langle \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}') \rangle = \Lambda e^{-(\mathbf{r}-\mathbf{r}')^2/2l_c^2}. \quad (9.27)$$

Generalmente, se utiliza el factor $\Lambda/2\pi l_c^2$ en la definición de las correlaciones, pero en este caso multiplicamos la exponencial simplemente por Λ para que la distribución de probabilidad de la energía libre, G , sea la misma que en el caso del ruido blanco (es decir que la amplitud del ruido sea independiente de la longitud de correlación). Lo interesante de utilizar ruido de color es que el exponente de KJMA depende de la longitud de correlación, como mostramos en la figura 9.10.

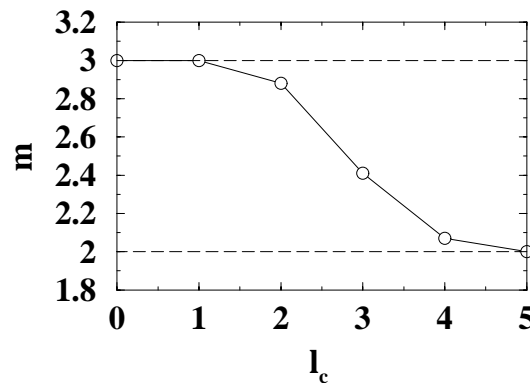


Figura 9.10: Exponente de KJMA para diferentes valores de la longitud de correlación, l_c . Los parámetros son, $\Delta t = 0.01$, $D_0 = 0.01$, y $\lambda = 0.5$ (línea continua). Las líneas discontinuas son una ayuda visual.

En resumen, necesitamos una longitud característica adicional para obtener un exponente de KJMA distinto del valor $m = 3$ de la nucleación homogénea. Como complemento hemos realizado simulaciones similares utilizando ruido dicotómico, es decir que ρ sólo toma dos valores, por ejemplo 0 y $\Delta\lambda$, y distribuimos los sitios con $\rho = \Delta\lambda$ con concentración c . En este caso hemos obtenido también valores del exponente de KJMA entre 2 y 3, debido al hecho de que estamos introduciendo artificialmente la longitud $c^{-1/2}$.

9.5 Rugosidad de la frontera

Hasta ahora hemos comprobado que las ecuaciones (9.1)-(9.3) describen correctamente el comportamiento global del sistema en términos de la ley de KJMA, y de cómo transcurre la transición de fase. Como ya adelantamos en la introducción de este capítulo, una de las razones que nos movieron a desarrollar una aproximación continua era que nos permitiría verificar si la rugosidad de los granos pertenece realmente a la clase de universalidad de KPZ, como habíamos obtenido en la sección 7.3.1.

Para ello, vamos a definir la frontera de grano como la curva de nivel $\phi = 0$. Vamos a suponer que se puede describir la frontera por un función univaluada, $h(x, t)$, de la coordenada x , de tal modo que $\phi(x, h(x, t); t) = 0$, determinando la evolución de un grano inicialmente plano (como ya hicimos en la sección 7.3.1).

9.5.1 Caso homogéneo

Al igual que hicimos para calcular la diferencia de energía libre de Gibbs entre la solución estacionaria y un medio completamente amorfo, supondremos que W tiende a cero o, equivalentemente, que la escala espacial de observación es $\Delta x = W/\epsilon$, donde ϵ es un parámetro pequeño. Asimismo, impondremos la siguiente ligadura entre la escala espacial y la temporal:

$$\frac{\Delta x^2}{\Delta t} = \frac{W^2}{\tau} \Rightarrow \Delta t = \frac{\tau}{\epsilon^2}; \quad (9.28)$$

entonces la ecuación (9.2), en las nuevas escalas, se escribe

$$\epsilon^2 \partial_T \phi = \epsilon^2 \nabla^2 \phi + \phi(1 - \phi^2) + \tilde{\lambda} \epsilon g_\phi + \theta(X, Z; T), \quad (9.29)$$

donde $X = x/\Delta x$, $Z = z/\Delta x$ (y por tanto $H = h/\Delta x$), $T = t/\Delta t$, $\tilde{\lambda} = \lambda/\epsilon$, y el laplaciano está definido para la nueva escala, es decir, $\nabla^2 = \partial_X^2 + \partial_Z^2$. La ecuación (9.29) es singular ya que ϵ^2 multiplica a la derivada de mayor orden. El problema es una versión simplificada del tratado en el apéndice C, por lo que el desarrollo matemático es válido para este problema².

En este caso la condición de solubilidad (ver apéndice C) en las coordenadas originales es simplemente:

$$v_n = \frac{v + \partial_t h}{[1 + (\partial_x h)]^{1/2}} = -\frac{W^2}{\tau} \kappa + \frac{3W\lambda\delta g}{2\sqrt{2}\tau} + \eta, \quad (9.30)$$

donde v_n es la velocidad en la dirección normal a la frontera,

$$\kappa = -\frac{\partial_x^2 h}{[1 + (\partial_x h)]^{3/2}} \quad (9.31)$$

es la curvatura en las coordenadas originales y

$$\eta = \frac{3W}{2\sqrt{2}\tau} \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi_2 (\partial_{\xi_2} \phi_0) \theta, \quad (9.32)$$

el término de ruido, con media 0 y correlación

$$\langle \eta(x, t) \eta(x', t') \rangle = \frac{3k_B T_c W}{\sqrt{2}\tau [1 + (\partial_x h)^2]^{1/2}} \delta(x - x') \delta(t - t'). \quad (9.33)$$

Como se puede ver, la elección de la función g solo cambia la cantidad δg , por lo que el cálculo es válido para una familia entera de funciones g que sean impares en ϕ (para romper la simetría del doble pozo) y que sean continuas y acotadas en el intervalo $[-1, 1]$. Si despreciamos el ruido y consideramos la evolución de un grano circular con un radio inicial r_0 , la ecuación (9.30) será simplemente

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{W^2}{\tau} \frac{1}{r} + \frac{3W\lambda\delta g}{2\sqrt{2}\tau} = V_g \left(1 - \frac{r^*}{r} \right), \quad (9.34)$$

²La diferencia es que en este caso no hay un campo físico, que evolucione en el tiempo, o dicho de otra manera, la variable σ definida en el apéndice es una constante.

donde

$$V_g = \frac{3W\lambda\delta g}{2\sqrt{2}\tau} \quad (9.35)$$

es la velocidad asintótica del grano, y r^* el radio crítico dado por la ecuación (9.11), calculado a partir de la diferencia de energía libre entre las fases. Como el tiempo característico de cristalización τ_c está relacionado con la velocidad de crecimiento y con el ritmo de nucleación por la ecuación (6.20), calculando τ_c (a partir de las simulaciones) y V_g por la ecuación (9.35) podemos estimar el ritmo de nucleación. En vista de la ecuación (9.34) es evidente que si $r < r^*$ (respectivamente $r > r^*$), el grano tenderá a disminuir (aumentar) su radio. La ecuación (9.34) se puede integrar, con lo que podemos relacionar el radio del grano en el instante t con el tamaño crítico y el radio inicial mediante la ecuación

$$t = \frac{1}{V_g} \left[r(t) - r_0 + r^* \log \left(\frac{r(t) - r^*}{r_0 - r^*} \right) \right]. \quad (9.36)$$

Cuando el radio crítico es muy pequeño, el grano crece linealmente con el tiempo, $r(t) \simeq r_0 + V_g t$. En general, si $r_0 > r^*$, el crecimiento del grano será lineal asintóticamente. Podemos reescribir la ecuación (9.36) de la forma:

$$t = \frac{r^*}{V_g} \left[\tilde{r}(t) - \tilde{r}_0 + \log \left(\frac{\tilde{r}(t) - 1}{\tilde{r}_0 - 1} \right) \right] \quad (9.37)$$

donde $\tilde{r} = r/r^*$ es el radio adimensionalizado por el radio crítico. Esta expresión nos da el orden de magnitud del tiempo de incubación, $\tau_i \sim r^*/V_g \sim \tau\lambda^{-2}$, que podemos entender como el tiempo necesario para que se forme un núcleo crítico. Para verificar esta dependencia hemos calculado el tiempo de incubación para diferentes valores de τ [figura 9.11a] y λ [figura 9.11b] manteniendo el resto de los parámetros constantes. El tiempo de incubación es, de este modo, una propiedad intrínseca del modelo asociada a los parámetros del mismo.

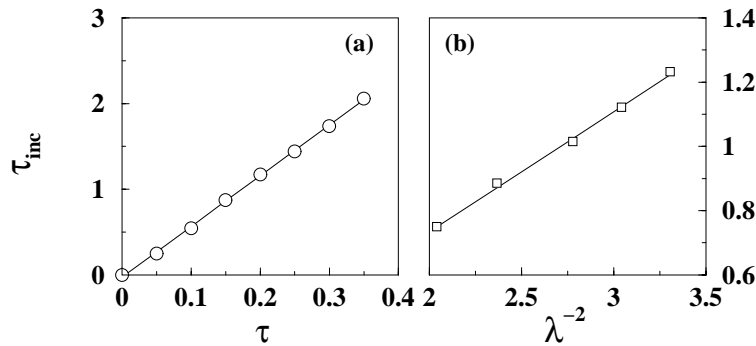


Figura 9.11: Dependencia del tiempo de incubación, τ_i , de (a) τ , con $\lambda = 0.6$, y (b) λ , con $\tau = 0.2$. El resto de los parámetros son: $W = 1$, $k_B T_c = 0.1$, $\Delta x = 1$, y $\Delta t = 0.01$. Las líneas rectas representan un ajuste lineal por mínimos cuadrados.

Grossman *et al.*, analizaron el caso general en el que el ruido juega un papel importante, a partir de un frente plano. Como se puede ver, si desarrollamos la ecuación (9.30) en el

límite de pendientes pequeñas $(\partial_x h)^2 \ll 1$, dicha ecuación se puede expresar como la ecuación de KPZ, (1.25) con:

$$\nu = \frac{W^2}{\tau}, \quad (9.38)$$

$$\lambda_0 = F = \frac{3W\lambda\delta g}{2\sqrt{2}\tau}, \quad (9.39)$$

$$D = \frac{3k_B T_c W}{\sqrt{2}\tau}, \quad (9.40)$$

donde D es la intensidad del ruido que aparece en la ecuación (1.5).

No obstante, a pesar de que esta identificación entre el modelo (9.2) y KPZ ya se conocía, en la práctica no se ha determinado el orden de magnitud de los parámetros de dicha ecuación, ni la conexión de éstos con las variables físicas involucradas en el experimento. En nuestro caso, trataremos de hacerlo para el caso del crecimiento de granos aislados en Si puro. Por ejemplo, si multiplicamos el valor del radio crítico (que se puede determinar experimentalmente) dado por la ecuación (9.11) por la velocidad de crecimiento V_g [ecuación (9.35)], podemos estimar el coeficiente ν de la ecuación KPZ como

$$r^* V_g = \frac{2\sqrt{2}W}{3\lambda\delta g} \frac{3W\lambda\delta g}{2\sqrt{2}\tau} = \frac{W^2}{\tau} = \nu. \quad (9.41)$$

Por otra parte, el coeficiente λ_0 de KPZ es directamente la velocidad de crecimiento V_g . Ya hemos mostrado que esta velocidad sólo se alcanza asintóticamente [82] en el caso de granos circulares; no obstante, teniendo en cuenta que el radio de los granos en los que nos vamos a concentrar es del orden de $10^{-7} - 10^{-6}$ m, y que el radio crítico es del orden de 10^{-9} m, ese valor se alcanza a tiempos muy cortos comparados con el tiempo de observación.

Por otro lado, para la ecuación de KPZ se ha determinado teóricamente que la anchura global (antes de la saturación) obedece la ley:

$$w_L^2(t) \simeq 0.4 \left[\left(\frac{D}{2\nu} \right)^2 \lambda_0 t \right]^{2/3}, \quad (9.42)$$

con lo que podemos estimar la rugosidad de los granos. Para un grano circular, podemos suponer que $R \simeq \lambda_0 t$, donde R es el radio del grano que estamos observando. Veamos un ejemplo.

La figura 9.12 muestra una micrografía de Si puro cristalizando a 608° C. El radio medio es aproximadamente $R = 0.25 \mu\text{m}$, y la velocidad de crecimiento a esa temperatura es aproximadamente $V_g \simeq 3 \times 10^{-12} \text{ ms}^{-1}$, por lo que teniendo en cuenta que, para el Si, $r^* \simeq 10^{-9}$ m, tendremos $\nu \simeq 2.5 \times 10^{-21} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Ahora vamos a estimar el cociente $D/2\nu$:

$$\frac{D}{2\nu} = \frac{3k_B T_c}{2\sqrt{2}W}. \quad (9.43)$$

Para estimar W , vamos a suponer que el tiempo de relajación τ es del orden del tiempo preciso para que un átomo en fase amorfa pase a fase cristalina, es decir [85],

$$\tau \simeq \frac{\hbar}{k_B T_c} e^{E_d/k_B T_c}, \quad (9.44)$$

donde \hbar es la constante de Planck y $E_d \simeq 2$ eV, la energía de activación característica de la difusión. Entonces $W = (\nu\tau)^{1/2} \simeq 2.5 \times 10^{-12}$. De modo que la anchura característica del grano será:

$$w_L(t) \simeq 0.012 \mu\text{m}, \quad (9.45)$$

que es unas veinte veces menor que el radio. Dado que la distancia entre el máximo y el mínimo es aproximadamente el doble de la anchura $w_L(t)$, esta separación *máximo-mínimo* será unas diez veces menor que el radio del grano, lo cual es compatible con la figura 9.12.



Figura 9.12: Micrografía de microscopio electrónico de transmisión de un cristal en una película delgada de Si, calentada a 608° C durante 17 horas. Tomado de la referencia [117].

Por último, queremos insistir en que, para sistemas finitos, la ecuación de KPZ puede generar intercaras rugosas con los exponentes de la clase de universalidad de EW para tiempos menores que un cierto tiempo de transición

$$t_{\text{EW} \rightarrow \text{KPZ}} \simeq \frac{252\nu^5}{\lambda^4 D^2}. \quad (9.46)$$

Para los órdenes de magnitud que estamos manejando, este tiempo es del orden de 8 minutos, que es mucho menor que el tiempo característico de cristalización, que es 27.5 horas, por lo que los exponentes esperados son los de KPZ, y la ecuación (9.42) es aplicable.

9.5.2 Caso heterogéneo

Si permitimos que λ fluctúe en torno al valor medio, es decir, $\lambda \rightarrow \lambda + \rho(\mathbf{r})$, donde ρ es un ruido congelado de color con correlaciones dadas por la ecuación (9.27), además del ruido térmico (9.32), tendremos una contribución de ruido congelado (que en este caso será una función de x y h). Hay una gran cantidad de trabajo hecho relativo a KPZ con ruido congelado, y remitimos al lector interesado a las referencias [6, 97].

9.6 Anchura del frente

Una de las hipótesis que hemos realizado para introducir la heterogeneidad es que sólo afecta a la diferencia de potencial químico entre las fases (es decir a λ). No obstante, cabe preguntarse si la tensión superficial (o en este caso W) también depende, y en qué medida, del desorden. Por tanto, vamos a estudiar la evolución de un frente plano (en ausencia de ruido) cuando se encuentra con una impureza circular.

En la figura 9.13 mostramos como el grano *moja* la impureza y se adelanta respecto al frente localmente. Lo contrario sucede cuando el frente ha sobrepasado el grano. En este caso el frente se *adhiera* y se retrasa. Esto se debe a la variación de energía libre asociada a la curvatura del frente al tropezar con la impureza. Una vez que el grano ha superado el obstáculo, los salientes se frenan y las hendiduras se aceleran hasta que el frente vuelve a ser plano. Esto se entiende fácilmente analizando la ecuación (9.30). La curvatura es positiva para los salientes luego la velocidad será menor que la velocidad media V_g . Por contra, para una hendidura, la curvatura será negativa, y la velocidad será mayor que la media hasta que, en ambos casos, la curvatura sea cero, con lo que todo el frente será plano. Por simplicidad, y para concentrarnos en el frente, hemos considerado que no hay ruido, luego $k_B T_c = 0$.

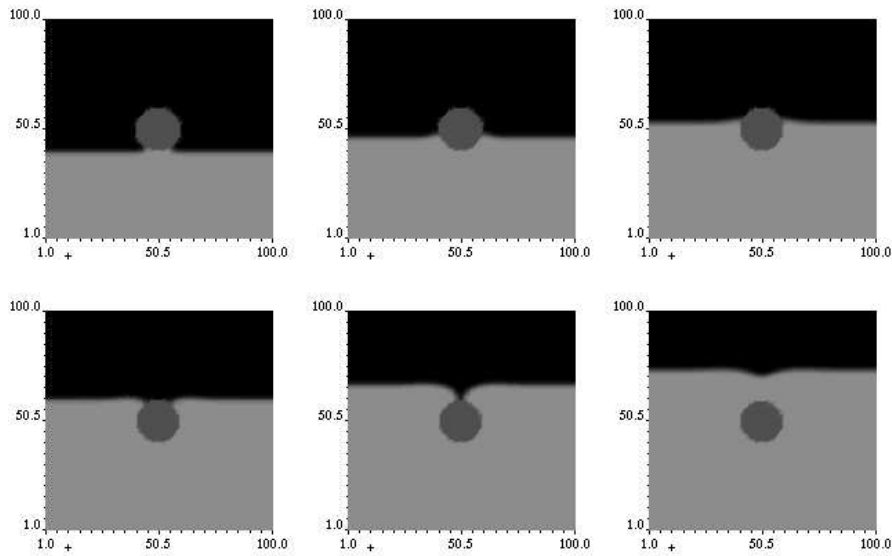


Figura 9.13: Efecto de una impureza circular de radio 10 sobre el avance de un frente plano en un sistema 100×100 , con $\lambda = 0.5$ y $k_B T_c = 0$, tomando como paso de integración $\Delta t = 0.005$. De izquierda a derecha, de arriba abajo, correspondientes a los tiempos 10, 20, 30, 40, 50 y 60.

Respecto a la anchura del frente, como se puede ver en la figura 9.14, dicha anchura no cambia para diferentes valores del radio de la impureza, por lo que si consideramos que el origen de la heterogeneidad está asociada a impurezas, la suposición W constante es buena. No obstante, si dicha heterogeneidad está asociada a otros factores (como puede ser la rugosidad del sustrato sobre el que cristaliza la película) habría que considerar la posibilidad $W = W(\mathbf{r})$.

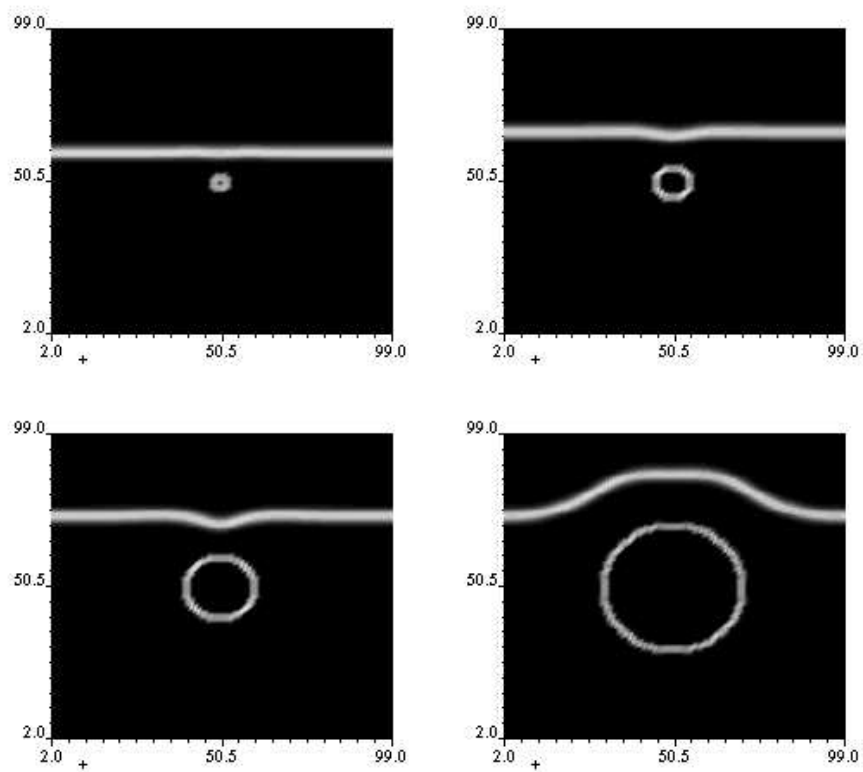


Figura 9.14: Norma del vector $\nabla\phi$ para un sistema 100×100 . De izquierda a derecha, de arriba abajo, radios de la impureza: 2, 5, 10 y 20. Como se puede apreciar la anchura del frente (banda horizontal) no depende del tamaño de la impureza.

Parte III

Conclusiones y apéndices

Capítulo 10

Conclusiones

En este capítulo recogemos las conclusiones más importantes de la memoria, y apuntamos algunas de las líneas de trabajo que han quedado abiertas. Dado que las dos partes de la memoria son independientes, resumiremos las conclusiones de cada una por separado.

10.1 Crecimiento limitado por difusión

10.1.1 Conclusiones

A lo largo de la memoria ha quedado patente que el crecimiento limitado por difusión es un problema complicado, por el sutil acoplamiento entre mecanismos de transporte. Esta clase de problemas se suelen modelar, o con ecuaciones diferenciales (que podríamos llamar el enfoque clásico de la física), o con modelos computacionales. Este último enfoque tiene algunos detractores porque en ocasiones es difícil relacionar los parámetros de los modelos con los parámetros físicos. Nuestra primera conclusión es que MBDLA con DS es un modelo computacional que incorpora de manera natural los mecanismos básicos presentes en ECD. Por construcción reproduce la difusión en la disolución, pero además la corriente eléctrica aplicada es proporcional al parámetro p , lo que permite un estudio cuantitativo de la influencia de la corriente. MBDLA fue introducido en la referencia [141] con bastante éxito para explicar la influencia de la corriente aplicada en la composición de una aleación de CoP, y en este trabajo hemos proporcionado una gran cantidad de evidencias que demuestran que MBDLA reproduce las morfologías de los depósitos obtenidas en una gran cantidad de experimentos realizados por diferentes grupos, y bajo condiciones diferentes. No sólo eso, sino que permite redefinir el tiempo de simulación para que sea equivalente al tiempo físico. Esta propiedad confirma el hecho de que los modelos computacionales pueden reproducir resultados comparables con sistemas físicos, y no sólo comportamientos

asintóticos o exponentes críticos. Además, MBDLA es el primer modelo de crecimiento que proporciona información cuantitativa acerca de la evolución de la concentración de partículas que difunden en la disolución. En particular, permite definir una longitud de difusión cuyo orden de magnitud es físicamente realista comparado con una longitud característica del agregado (la anchura de las ramas). Asimismo, hemos comprobado la relevancia de utilizar una concentración finita de partículas, ya que la anchura de las ramas también depende de ésta.

En cuanto al escalado de la intercara formada por el frente activo del agregado, cabe destacar dos importantes resultados. El primero es que MBDLA es el primer modelo en el que no hay ruido congelado (ni desorden espacial) en el que aparece el escalado anómalo intrínseco. En segundo lugar, predice que para altas corrientes las intercaras son asintóticamente rugosas y los exponentes que las caracterizan pertenecen a la clase de universalidad de KPZ. Aún más importante es el hecho de que después de obtener este resultado, el grupo experimental de Schilardi *et al.* [143] han encontrado dicho comportamiento asintótico. Por otra parte, hemos mostrado que en un modelo no local, como MBDLA, la única manera de implementar la difusión superficial de manera realista es mediante una regla de difusión colectiva, de tal modo que el acoplamiento entre la escala de tiempo asociada al flujo de partículas, y la escala asociada a la difusión superficial determinan el aspecto resultante del agregado.

La única limitación del modelo es que el realismo de las reglas del modelo juega en detrimento de su eficiencia computacional; por esta razón el tamaño de los sistemas que hemos empleado no excede los 512 de dimensión lateral y los 500 de altura, lo cual hace que MBDLA con DS no sea una herramienta eficiente de predicción y análisis.

Precisamente es la limitación de los tamaños (y tiempos de simulación) la razón por la que no podemos analizar el comportamiento asintótico ni determinar, de manera exacta (y no numérica), la evolución de la superficie del agregado y sus propiedades estructurales (anchura de las ramas, rugosidad, ...). Por esta razón, en los capítulos 4 y 5 introducimos un modelo continuo de crecimiento limitado por difusión. Queremos resaltar dos aspectos cruciales de dicho modelo continuo: el primero es que por primera vez se puede reducir un conjunto de ecuaciones para la concentración de cationes, aniones y campo eléctrico, a un problema de difusión con una condición de contorno adecuada. En segundo lugar, dicho sistema reducido es equivalente al sistema de ecuaciones del otro sistema paradigmático de crecimiento limitado por difusión, CVD.

A partir del sistema de ecuaciones unificado (4.41)-(4.44), se puede obtener a orden lineal el comportamiento (en espacio de Fourier) de las diferentes escalas espaciales involucradas, y determinar cuáles de estas escalas se amplifican y cuales se atenúan. Con este análisis lineal hemos sido capaces de determinar el orden de magnitud de la anchura característica de las ramas resultantes en los experimentos de Lèger *et al.* [90, 91] y reproducir la relación de dispersión de los experimentos de Kahanda *et al.* [68], Pastor *et al.* [20, 126] y de Bruyn [17]. A pesar de que el sistema original es muy complicado (por el acoplamiento no lineal en la superficie, entre la concentración y la altura que caracteriza dicha superficie), se puede obtener una ecuación de evolución no lineal estocástica (en espacio de Fourier) en las proximidades de la inestabilidad (es decir cuando $k^* \ll 1$). Esta ecuación predice tres regímenes: a tiempos cortos, la superficie es estable y superrugosa (ya que $\alpha > 1$). Este régimen superrugoso precede a la formación de estructuras inestables que crecen exponencialmente con una cierta longitud característica. La inestabilidad puede

ser de tipo KS o MS. El parámetro que determinar una o la otra es k_D , que está estrechamente relacionado con la probabilidad de pegado. En el primer caso, la inestabilidad desaparece dejando paso a un régimen rugoso caracterizado por los exponentes de KPZ. En el segundo, la no linealidad presente es incapaz de estabilizar la superficie. La razón es que cuando la probabilidad de pegado es grande, y el parámetro k_D es mucho mayor que la velocidad de crecimiento, las partículas se pegan al primer sitio que encuentran sobre la superficie del agregado. De este modo, el tiempo que transcurre entre el pegado de dos partículas consecutivas es mucho menor que cualquier otra escala de tiempo asociada a los mecanismos de relajación, como la tensión superficial o la difusión superficial. Por otra parte, aun en el caso en el que KPZ es el régimen dominante a tiempos largos y escalas grandes, el tiempo de aparición de dicho régimen puede llegar a ser mucho mayor que el tiempo característico del experimento, y por esta razón se ha observado raras veces.

Por otra parte, el modelo explica el comportamiento de escala de MBDLA y de algunos experimentos como los de Pastor y Rubio [126] y los de Schilardi *et al.* [143], en el contexto de ECD, y los recientes resultados de Ojeda *et al.* [120] en el contexto de CVD.

Por último, para la integración numérica de la mencionada ecuación de evolución, hemos utilizado un método pseudoespectral, puesto que en el caso de pegado infinito, la ecuación sólo está definida de manera sencilla en espacio de Fourier. Independientemente de esta motivación, creemos que puede ser una herramienta interesante para otros problemas de la Física Estadística, y en general para cualquier tipo de problema no lineal.

10.1.2 Trabajo futuro

Aunque consideramos que el trabajo de los capítulos 4 y 5 es bastante satisfactorio, no obstante, en todo momento estamos haciendo dos suposiciones acerca de la superficie: que se puede describir por una curva univaluada (es decir la altura es una función de la posición) y que las pendientes de dicha superficie son pequeñas. Para integrar el modelo completo descrito por las ecuaciones (4.41)-(4.44) se puede utilizar una técnica indirecta llamada *phase field*, que describimos teóricamente en el apéndice C. A partir de dicho modelo pretendemos calcular la relación de dispersión *no lineal* de la superficie así como reproducir las complejas morfologías obtenidas en los experimentos y con MBDLA.

Otro punto interesante es el de generalizar el método descrito en el capítulo 4 al caso en el que la separación entre la superficie y la parte superior del sistema sea finita. Algunas estimaciones previas nos llevan a pensar que esta modificación va a introducir un término estabilizante lineal en la altura como el introducido fenomenológicamente por Van den Breckel y Jansen [157] en CVD y por Pastor *et al.* [20, 127] en ECD. Dicho término estabilizante aparece en el contexto de la solidificación direccional en la que un líquido subenfriado está sometido a un gradiente térmico a lo largo del sistema. Cualitativamente este gradiente puede ser equivalente al gradiente de concentración en un sistema en el que la longitud de difusión fuese mayor que su altura.

Por otra parte, hemos supuesto desde el principio que la concentración de iones es diluida. Si no fuese así las difusividades aniónica y catiónica dependerían de la concentración como se comprobado en unos experimentos realizados por Lèger *et al.* [89]. Esta modificación podría explicar el anómalo aspecto de los agregados obtenidos por Trigueros *et al.* [154] para valores grandes de la concentración. Otro ingrediente crucial puede ser la anisotropía asociada a la formación de un agregado cristalino, y que podría ser la

responsable del crecimiento tipo *sidebranching*.

Por último, creemos que la generalización al caso de sustratos bidimensionales debe ser sencilla, y puede aportar información práctica para los experimentales dedicados a CVD y a crecimiento bidimensional de electrodepósitos, particularizando por ejemplo al caso de crecimiento de multicapas metálicas.

10.2 Cristalización de películas delgadas

10.2.1 Conclusiones

La razón por la que nos interesamos en el problema de la cristalización fue el de entender los experimentos de cristalización de SiGe realizados por Olivares *et al.* [121, 122, 123]. A partir de sus experimentos descubrimos que sus resultados, en lo relativo al exponente de KJMA, no eran únicos sino que en otros trabajos también se había encontrado un comportamiento anómalo en dicho exponente. Para explicar tales anomalías hemos introducido un modelo discreto que arroja algo de luz al respecto. La idea fundamental subyacente a tal anomalía está en el hecho de que la nucleación no es perfectamente homogénea en toda la muestra sino que se ve favorecida en cierto número de sitios (distribuidos aleatoriamente). El modelo no sólo explica la anomalía sino que establece una estrecha relación entre el exponente de KJMA, que es una propiedad cinética, y las distribuciones de tamaño de grano y número medio de vecinos, que son propiedades estructurales (y estáticas, puesto que se determinan una vez que el proceso de cristalización ha finalizado). Esta generalización de los casos $m = 2$ y $m = 3$ y la conexión a las distribuciones de tamaños de grano es completamente original y novedosa. El hecho de que sea capaz de reproducir los resultados experimentales indica que el modelo captura los ingredientes físicos más relevantes del sistema. Otra de las ventajas principales del modelo es que, una vez que hemos establecido esa conexión, es una potente herramienta (por su velocidad) de análisis, como en el caso del capítulo 8, y de predicción, por ejemplo para estudiar qué ocurre si la distribución de centros de nucleación no es aleatoria, trabajo que posponemos para más adelante.

Como ya hicimos en el caso de MBDLA, resulta interesante buscar un modelo continuo que permita complementar el modelo discreto. En este caso, el mejor candidato (puesto que la cristalización es una transición de primer orden) es el modelo de Ginzburg Landau. Este modelo reproduce la ley de KJMA, y permite estudiar el efecto de las impurezas en la nucleación. Aún más, confirma que las hipótesis de partida del modelo discreto son esencialmente correctas. Un resultado importante, desde el punto de vista fundamental es que el ruido blanco no es capaz por sí mismo de cambiar las condiciones de nucleación, sino que es preciso introducir una longitud característica en el sistema, por ejemplo, empleando ruido de color o dicotómico.

Para finalizar, analizando la evolución de la *frontera difusa* entre las fases amorfas y cristalina hemos podido estimar el orden de magnitud de la rugosidad de un grano cristalino creciendo en un medio amorfo. Esa rugosidad pertenece a la clase de universalidad de KPZ, lo que podría ser importante para las propiedades de transporte eléctrico del policristal en las fronteras de grano.

10.2.2 Trabajo futuro

El modelo discreto es versátil en su forma actual, pero se puede aplicar a otras situaciones modificando ligeramente sus reglas de evolución o sus parámetros. Veamos unos ejemplos:

- Se puede hacer un segundo recocido a temperaturas altas en el que las fronteras pueden moverse. Generalmente ese movimiento se produce de tal manera que los granos con mayor número de vecinos crecen y los de menor número de vecinos decrecen, dando lugar a lo que se conoce como crecimiento anormal de granos, configuración en la que unos pocos granos ocupan casi la totalidad de la muestra.
- Bajo ciertas condiciones, puede que los granos no sean circulares sino dendríticos [117], por lo que se podría modificar g de tal manera que fuese mayor en alguna o algunas direcciones preferentes. Por ejemplo, si el grano tiene simetría octogonal, podríamos tomar:

$$g(\theta) = g_0[1 + \delta \cos(8\theta)],$$

donde δ es la desviación respecto al caso isótropo.

- Recientemente, Liu [96] han demostrado que en presencia de una partícula extraña circular la energía libre crítica cambia según

$$\Delta G_0^* \rightarrow \Delta G_R^* = \Delta G_0^* f(\theta, R), \quad (10.1)$$

donde ΔG_0^* es la energía libre en ausencia de impurezas (o si se quiere, cuando $R \rightarrow 0$), y $f(\theta, R)$ es una función relacionada con el ángulo de contacto entre la fase cristalina y la impureza. La función $f(\theta, R)$ es siempre menor que la unidad, por lo que el ritmo de nucleación es mayor en la superficie de la impureza que en el resto del material. Así, en términos del modelo, podríamos definir una probabilidad de nucleación para los puntos sobre dicha superficie y otra para el resto.

- Por último, podríamos modificar el modelo para que variase la temperatura dinámicamente y estudiar la cristalización no isotérmica.

Queremos también apuntar otra línea de trabajo novedosa, como es la de estudiar la conductividad (alterna o continua) de un policristal obtenido bajo diferentes condiciones de nucleación. En la referencia [43] se ha tratado un problema simplificado, aunque las ideas allí expuestas pueden indicar la línea a seguir.

En cuanto al modelo continuo, el mayor problema que aún queda por resolver es el de obtener una expresión analítica que permita calcular ritmos de nucleación experimentales a partir de primeros principios. Aunque la teoría de Langer indica el camino, en la práctica hay una serie de parámetros que son fenomenológicos y que no se pueden calcular explícitamente a partir de las ecuaciones. En particular sería interesante generalizar los trabajos teóricos sobre nucleación en la ecuación de sine-Gordon realizados por Büttiker *et al.* [22] en una dimensión al problema de Ginzburg-Landau en cualquier dimensión. Recientemente ha aparecido un trabajo de Bravina y Zabrodin [14] bastante prometedor al respecto.

Apéndice A

Referencias básicas

Buena parte de los resultados recogidos en esta memoria se pueden encontrar en las siguientes referencias:

- M. Castro, R. Cuerno, A. Sánchez, y F. Domínguez-Adame, *Phys. Rev. E* **57**, R2491 (1998).
- M. Castro, F. Domínguez-Adame, A. Sánchez, y T. Rodríguez, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2205 (1999).
- M. Castro, A. Sánchez, y F. Domínguez-Adame, *Phys. Rev. B* **61**, 6579 (2000).
- M. Castro, R. Cuerno, A. Sánchez, y F. Domínguez-Adame, *Phys. Rev. E* **62**, 161 (2000).

Además de estos artículos, tenemos cuatro más en fase de preparación:

- M. Castro, y R. Cuerno, para *Phys. Rev. Lett.* Este trabajo recogerá los resultados más destacados del capítulo 5.
- M. Castro, y R. Cuerno, para *Phys. Rev. E*. Este trabajo recogerá los detalles matemáticos del capítulo 4 y algunos resultados recogidos en el capítulo 5.
- M. Castro, J. Olivares, J. Sangrador, A. Rodríguez, y T. Rodríguez, para *Appl. Phys. Lett.* Este artículo es prácticamente idéntico al capítulo 8.
- M. Castro, F. Domínguez-Adame, y A. Sánchez, para *Phys. Rev. E*. Este trabajo recoge los principales resultados del capítulo 9.

Asimismo, durante mi tesis doctoral he realizado otros trabajos no recogidos en la presente memoria que se pueden encontrar en

- M. Castro, y F. Domínguez-Adame, *Phys. Lett. A* **225**, 321 (1997).

Apéndice B

Regla B de difusión superficial

En el capítulo 3 empleamos el concepto de caminante aleatorio mortal para simular la regla B de difusión superficial. En este apéndice determinamos la longitud de difusión asociada a esta regla.

En la regla B, la difusión superficial comienza cuando una partícula ha llegado por primera vez al agregado y se ha pegado a él (con probabilidad s). La partícula salta con idéntica probabilidad a derecha o izquierda a uno de sus dos vecinos próximos sobre el agregado hasta que incrementa su número de coordinación. La partícula tiene una probabilidad adicional λ de quedar permanentemente pegada. Esta clase de partícula se suele denominar *caminante aleatorio mortal* [59]. El camino aleatorio se realiza entre dos bordes absorbentes (que corresponden a los sitios más cercanos a la posición de pegado con coordinación mayor que uno). Uno podría tratar de determinar *a priori* el número total N de saltos que debe realizar la partícula en cada realización, a partir de la probabilidad de que la partícula hiciese N saltos en una línea recta si evita pegarse $N - 1$ veces y *muere* en el N -ésimo salto. Es fácil calcular que dicha probabilidad viene dada por:

$$P_N(\lambda) = \lambda(1 - \lambda)^{N-1}. \quad (\text{B.1})$$

Sin embargo, los bordes absorbentes eliminan la posibilidad de simplificar el cálculo de esta manera. Aún así, podemos calcular aproximadamente la media y la varianza del número máximo de saltos a partir de dicha ecuación, dados por:

$$\bar{N} = \frac{1}{\lambda}, \quad (\text{B.2})$$

$$\sigma_N = \frac{\sqrt{1 - \lambda}}{\lambda}. \quad (\text{B.3})$$

Para una superficie plana, la posición media de la partícula sería 0, pero su varianza será:

$$\sigma_N = \bar{N}^{1/2}/2 = 1/(2\lambda^{1/2}), \quad (\text{B.4})$$

lo que proporciona una longitud característica de difusión $l_D = 1/(2\lambda^{1/2})$.

Apéndice C

Un modelo phase field aplicado a ECD y CVD.

En este apéndice definimos un modelo tipo phase-field como herramienta para integrar problemas de frontera libre en los que dicha frontera no se puede representar por una curva univaluada.

C.1 Introducción

La mayor limitación del modelo presentado en los capítulos 4 y 5 es la suposición de que podemos describir la frontera por una función univaluada, $\zeta(x, t)$, por lo que no podemos estudiar la evolución de estructuras ramificadas o columnares (que son las que en la práctica aparecen en los experimentos). En general, se pueden integrar numéricamente las ecuaciones (4.41)-(4.44) con una técnica llamada *elementos de contorno* [95], que en la práctica es bastante difícil de implementar. Para estudiar este tipo de sistemas, se ha propuesto recientemente un enfoque alternativo, que consiste en definir un parámetro de orden que diferencia entre dos fases diferentes [45, 73, 79, 167]. Este parámetro de orden obedece su propia ecuación de evolución que está acoplada con la dinámica del campo físico. Por esta razón, será preciso poder relacionar los coeficientes de esta ecuación con los parámetros físicos. Este parámetro de orden recibe el nombre de *phase-field*.

C.2 Ecuaciones de evolución (sin ruido)

Consideremos primero el caso determinista. Definimos el *phase-field*, ϕ , de tal manera que tomará el valor 1 en el agregado y el valor -1 en vapor. Supondremos que la curva de nivel $\phi = 0$ representa la superficie del agregado. Por simplicidad, vamos a suponer que la

difusión superficial es irrelevante. Al igual que en el capítulo 9 consideraremos que dicho parámetro de orden obedece una ecuación del tipo:

$$\tau \partial_t \phi = -\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \phi}. \quad (\text{C.1})$$

donde \mathcal{F} es un funcional de la forma

$$\mathcal{F} = \int d^3r \left(\frac{W^2}{2} |\nabla \phi|^2 + f(\phi) - \lambda g(\phi) \sigma \right), \quad (\text{C.2})$$

siendo W y λ son constantes; $\sigma = (c - c_{eq}^0)/c_a$ representa la desviación de la concentración respecto al valor c_{eq}^0 ; $f(\phi) = \phi^4/4 - \phi^2/2$, y g es una función impar que precisaremos en la próxima sección.

La función $f(\phi)$ tiene la forma de doble pozo simétrico, con mínimos en ± 1 , y $g(\phi)$ determina la desviación respecto a la situación simétrica. Nótese que como en la ecuación (C.2) esta función multiplica a σ , cuanto mayor sea la desviación respecto al valor c_{eq}^0 , mayor será la diferencia entre los dos mínimos. En otras palabras, uno de los mínimos será más probable en las regiones en las que el gradiente de concentración sea mayor. Por esta razón, la curva de nivel $\phi = 0$ que separa ambos mínimos se moverá, simulando de este modo el crecimiento de la superficie. En equilibrio, $\sigma = 0$, por lo que el *phase-field*, ϕ_0 vendrá dado por la solución de la ecuación de Euler-Lagrange asociada al funcional \mathcal{F} , es decir:

$$\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \phi} = W^2 \nabla^2 \phi + \phi(1 - \phi^2) = 0, \quad (\text{C.3})$$

que tiene una solución de tipo *kink* que es

$$\phi_0 = -\tanh\left(\frac{z}{\sqrt{2}W}\right), \quad (\text{C.4})$$

donde hemos impuesto la condición de contorno:

$$\lim_{z \rightarrow \pm\infty} \phi_0 = \mp 1, \quad (\text{C.5})$$

que representamos en la figura 9.1. Nótese como la anchura característica del *kink* es $2W$, por lo que este tipo de problemas se suele denominar *de intercara difusa*, por analogía con los problemas de frontera libre que reciben el nombre de intercara abrupta.

Respecto al campo físico, σ , generalizamos la ecuación de difusión para tener en cuenta el acoplamiento con el *phase-field*:

$$\partial_t \sigma = D \nabla^2 \sigma - \frac{L}{2} \partial_t p(\phi), \quad (\text{C.6})$$

donde $L^{-1} = \Omega c_a$ y $p(\phi)$ es una función impar de ϕ que más abajo especificaremos. Por construcción, el agregado viene representado por las regiones donde $\phi = +1$, y el vapor por la región $\phi = -1$. En esta región $\partial_t \phi = 0$, por lo que la ecuación (C.6) se reduce a la ecuación del problema original. Esta ecuación junto con

$$\tau \partial_t \phi = W^2 \nabla^2 \phi + \phi(1 - \phi^2) + \lambda g_\phi \sigma, \quad (\text{C.7})$$

donde g_ϕ es la derivada parcial de $g(\phi)$ respecto a ϕ , es la versión *phase-field* del problema de frontera libre propuesto en los capítulos 4 y 5. Para ver que en efecto ambos enfoques son idénticos, vamos a considerar el caso en el que la frontera del *phase-field* es abrupta.

C.3 Límite de intercara abrupta

Para realizar este límite, vamos a escribir las ecuaciones utilizando unas nuevas escalas espacial y temporal: $X = x/\Delta x$, $Z = z/\Delta x$, y $T = t\Delta t$. Elegimos $\Delta x = W/\epsilon$, donde ϵ es un parámetro pequeño, de tal manera que la anchura del *kink* sea mucho menor que la escala espacial característica (es decir que la frontera entre las fases sea abrupta en las nuevas escalas). Vamos a elegir la escala temporal de tal modo que:

$$\frac{\Delta x^2}{\Delta t} = D \Rightarrow \Delta t = \frac{W^2}{D\epsilon^2}, \quad (\text{C.8})$$

por lo que el sistema de ecuaciones será:

$$\alpha\epsilon^2\partial_T\phi = \epsilon^2\nabla_X^2\phi + \phi(1 - \phi^2) + \lambda g_\phi\sigma \quad (\text{C.9})$$

$$\partial_T\sigma = \nabla_X^2\sigma - \frac{L}{2}\partial_T p(\phi). \quad (\text{C.10})$$

La ventaja de este sistema es que ahora la frontera es abrupta; el inconveniente es que se trata de un problema singular, ya que ϵ^2 multiplica a la derivada de mayor orden. Este tipo de problemas se conoce como problemas de *dobles capas* [77]. Para resolverlo hay que diferenciar dos regiones: aquella en la que $\nabla^2\phi$ sea pequeño, y aquella en la que sea grande. Llamaremos a estas dos regiones respectivamente *región exterior* y *región interior*. A las variables de la región externa las denotaremos $\tilde{\phi}$ y $\tilde{\sigma}$, y a las de la región interna simplemente ϕ y σ . Desarrollamos independientemente ϕ y σ en serie de potencias de ϵ en ambas regiones:

$$\phi = \phi_0 + \epsilon\phi_1 + \dots, \quad \sigma = \sigma_0 + \epsilon\sigma_1 + \dots, \quad (\text{C.11})$$

$$\tilde{\phi} = \tilde{\phi}_0 + \epsilon\tilde{\phi}_1 + \dots, \quad \tilde{\sigma} = \tilde{\sigma}_0 + \epsilon\tilde{\sigma}_1 + \dots. \quad (\text{C.12})$$

Como la solución tiene que ser única, debemos imponer que en la *frontera* entre ambas regiones, estas funciones y sus derivadas sean idénticas. Llamaremos a estas condiciones, *condiciones de empalme*. Del mismo modo que al realizar el análisis de estabilidad lineal del capítulo 5, supondremos que la curva de nivel $\psi = 0$ se mueve con velocidad constante v , y que h representa la desviación respecto a la recta $z = vt$. Realizamos un cambio de variable del sistema cartesiano (X, Z) a uno curvilíneo dado por:

$$\xi_1 = \frac{X + \partial_X H Z}{(1 + (\partial_X H)^2)^{1/2}} \quad (\text{C.13})$$

$$\xi_2 = \frac{-\partial_X H X + Z}{(1 + (\partial_X H)^2)^{1/2}} \quad (\text{C.14})$$

que es comóvil con $H = h/\Delta x$. Definimos la variable rápida $\eta = \xi_2/\epsilon$, de tal modo que ϕ varía rápidamente en la variable ξ_2 y lentamente en la variable η . La región de empalme será $\eta \rightarrow \infty$ cuando $\epsilon \rightarrow 0$ para la región interior, y $\eta \rightarrow 0$ para la región exterior. Entonces buscamos soluciones de la forma $\phi(\xi_1, \eta; T) = \phi(\eta - V/\epsilon T)$, donde V es la velocidad en las nuevas escalas. De este modo, el sistema de ecuaciones será:

$$\epsilon(\alpha V + \mathcal{K})\partial_\eta\phi + \partial_\eta^2\phi + \phi(1 - \phi^2) + \lambda g_\phi\sigma = O(\epsilon^2), \quad (\text{C.15})$$

$$\epsilon(B + \mathcal{K})\partial_\eta\sigma + \partial_\eta^2\sigma + \frac{\epsilon LV}{2}\partial_\eta p(\phi) = O(\epsilon^2). \quad (\text{C.16})$$

donde $\alpha = D\tau/W^2$ y \mathcal{K} la curvatura local de H . Al haber introducido la variable η tenemos un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias.

Orden ϵ^0

De la ecuación (C.16) deducimos que $\sigma_0 = a\eta + b$, donde a y b son constantes. La constante a debe ser 0 porque en caso contrario la concentración aumentaría indefinidamente en la región interior. A su vez $b = 0$, puesto que en equilibrio $\sigma = \sigma_0 = 0$. En consecuencia:

$$\partial_\eta^2 \phi_0 + \phi_0(1 - \phi_0^2) = 0 \Rightarrow \phi_0 = -\tanh(\eta/\sqrt{2}), \quad (\text{C.17})$$

que es la solución estacionaria (9.8) en las nuevas variables.

Orden ϵ^1

A este orden, tendremos la siguiente ecuación para la concentración

$$(V + \mathcal{K})\partial_\eta \sigma_0 + \partial_\eta^2 \sigma_1 + \frac{VL}{2}\partial_\eta p(\phi_0) = 0, \quad (\text{C.18})$$

luego integrando dos veces,

$$\sigma_1 = B + A\eta - \frac{VL}{2} \int_0^\eta d\eta' p^0(\eta'), \quad (\text{C.19})$$

donde A y B son constantes a determinar, y $p^0(\eta')$ es la abreviatura de $p(\phi_0(\eta'))$.

Asimismo:

$$(\alpha V + \mathcal{K})\partial_\eta \phi_0 + \partial_\eta^2 \phi_1 + (1 - 3\phi_0^2)\phi_1 + \lambda g_\phi^0 \sigma_1 = 0, \quad (\text{C.20})$$

donde g_ϕ^0 es la abreviatura de $\partial_\phi g(\phi_0)$. Si definimos el operador diferencial $\mathcal{L} = -\partial_\eta^2 + 3\phi_0^2 - 1$, podemos escribir la ecuación anterior como un problema de autovalores:

$$\mathcal{L}\phi_1 = (\alpha V + \mathcal{K})\partial_\eta \phi_0 + \lambda g_\phi^0 \sigma_1. \quad (\text{C.21})$$

Este problema tendrá solución si la parte derecha de la ecuación (C.21) es ortogonal a la única autofunción de \mathcal{L} con autovalor nulo, que es $\partial_\eta \phi_0$, es decir que se cumpla la condición de solubilidad (o alternativa de Fredholm) [177]:

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\eta (\partial_\eta \phi_0) [(\alpha V + \mathcal{K})\partial_\eta \phi_0 + \lambda g_\phi^0 \sigma_1] = 0. \quad (\text{C.22})$$

Nótese que en esta ecuación aparece σ_1 , luego esta condición liga las constantes A y B . La otra relación que nos permite determinar unívocamente estas constantes proviene de las condiciones de empalme. Como los cationes no pueden atravesar la frontera, se debe satisfacer:

$$\lim_{\eta \rightarrow -\infty} \partial_\eta \sigma_1 = 0 \Rightarrow A - \frac{VL}{2} = 0. \quad (\text{C.23})$$

En el otro extremo de la región interior ($\eta \rightarrow \infty$) las derivadas primeras dentro y fuera deben ser iguales. El primer orden relevante será $O(\epsilon)$, para el que se satisface:

$$\lim_{\eta \rightarrow \infty} \partial_\eta \sigma_1 = \lim_{\xi_2 \rightarrow 0^+} \partial_{\xi_2} \tilde{\sigma}_0 \Rightarrow V = L^{-1} \partial_{\xi_2} \tilde{\sigma}_0|_{0^+}. \quad (\text{C.24})$$

La razón por la que aparece $\tilde{\sigma}_0$ es que la derivada con respecto a η es ϵ veces la derivada con respecto a ξ_2 , para que los dos miembros de la ecuación (C.24) sean del mismo orden. La concentración también debe ser continua, por tanto:

$$\lim_{\eta \rightarrow \infty} \sigma = \lim_{\xi_2 \rightarrow 0^+} \tilde{\sigma}. \quad (\text{C.25})$$

En este caso debemos tener cuidado con el coeficiente de cada potencia de ϵ

$$\lim_{\eta \rightarrow \infty} \epsilon \sigma_1 = \lim_{\xi_2 \rightarrow 0^+} (\epsilon \tilde{\sigma}_1 + \partial_{\xi_2} \tilde{\sigma}_0 \xi_2). \quad (\text{C.26})$$

Como conocemos σ_1 , podemos realizar el límite de la izquierda, con lo que obtenemos la siguiente ecuación:

$$\sigma|_{0^+} = \epsilon \sigma_1|_{0^+} = \epsilon \left(B - \frac{VL}{2} \int_0^\infty d\eta' (p^0(\eta') + 1) \right). \quad (\text{C.27})$$

Como ya conocemos A , podemos emplear la condición de solubilidad (C.22) y determinar B . Introduciendo (C.19) en dicha condición obtenemos la condición de contorno:

$$\sigma|_{0^+} = \frac{\epsilon I}{\lambda J} \mathcal{K} + \left[\frac{\epsilon I \alpha}{\lambda J} - \frac{\epsilon L}{2J} (K + FJ) \right] V, \quad (\text{C.28})$$

donde:

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} d\eta (\partial_\eta \psi_0)^2, \quad (\text{C.29})$$

$$J = - \int_{-\infty}^{+\infty} d\eta (\partial_\eta \psi_0) g_\psi^0, \quad (\text{C.30})$$

$$K = \int_{-\infty}^{+\infty} d\eta (\partial_\eta \psi_0) g_\psi^0 \int_0^\eta d\eta' p^0(\eta'). \quad (\text{C.31})$$

$$F = \int_0^\infty d\eta (p^0(\eta) + 1). \quad (\text{C.32})$$

En la tabla C.3 recogemos los valores numéricos de estas constantes para diferentes elecciones de g y p . Como puede verse, la elección de dichas funciones sólo cambia el valor numérico de las constantes, pero no la deducción (salvo si se elige $g(\phi) = \phi$ porque los mínimos de \mathcal{F} ya no son ± 1 sino que dependen de λ y de σ , por lo que la ecuación (C.28) no será válida en este caso.

Si reescribimos las ecuaciones (C.24) y (C.28) en las variables originales x , z y t tendremos:

$$v = L^{-1} D \partial_n [(c - c_{eq}^0)/c_a] = \Omega D \partial_n c, \quad (\text{C.33})$$

$g(\phi)$	$p(\phi)$	I	J	K	F
$\phi - \frac{1}{3}\phi^3$	ϕ	$2\sqrt{2}/3$	$4/3$	0.2643	$\sqrt{2}\log 2$
$\phi - \frac{2}{3}\phi^3 + \frac{1}{5}\phi^5$	ϕ	$2\sqrt{2}/3$	$16/15$	0.1360	$\sqrt{2}\log 2$
$\phi - \frac{1}{3}\phi^3$	$\frac{15}{8}(\phi - \frac{2}{3}\phi^3 + \frac{1}{5}\phi^5)$	$2\sqrt{2}/3$	$4/3$	0.4142	0.4941
$\phi - \frac{2}{3}\phi^3 + \frac{1}{5}\phi^5$	$\frac{15}{8}(\phi - \frac{2}{3}\phi^3 + \frac{1}{5}\phi^5)$	$2\sqrt{2}/3$	$16/15$	0.2236	0.4941

Tabla C.1: Valores de las constantes del límite de frontera abrupta para diferentes valores de las funciones g y p utilizadas frecuentemente.

ya que $V = vW/D\epsilon$ y ξ_2 es un vector unitario en la dirección normal a la intercara, y por tanto, en las escalas originales $\partial_{\xi_2} \rightarrow \partial_n$. A su vez, la condición de contorno será:

$$\frac{c - c_{eq}^0}{c_a} = \frac{\epsilon I}{\lambda J} \kappa \frac{W}{\epsilon} + \left[\frac{\epsilon I}{\lambda J} \frac{D\tau}{W^2} - \frac{\epsilon L}{2J} (K + FJ) \right] v \frac{W}{D\epsilon} \quad (\text{C.34})$$

luego:

$$c - c_{eq}^0 - \Gamma \kappa = \frac{v}{\Omega k_D} \Rightarrow k_D (c - c_{eq}^0 - \Gamma \kappa) = D \partial_n c, \quad (\text{C.35})$$

donde:

$$\Gamma = \frac{W I c_a}{\lambda J}, \quad (\text{C.36})$$

$$\frac{1}{k_D} = \frac{W}{D} \left(\frac{I D \tau}{\lambda J W^2 L} - \frac{K + FJ}{2J} \right) \quad (\text{C.37})$$

A raíz este resultado, queremos destacar dos cosas:

1. Que el modelo de frontera libre se puede obtener como un límite del modelo *phase-field*.
2. Que podemos realizar el límite $k_D \rightarrow \infty$ eligiendo de manera adecuada W , τ y λ , de tal manera que se anule el segundo miembro de la ecuación (C.37).

Evidentemente queda una gran cantidad de trabajo numérico por hacer, por esta razón en esta memoria sólo recogemos los aspectos teóricos del modelo *phase-field*.

C.4 Ecuaciones con ruido

La generalización de la ecuación (C.1) es:

$$\tau \partial_t \phi = - \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \phi} + \theta. \quad (\text{C.38})$$

La función θ en la ecuación (C.2) es un ruido gaussiano blanco con media cero. La correlación viene dada por el teorema de fluctuación-disipación [57]

$$\langle \theta(\mathbf{r}, t) \theta(\mathbf{r}', t') \rangle = 2k_B T_c \tau \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t'), \quad (\text{C.39})$$

donde $k_B T$ tiene el significado habitual de energía térmica. Por otra parte, teniendo en cuenta que lejos de la intercara difusa el *phase-field* es constante, la ecuación para la concentración σ será simplemente:

$$\partial_t \sigma = D \nabla^2 \sigma, \quad (\text{cuando } \phi \simeq \pm 1). \quad (\text{C.40})$$

Por tanto, resulta natural considerar que el ruido asociado a esta ecuación es el ruido conservado \mathbf{q} , por lo que la ecuación para la concentración será:

$$\partial_t \sigma = D \nabla^2 \sigma - \frac{L}{2} \partial_t p(\phi) - \frac{1}{c_a} \nabla \cdot \mathbf{q}. \quad (\text{C.41})$$

Si repetimos todos los cálculos con las nuevas ecuaciones, veremos que la condición de solubilidad será:

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\eta (\partial_\eta \phi_0) \left[(\alpha V + \mathcal{K}) \partial_\eta \phi_0 + \lambda g_\phi^0 \sigma_1 + \tilde{\theta} \right] = 0, \quad (\text{C.42})$$

donde $\tilde{\theta} = \epsilon \theta$. Asimismo, σ_1 depende de \mathbf{q} , por lo que desarrollando esta ecuación se puede ver que es idéntica a la ecuación (4.42), lo que permitiría obtener las correlaciones del ruido no conservado χ . Esta relación entre el ruido físico, χ , y el ruido de *phase-field*, θ , proporciona una nueva ligadura para las constante físicas del problema y los parámetros del modelo. Por tanto, tenemos tres ecuaciones y tres incógnitas (W , τ y λ). Puesto que el coeficiente k_D no se puede fijar experimentalmente, su valor dependerá del único parámetro libre que deseemos tomar. De esta manera, podemos reproducir las condiciones de contorno $k_D \rightarrow \infty$ y $k_D < \infty$ variando un único parámetro del modelo *phase-field*, y a la vez incorporar el ruido de manera natural.

Bibliografía

- [1] J. Agar, *Discuss. Faraday. Soc.* **1**, 26 (1947).
- [2] F. Argoul, A. Arneodo, G. Grasseau, y H. L. Swinnney, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2558 (1988).
- [3] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **7**, 103 (1939).
- [4] G. S. Bales, A. C. Redfield, y A. Zangwill, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 776 (1989).
- [5] R. Balescu, *Equilibrium and Non-equilibrium statistical mechanics* (John Wiley and Sons, New York, 1975).
- [6] A.-L. Barabási, y H. E. Stanley, *Fractal concepts in surface growth* (Cambridge University Press, Cambridge, 1995).
- [7] A. J. Bard, y L. R. Faulkner, *Electrochemical methods* (John Wiley and Sons, New York, 1980).
- [8] G. I. Barenblatt, *Scaling, self-similarity and intermediate asymptotics*, (Cambridge University Press, Cambridge, 1996).
- [9] D. P. Barkey, R. H. Muller, y C. W. Tobias, *J. Electrochem. Soc.* **136**, 2207 (1989).
- [10] M. Z. Bazant, *Phys. Rev. E* **52**, 1903 (1995).
- [11] R. Bergmann, G. Oswald, M. Albrecht, y J. H. Werner, *Solid State Phenomena* **51-52**, 515 (1996).
- [12] K. Binder, *Monte Carlo simulations in statistical physics* (Springer-Verlag, Berlin, 1997).
- [13] J. O'M. Bockris, y A. K. N. Reddy, *Modern electrochemistry* (Plenum/Rosetta, New York, 1970).
- [14] L. Bravina y E. E. Zabrodin, *Phys. Lett. A* **247**, 417 (1998).
- [15] J. A. Cuesta, F. C. Martínez, J. M. Molera, y A. Sánchez, *Phys. Rev. E* **48**, R4175 (1993).
- [16] S. D. Brotherton, *Semicond. Sci. Technol.* **10**, 721 (1995).
- [17] J. R. de Bruyn, *Phys. Rev. E* **53**, R5561 (1996).

-
- [18] J. Buceta, J. M. Pastor, M. A. Rubio y F. J. de la Rubia, *Phys. Lett. A* **235**, 464 (1997).
- [19] J. Buceta, J. M. Pastor, M. A. Rubio y F. J. de la Rubia, *Physica D* **113**, 166 (1998).
- [20] J. Buceta, tesis doctoral, 2000, Universidad Nacional de Educación a distancia (España).
- [21] W. K. Burton, N. Cabrera, y F. C. Frank, *Philos. Trans. R. Soc. London A* **243**, 299 (1951).
- [22] M. Büttiker, y R. Landauer, *Phys. Rev. A* **23**, 1297 (1981); C. H. Bennett, M. Büttiker, R. Landauer, y H. Tomas, *J. Stat. Phys.* **24**, 419 (1981).
- [23] A. Brú, J. M. Pastor, I. Fernaund, I. Brú, S. Melle, y C. Berenguer, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4008 (1998).
- [24] C. Canuto, *Spectral methods in fluid dynamics* (Springer-Verlag, New York, 1987).
- [25] J.-N. Chazalviel, *Phys. Rev. A* **42**, 7355 (1990).
- [26] J.-N. Chazalviel, y V. Fleury, *Phys. Rev. E* **54**, 4480 (1996).
- [27] C.-P. Chen, y J. Jorne, *J. Electrochem. Soc.* **138**, 3305 (1991).
- [28] S. Clarke, y D. D. Vvedensky, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2235 (1987).
- [29] R. Cuerno, y A.-L. Barabási, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4746 (1995).
- [30] R. Cuerno, y K. Lauritsen, *Phys. Rev. E* **54**, 3577 (1996).
- [31] S. Das Sarma, C. J. Lanczycki, S. V. Ghaisas, y J. M. Kim, *Phys. Rev. B* **49**, 10693 (1994).
- [32] S. Das Sarma, y P. Tamborenea, *Phys. Rev. Lett* **66**, 325 (1991).
- [33] S. Das Sarma, *J. Vac. Sci. Technolo. A.* **8**, 2714 (1990).
- [34] P. Duhaj, D. Barancok, y A. Ondrejka, *J. Non-cryst. solids* **21**, 411 (1976).
- [35] K. Ding, y H. C. Andersen, *Phys. Rev. B* **34**, 6987 (1986).
- [36] D. J. Eaglesham, *J. Appl. Phys.* **77**, 3597 (1995).
- [37] F. Edelman, Y. Komem, M. Bendayan, y R. Beserman. *J. Appl. Phys.* **72**, 5153 (1992).
- [38] S. F. Edwards, y D. R. Wilkinson, *Proc. R. Soc. London A* **381**, 17 (1982).
- [39] J. Elezgaray, C. Lèger, y F. Argoul, *J. Electrochem. Soc.* **145**, 2016 (1998).
- [40] J. Erlebacher, P. C. Searson, y K. Sieradzki, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3311 (1983).

- [41] F. Family, J. Phys. A **19**, 441 (1986).
- [42] F. Family, y T. Vicsek, J. Phys. A **18**, L75 (1985).
- [43] J. Fleig, y J. Mair, J. Electrochem. Soc. **145**, 2081 (1998).
- [44] V. Fleury, M. Rosso, J.-N. Chazalviel, y B. Sapoval Phys. Rev. A **44**, 6693 (1991).
- [45] R. Folch, J. Casademunt, A. Hernández-Machado, y L. Ramírez-Piscina, Phys. Rev. E **60**, 1724 (1999); **60**, 1734 (1999).
- [46] H. J. Frost y C. V. Thompson, Acta Metall. **35**, 529 (1987).
- [47] J. García-Ojalvo, y J. M. Sancho, *Noise in spatially extended systems* (Springer-Verlag, New York, 1999).
- [48] C. W. Gardiner, *Handbook of stochastic methods* (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1985).
- [49] P. Garik, D. Barkey, E. Ben-Jacob, E. Bochner, N. Broxholm, B. Miller, B. Orr, y R. Zamir, Phys. Rev. Lett. **62**, 2703 (1989).
- [50] P. Germain, S. Squelard, J. Bourgoïn, y A. Gheorghiu, J. Appl. Phys. **48**, 1909 (1977).
- [51] A. Giacometti, y M. Rossi, Phys. Rev. E **62**, 1716 (2000).
- [52] N. Goldenfeld, *Lectures on phase transitions and the renormalization group* (Addison-Wesley, Reading, 1993).
- [53] B. Grossman, H. Guo, y M. Grant, Phys. Rev. A **43**, 1727 (1991).
- [54] S. Hasegawa, E. Fujimoto, T. Inokuma, y Y. Jurata, J. Appl. Phys. **77**, 357 (1995).
- [55] D. B. Hibbert, y R. Melrose, Phys. Rev. A **38**, 1036 (1988).
- [56] D. B. Hibbert, y R. Melrose, Phys. Rev. A **40**, 1727 (1989).
- [57] P. C. Hohenberg, y B. I. Halperin, Rev. Mod. Phys. **49**, 435 (1977).
- [58] W. Huang, y D. B. Hibbert, Phys. Rev. E **52**, 5065 (1995).
- [59] B. D. Hughes, *Random walks and random environments*. (Oxford University Press, New York, 1995), Vol. 1.
- [60] C.-W. Hwuang, M.-K. Ryu, K.-B. Kim, S.-C. Lee, S.-C. Lee, y C.-S. Kim, J. Appl. Phys. **77**, 3042 (1995).
- [61] N. Ibl, Y. Barrada, y G. Trumpler, Helv. Acta. **37**, 583 (1954).
- [62] J. S. Im y R. S. Spolisi, MRS bulletin **March 1996**, 39 (1996).
- [63] E. Ising, Z. Phys. **31**, 253 (1925).

- [64] R. B. Iverson, y R. Reif, *J. Appl. Phys.* **62**, 1675 (1987), y referencias citadas.
- [65] A. Iwamoto, T. Yoshinobu, y H. Iwasaki, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 4025 (1994).
- [66] W. A. Johnson y R. F. Mehl, *Trans. Am. Inst. Min. Engrs.* **135**, 416 (1939)
- [67] H.-J. Jou, y M. T. Lusk, *Phys. Rev. B* **55**, 8114 (1997).
- [68] G. L. M. K. S. Kahanda, X.-q. Zhou, R. Farrell, y P.-z. Wong, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3741 (1992).
- [69] G. L. M. K. S. Kahanda, y P.-z. Wong, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 806 (1993).
- [70] M. Kardar, G. Parisi, y Y.-C. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 889 (1986).
- [71] A. Karma, *Phys. Rev. E* **48**, 3441 (1993).
- [72] A. Karma, y C. Misbah, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3810 (1993).
- [73] A. Karma, y W.-J. Rappel, *Phys. Rev. E* **57**, 4323 (1998).
- [74] D. Kashchiev, *Surf. Sci.* **14**, 209 (1969).
- [75] P. Keblinski, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 805 (1993).
- [76] D. A. Kessler, J. Koplik, y H. Levine, *Adv. Phys.* **37**, 255 (1988).
- [77] J. Kevorkian, y J. D. Cole, *Multiple scale and singular perturbation methods*, (Springer-Verlag, New York, 1996).
- [78] J.-W. Kim, M.-K. Ryu, K.-B. Kim, C.-W. Hwuang, B. S. Bae, M.-K. Han, S.-J. Kim, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, L757 (1996).
- [79] R. Kobayashi, *Physica D* **63**, 410 (1993).
- [80] A. E. Kolmogorov, *Akad. Nauk. SSSR. IZV. Ser. Mat.* **1**, 355 (1937)
- [81] D. N. Kouvatsos, A. T. Voutsas, M. K. Hatalis, *J. Electron. Materials* **28**, 19 (1998).
- [82] J. Krug, *Adv. Phys.* **46**, 139 (1997).
- [83] Y. Kuramoto, y T. Tsuzuki, *Prog. Theor. Phys.* **55**, 356 (1976).
- [84] Z.-W. Lai, y S. Das Sarma, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2348 (1991).
- [85] L. D. Landau, y E. M. Lifshitz, *Theoretical Physics V, Statistical Physics* (Pergamon, Oxford, 1967), Sec. 113.
- [86] J. S. Langer, *Annals of Physics* **54**, 258 (1969).
- [87] J. S. Langer, y L. A. Turski, *Phys. Rev. A* **8**, 3230 (1973).
- [88] J. S. Langer, *Rev. Mod. Phys* **52**, 1 (1980).

-
- [89] C. Lèger, J. Elezgaray, y F. Argoul, Phys. Rev. Lett. **78**, 5010 (1997).
- [90] C. Lèger, J. Elezgaray, y F. Argoul, Phys. Rev. E **58**, 7700 (1998).
- [91] C. Lèger, J. Elezgaray, y F. Argoul, Phys. Rev. E **61**, 5452 (2000).
- [92] C. Lèger, J. Elezgaray, y F. Argoul, Phys. Rev. Lett. **84**, 3129 (2000).
- [93] H. Leschhorn, y L.-H. Tang, Phys. Rev. Lett. **70**, 2973 (1993).
- [94] J. Li, L. M. Sander, Fractals **3**, 507 (1995).
- [95] J. A. Ligget, y P. L. F. Li, *The boundary integral equation method for porous media flow* (Allen and Unwin, London, 1983).
- [96] X. Y. Liu, J. Chem. Phys. **111**, 1628 (1999).
- [97] J. M. López, tesis doctoral, 1996, Universidad de Cantabria (España).
- [98] J. M. López, y M. A. Rodríguez, Phys. Rev. E **54**, R2189 (1996).
- [99] J. M. López, M. A. Rodríguez, y R. Cuerno, Phys. Rev. E **56**, 3993 (1997); Physica A **246**, 329 (1997).
- [100] J. M. López, y H. J. Jensen, Phys. Rev. Lett. **81**, 1734 (1998).
- [101] M.-Q. López-Salvans, F. Sagués, J. Claret, y J. Bassas, Phys. Rev. E **56**, 6869 (1997) y referencias en su interior.
- [102] M.-Q. López-Salvans, P. P. Trigueros, S. Vallmitjana, J. Claret, y F. Sagués, Phys. Rev. Lett. **76**, 4062 (1996).
- [103] G. Lythe, tesis doctoral, 1994, Universidad de Cambridge (England).
- [104] B. Mandelbrot, *The fractal geometry of nature*, (Freeman, San Francisco, 1982).
- [105] G. Marshall, P. Mocsos, Phys. Rev. E, 549 (1997).
- [106] Y. Masaki, P. G. LeComber, y A. G. Fitzgerald, J. Appl. Phys. **74**, 129 (1993).
- [107] P. Meakin, *Fractals, scaling, and growth far from equilibrium* (Cambridge University Press, Cambridge, 1998).
- [108] P. Meakin, Phys. Rev. B **28**, 5221 (1983).
- [109] P. Meakin, SPIE **821**, 45 (1987).
- [110] E. Moro, tesis doctoral, 1999, Universidad Carlos III de Madrid (España).
- [111] P. A. Mulheran, Acta Metall. Mater. **42**, 3589 (1994).
- [112] W. W. Mullins, J. Appl. Phys. **28**, 333 (1957).
- [113] W. W. Mullins, y R. F. Sekerka, J. Appl. Phys **34**, 323 (1963); *ibid.* **35**, 444 (1964).

- [114] K. Murase, H. Watanabe, S. Mori, T. Hirato, Y. Awakura, *J. Electrochem. Soc.* **146**, 4477 (1999).
- [115] T. Nagatani y F. Sagués, *Phys. Rev. A* **44**, 6723 (1991); **44**, 8303 (1991); T. Nagatani, *Phys. Rev. A* **46**, 2022 (1992).
- [116] K. R. Naqvi, K. J. Mork, y S. Waldenstrøm, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 304 (1982).
- [117] T. Noma, T. Yonehara, y H. Kumomi, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 653 (1991).
- [118] F. Oberholtzer, D. Barkey, y Q. Wu, *Phys. Rev. E* **57**, 6955 (1998).
- [119] H. Ohtaki, ed., *Crystallization processes* (John Wiley and Sons, Chichester, 1998).
- [120] F. Ojeda, R. Cuerno, R. Salvarezza, y L. Vázquez, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3125 (2000).
- [121] J. Olivares, J. Sangrador, A. Rodríguez, y T. Rodríguez, *J. Phys. IV* **9**, 321 (1999).
- [122] J. Olivares, A. Rodríguez, J. Sangrador, T. Rodríguez, C. Ballesteros, y A. Kling, *Thin Solid Films* **337**, 51 (1999).
- [123] J. Olivares, A. Rodríguez, J. Sangrador, T. Rodríguez, C. Ballesteros, y A. Kling, *J. Mater. Res.* **15**, 1630 (2000).
- [124] B. J. Palmer, y R. J. Gordon, *Thin Solid Films* **158**, 313 (1988).
- [125] J.-W. Park, F.-G. Moon, B.-T. Ahn, Ho.-B. Im, K. Lee, *Thin Solid Films* **245**, 228 (1994).
- [126] J. M. Pastor, y M. A. Rubio, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1848 (1996).
- [127] J. M. Pastor, tesis doctoral, 1997, Universidad Nacional de Educación a Distancia (España).
- [128] O. Pierre-Louis, y C. Misbah, *Phys. Rev. B* **58**, 2259 (1998).
- [129] E. Pineda, y D. Crespo, *Phys. Rev. B* **60**, 2104 (1999).
- [130] V. Plerov, P. Gopikrishnan, L. A. Nunes-Amaral, M. Meyer, y H. E. Stanley, *Phys. Rev. E* **60**, 6519 (1999).
- [131] C. W. Price, *Acta Metall. Mater.* **38**, 727 (1990), y referencias citadas.
- [132] J. J. Ramasco, J. M. López, y M. A. Rodríguez, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2199 (2000).
- [133] R. A. Ramos, P. A. Rikvold, y M. A. Novotny, *Phys. Rev. B* **59**, 9053 (1999).
- [134] T. Rodríguez, comunicación privada.
- [135] A. D. Rollett, *Prog. Mater. Sci.* **42**, 79 (1997).
- [136] A. D. Rollet, D. J. Srolovitz, R. D. Doherty, y M. P. Anderson, *Acta Metall.* **37**, 627 (1989).

- [137] T. Rosebrugh, y W. Miller, *J. Phys. Chem.* **14**, 816 (1910).
- [138] H. Sagan, *Boundary and eigenvalue problems in mathematical physics* (John Wiley and sons, New York, 1961).
- [139] Y. Saito, *Statistical Physics of Crystal Growth*, (World Scientific, Singapore, 1996).
- [140] A. Sánchez, y L. Vázquez, *Int. J. Mod. Phys. B* **5**, 2825 (1991), y referencias citadas.
- [141] A. Sánchez, M. J. Bernal, y J. M. Riveiro, *Phys. Rev. E* **50**, R2427 (1994).
- [142] Y. Sawada, A. Dougherty, y J. P. Gollub, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1260 (1986).
- [143] P. L. Schilardi, O. Azzaroni, R. C. Salvarezza, y A. J. Arvia, *Phys. Rev. B* **59**, 4638 (1999).
- [144] M. Schimschak, y J. Krug, *Phys. Rev. B* **52**, 8550 (1995).
- [145] M. Schroeder, M. Siegert, D. E. Wolf, J. D. Shore, y M. Plischke, *Europhys. Lett.* **24**, 563 (1993).
- [146] V. Sessa, M. Fanfoni y M. Tomellini, *Phys. Rev. B* **54**, 836 (1996).
- [147] G. I. Sivashinsky, *Acta Astronautica* **6**, 560 (1979).
- [148] K. Sneppen, J. Krug, M. H. Jensen, C. Jayaprakash, y T. Bohr, *Phys. Rev. A* **46**, R7351 (1992).
- [149] H. E. Stanley, *Introduction to phase transitions and critical phenomena* (Clarendon Press, Oxford, 1971).
- [150] H. E. Stanley, J. Andrade, S. Havlin, H. Makse, y B. Suki, *Physica A* **266**, 5 (1999).
- [151] J. H. Song, y J. S. Im, *Mat. Res. Soc. symp. Proc.* **321**, 307 (1994).
- [152] M. Tomellini, y M. Fanfoni, *Phys. Rev. B* **54**, 9828 (1996).
- [153] R. Toral, *Pseudospectral methods for the practitioner*, preprint (2000).
- [154] P. P. Trigueros, J. Claret, F. Mas, y F. Sagués, *J. Electroanal. Chem.* **312**, 219 (1991).
- [155] Y. Uemoto, E. Fujii, A. Nakamura, K. Senda, y H. Takagi, *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-39**, 2359 (1992).
- [156] M. Uwaha, y Y. Saito, *Phys. Rev. A* **40**, 4716 (1989).
- [157] C. H. J. Van den Breckel, y A. K. Jansen, *J. Crystal Growth* **43**, 364 (1978).
- [158] N. Van Kampen, *Stochastic methods in physics and chemistry* (North Holland, Amsterdam, 19).
- [159] C.W. Van Siclen, *Phys. Rev. B* **54**, 11845 (1996).

- [160] L. Vázquez, R. C. Salvarezza, y A. J. Arvia, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 709 (1997).
- [161] T. Vicsek, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2281 (1984).
- [162] T. Vicsek, *Fractal growth phenomena* (World Scientific, Singapore, 1989).
- [163] R. F. Voss, *Phys. Rev. B* **30**, 334 (1984); *J. Stat. Phys.* **36**, 861 (1984).
- [164] J. K. Walters, y R. J. Newport, *Phys. Rev. B* **53**, 2405 (1996).
- [165] D. Weaire, J. P. Kermode, y J. Wejchert, *Philos. Mag. B* **53**, L101 (1986).
- [166] P. K. Weimer, in IRE-AIEE Solid State Device Research Conference, Stanford University, 1961; *Proc. IRE* **50**, 1462 (1962).
- [167] A. A. Wheeler, B. T. Murray, y R. J. Schafer, *Physica D* **66**, 243 (1993).
- [168] T. A. Witten, y L. M. Sander, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 1400 (1981).
- [169] D. E. Wolf, y J. Villain, *Europhys. Lett.* **13**, 389 (1990).
- [170] D. A. Wolf-Gladrow, *Lattice gas, cellular automata, and lattice Boltzmann models*, (Springer-Verlag, New York, 2000).
- [171] I.-W. Wu, A. Chiang, M. Fuse, L. Övecoglu, T. Y. Huang, *J. Appl. Phys.* **65**, 4036 (1989).
- [172] R.-F. Xiao, J. I. D. Alexander, y F. Rosenberg, *Phys. Rev. A* **38**, 2447 (1988).
- [173] N. Yamauchi, y R. Reif, *J. Appl. Phys.* **75**, 3235 (1994).
- [174] H. Yan, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3048 (1992).
- [175] G. Yu, y J. K. L. Lai, *J. Appl. Phys.* **78**, 5965 (1995).
- [176] G. Yu, y J. K. L. Lai, *J. Appl. Phys.* **79**, 3504 (1996).
- [177] E. Zauderer, *Partial differential equations of applied mathematics* (John Wiley and Sons, New York, 1983).