



Universidad Nacional de La Plata

**Facultad de Ciencias Exactas
Departamento de Química**

Trabajo de Tesis Doctoral

**Estudio Teórico y Computacional de Procesos
de Difusión Superficial sobre
micro/nano-estructuras de alta razón de
aspecto**

Lic. Marcos Andrés Madrid

Director: Dr. Marcos Federico Castez

Co-director: Dr. Roberto C. Salvarezza

**Lugar de Trabajo: Instituto de Investigaciones
Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA)**

República Argentina

2013

Índice general

Índice general	I
1. Introducción	1
1.1. Desde la <i>micro</i> a la <i>nano</i> escala	1
1.2. Importancia de la difusión superficial	2
1.3. Modelos discretos de difusión superficial	3
1.4. Modelos continuos: Ecuación de Mullins	6
1.4.1. Teoría lineal de difusión superficial	6
1.4.2. Fuera del límite lineal de difusión superficial	10
1.5. Objetivos	13
2. Metodología	15
2.1. Introducción	15
2.2. Métodos Numéricos	19
2.2.1. Integración numérica	19
2.2.2. Diferencias Finitas	25
2.3. Método de Monte Carlo	30
2.3.1. Conceptos básicos	31
2.3.2. Monte Carlo Cinético	33
2.4. Dinámica Molecular	35
2.4.1. Conceptos básicos	36
2.4.2. Potenciales de interacción	38
3. Difusión superficial en patrones micro/nano-estructurados	43
3.1. Hacia una descripción matemática adecuada al problema	44
3.1.1. Fuera de la aproximación de bajas pendientes: aspectos básicos	44
3.1.2. Representación intrínseca de curvas: Ecuaciones de Ce- saro y de Whewell	45
3.1.3. Simetrías consideradas	49
3.2. Validación del algoritmo de integración numérica	50

3.3.	Morfologías características	52
3.4.	Curvas generadas por el seno	58
3.4.1.	Introducción	58
3.4.2.	Aspectos geométricos	58
3.4.3.	Propiedades matemáticas	63
3.5.	Evolución temporal de los parámetros: Predicciones teóricas .	67
3.6.	Resultados numéricos	68
3.7.	Generalización	71
3.8.	Análisis armónico	73
3.9.	Relación entre el enfoque introducido con aproximaciones previas	75
3.10.	Conclusiones parciales	77
4.	Difusión superficial sobre patrones asimétricos	79
4.1.	Propiedades geométricas de los patrones considerados	81
4.2.	Análisis Armónico	82
4.3.	Evolución temporal de los parámetros	94
4.3.1.	Derivación de las ecuaciones	95
4.3.2.	Validación del esquema	98
4.3.3.	Ecuaciones de evolución corregidas	102
4.4.	Resultados numéricos	104
4.5.	Trayectorias en el espacio de parámetros	108
4.6.	Clases morfológicas	113
4.7.	Comparación con resultados experimentales	115
4.8.	Resumen y conclusiones parciales	119
5.	Simulaciones con Modelos Discretos	121
5.1.	Simulaciones con el método de Monte Carlo Cinético	124
5.1.1.	Amplitudes de transición entre eventos	125
5.1.2.	Aspectos morfológicos básicos	129
5.1.3.	Comparación con las morfologías del tipo generadas por el seno	134
5.1.4.	Aspectos cinéticos y existencia de clases morfológicas .	136
5.2.	Simulaciones con Dinámica Molecular	143
5.2.1.	Parametrización y resultados de las simulaciones	145
5.2.2.	Aspectos morfológicos del decaimiento	146
5.2.3.	Aspectos cinéticos del decaimiento y agrupamiento en clases morfológicas	151
5.3.	Conclusiones y resumen de los resultados principales	155
6.	Sumario y conclusiones	157

Capítulo 1

Introducción

1.1. Desde la *micro* a la *nano* escala

Mientras que la industria de la microelectrónica es una prueba concreta de la comprensión de las propiedades de los materiales lograda a escalas del orden del micrómetro, el desafío en los últimos años ha sido y continúa siendo, tanto desde el punto de vista científico como desde el tecnológico, lograr tal objetivo en la escala del nanómetro, dando así origen a la nanociencia y a la nanotecnología [1]. Estas dos disciplinas tienen ya en la actualidad innumerables aplicaciones en múltiples áreas tales como ciencia de materiales [2, 3], química [4, 5], biotecnología [6, 7], medicina [8, 9], etc.

El avance gradual de la ciencia hacia escalas cada vez menores conlleva una importante consecuencia: las propiedades de las superficies e interfaces son cada vez más importantes. Esto puede entenderse fácilmente, recordando el bien conocido hecho de que la relación entre superficie y volumen es cada vez mayor cuanto más reducidos son los objetos en tamaño. En efecto, en un objeto macroscópico la cantidad de átomos o moléculas que se encuentran en su contorno es, en general, mucho menor que la correspondiente al seno del material. En cambio, en un dispositivo de dimensiones en la escala del nanómetro, una fracción importante de sus moléculas se encuentran en su superficie. De esta manera, no es de extrañar la importancia que adquieren en esta escala los procesos que ocurren sobre las superficies. La gran relación superficie/volumen, la generación de estructuras de baja dimensionalidad y las propiedades cuánticas particulares en la nanoescala, confieren a los nanomateriales propiedades físicas, químicas y biológicas que difieren en muchos aspectos tanto de las propiedades de átomos y moléculas individuales, como de las correspondientes a los materiales en la escala macroscópica.

Dentro del amplio marco de la nanociencia, un problema fundamental

es el relacionado a las propiedades de los materiales nanoestructurados. En particular, existe una amplia gama de estructuras superficiales sobre sólidos, tales como nanopuntos [10], nanocavidades [11], nanopilares [12], nanopatrones [13], etc., que han recibido considerable atención en los últimos años y que son temas de frontera en el campo de la nanociencia. Tales estructuras pueden o no ser espacialmente periódicas, pero todas tienen en común el hecho de, por involucrar tamaños del orden del nanómetro, presentar propiedades excepcionales debido a que se encuentran a mitad de camino entre la escala atómica y la macroscópica. Al tratar estructuras con un número pequeño de átomos, la materia se comporta de manera muy distinta a la correspondiente al límite termodinámico, en que el número de átomos involucrados es extremadamente grande. El estudio de la estabilidad de estas estructuras superficiales es de crucial importancia en las aplicaciones. Por ejemplo, el grabado de nanoestructuras sobre un metal puede ser un método de registro de información, que es perfectamente viable con técnicas actuales [14, 15]; sin embargo para que este método sea de utilidad práctica, es necesario que este registro perdure en el tiempo, lo cual está directamente relacionado con la estabilidad de las nanoestructuras [16, 17].

1.2. Importancia de la difusión superficial

Uno de los procesos más importantes que afectan la estabilidad de las nanoestructuras es el de difusión superficial. La teoría mesoscópica de difusión superficial data de los trabajos pioneros de Mullins y Herring [18, 19, 20]. En las últimas décadas se ha empleado esta teoría principalmente en su límite lineal, que es aplicable a superficies que satisfacen la así llamada “aproximación de bajas pendientes” [21, 22, 23]. Solo en recientes años se ha indagado con mayor profundidad en los casos en que la aproximación de bajas pendientes deja de ser una buena aproximación, como ser en los casos tecnológicamente importantes de estructuras de alta razón de aspecto (es decir, con un tamaño considerablemente mayor a lo largo de una dimensión espacial que en las restantes).

En particular, han sido reportados experimentos donde se han realizado tratamientos térmicos sobre microestructuras de silicio, con el fin de obtener estructuras especiales con aplicaciones en dispositivos fotónicos y electrónicos para circuitos integrados [24, 25, 26, 27], así como para reducir la rugosidad superficial de estructuras de alta razón de aspecto [28, 29] fabricadas con otras técnicas, como por ejemplo mediante “etching” químico. Por su parte, en el caso de nanoestructuras metálicas este proceso cobra especial importancia, debido a que estas sufren modificaciones morfológicas drásticas

a temperaturas relativamente bajas [30, 31] e incluso, en algunos casos, a temperatura ambiente[32]. Recientemente se han reportado resultados que muestran la pérdida de estabilidad de nanoalambres de Au por procesos de difusión superficial, que promueve la formación de cuellos los cuales a tiempos posteriores se rompen con el resultado final de que el nanoalambre decae en un arreglo de nanoesferas [33].

Por otra parte, en los últimos años se han publicado varios resultados experimentales, principalmente referidos a tratamientos térmicos de alta temperatura sobre sustratos semiconductores de alta razón de aspecto [34, 29, 24, 35, 27] que ponen en evidencia la rica variedad de morfologías que se pueden obtener aplicando este tipo de procedimientos. En efecto, estos resultados han dado lugar a técnicas que encuentran amplia aplicación en la actualidad en la industria microelectrónica, como ser la generación de cavidades en el seno de un sustrato de silicio [27] lo cual se logra mediante el uso controlado del proceso de difusión superficial de patrones diseñados a tal fin, o el desarrollo de cables fotónicos [24] los cuales son generados nuevamente aprovechando la importante transformación morfológica que sufren los patrones a estas escalas cuando son tratados térmicamente.

En lo que respecta a la interpretación teórica de las aplicaciones de tales tratamientos térmicos (usualmente realizados en atmósfera de hidrógeno controlada) para modificar las propiedades morfológicas de muestras semiconductoras, cabe destacar que los resultados experimentales han sido adecuadamente interpretados en términos de la teoría continua de difusión superficial [29, 34, 25, 35].

Como contraparte, en los últimos años se ha comenzado a investigar sobre este tipo de sistemas desde una perspectiva teórica, procurando tanto describir matemáticamente los aspectos geométricos estáticos de las morfologías obtenidas como resultado de las transformaciones, como entender los aspectos cinéticos del proceso de transformación [16, 36, 37, 38, 39].

1.3. Modelos discretos de difusión superficial

En las últimas décadas, se ha desarrollado fuertemente el modelado a nivel atómico de diferentes procesos, en particular, el de transporte de materia por difusión superficial. Esto se debió en parte al hecho de ser cada vez más fácil el acceso a computadoras de gran poder de cálculo y bajo costo y también al progreso en las técnicas experimentales (principalmente gracias al desarrollo del microscopio de efecto túnel), que han permitido comprender diversos mecanismos que ocurren sobre superficies, aún a escala atómica.

Los procesos elementales que tienen lugar en la superficie de un cristal su-

gieren que las simulaciones de modelos discretos pueden ser de mucha utilidad en el entendimiento del comportamiento colectivo de los átomos de una dada superficie que evoluciona en el tiempo. Desde el punto de vista microscópico, el proceso de difusión superficial es un proceso térmicamente activado. Es decir, considerando que las posiciones de los átomos quedan determinadas por los sitios de la red cristalina, para que un átomo sobre la superficie difunda hacia otro sitio de la red, debe superar cierta barrera de potencial que depende no solo de la naturaleza química del material considerado, sino de como es el entorno de la partícula que difunde.

Una de las ventajas fundamentales del modelado discreto, es la posibilidad de estudiar un dado proceso de interés de manera aislada, es decir discriminando efectos secundarios, y de este modo facilitar el análisis y la interpretación de los resultados en sistemas complejos. En este contexto, en las últimas décadas se han empleado diversas estrategias en lo que concierne a este tipo de modelado atómico de procesos de difusión superficial, a las que podemos agrupar en cuatro grandes categorías[22]:

- Modelos de crecimiento irreversible: es el conjunto de modelos fuera del equilibrio más simple, el cual tiene en cuenta el proceso de “rugosado” pero no incluye efectos de activación térmica de los átomos en la superficie. Su nombre se debe a que un átomo sobre la superficie, realiza muy pocos pasos antes de quedar fijo en una posición. Los primeros de estos modelos, fueron desarrollados independientemente por Wolf and Villain [40] y por Das Sarma y Tamborenea [41]. Estos modelos basan su dinámica en la elección de un átomo, que luego de depositarse de manera aleatoria sobre la superficie de cierto sustrato supuesto unidimensional, tiene tres opciones de movimiento: permanecer en el lugar, desplazarse a la derecha o a la izquierda. La diferencia entre ambos modelos, radica en el criterio de selección: mientras que en el modelo Wolf-Villain el átomo selecciona el sitio con mayor cantidad de vecinos, en el modelo de Das Sarma-Tamborenea el átomo busca sólo incrementar el número de vecinos. A causa de la simplicidad de estos modelos, resultan muy económicos desde el punto de vista del cálculo computacional, lo cual permite realizar simulaciones con un gran número de átomos y con un elevado número de iteraciones.
- Modelos con activación térmica: Al contemplar la naturaleza térmicamente activada de los eventos difusivos de “salto” de un dado átomo entre dos posiciones de cierto retículo cristalino, estos modelos resultan físicamente más realistas que los modelos de crecimiento irreversible descritos anteriormente. En efecto, bajo este enfoque todos los átomos de la superficie tienen, en un dado instante, cierta probabilidad

de cambiar de posición. Dicha probabilidad es obtenida a través de la ecuación de Arrhenius, que establece que la amplitud de transición asociada al evento de salto de un átomo, es una función exponencial del cociente entre la energía de activación y la temperatura absoluta. En este tipo de modelos, usualmente la energía de activación va a depender de como es el entorno de la partícula que difunde *antes* y *después* de la transición. Claramente se desprende de aquí que, a temperaturas elevadas, la mayoría de los átomos van a tener alta probabilidad de migrar, mientras que a bajas temperaturas los átomos permanecerán prácticamente inmóviles. Algunos ejemplos de este tipo de modelos se estudian en los siguientes trabajos [41, 42, 43, 44, 45]. Debido al consumo de tiempo que insume el proceso de activación, estos modelos están limitados a un número mas reducido de átomos y/o a tiempos de simulación más cortos que los correspondientes a los modelos de crecimiento irreversible descriptos previamente.

- Modelos Hamiltonianos: Estos modelos asumen cierto Hamiltoniano para describir las interacciones en el sistema y contemplan procesos difusivos con probabilidades calculadas a partir de dicho Hamiltoniano [46, 47]. Este tipo de enfoque reproduce algunas de las propiedades asociadas al movimiento colectivo de los átomos, pero su costo computacional aumenta acorde a la complejidad con que describamos dicho Hamiltoniano.
- Dinámica Molecular: Esta técnica permite calcular las trayectorias (las diferentes posiciones de las partículas en función del tiempo) de los átomos o partículas que forman la materia y esto nos permite simular el comportamiento microscópico del sistema. A partir de ese conocimiento se pueden obtener los valores de diferentes propiedades macroscópicas (tanto estáticas como dinámicas). En su versión más simple (clásica), el movimiento de las partículas se realiza de acuerdo con las leyes de Newton del movimiento, mientras que las interacciones entre las partículas se modelan a través de diversos tipos de potenciales interatómicos. Ha sido muy utilizada para estudiar efectos locales sobre las superficie de cristales [48, 49, 50]. Usualmente, la dinámica molecular tiene un costo computacional elevado y, por lo tanto, los sistemas que permite analizar son, en general, de reducido tamaño, y para periodos de tiempo breves.

1.4. Modelos continuos: Ecuación de Mullins

La teoría que describe la evolución de la interfaz de una muestra sólida por corrientes de difusión superficial, tomando la materia como un medio continuo, fue desarrollada en los 50's por Mullins [18, 19] y Herring [20]. En estos trabajos, asumiendo que todas las propiedades de la superficie son independientes de la orientación, se deduce que la evolución de la interfaz satisface siguiente relación, conocida como *ecuación de Mullins*:

$$\nu_n = -K\Delta_S\mathcal{C}. \quad (1.1)$$

En esta ecuación, ν_n representa la velocidad normal en un punto dado de la interfaz, Δ_S es el laplaciano intrínseco de la superficie (también llamado operador de Laplace-Beltrami), \mathcal{C} es la curvatura local y el coeficiente K depende tanto del tipo de material considerado como de la temperatura a través de la siguiente relación:

$$K = \frac{D_S\gamma\Omega^2\nu}{k_B T}, \quad (1.2)$$

siendo D_s la constante de difusión, γ la tensión superficial, Ω el volumen atómico, ν la densidad de adátomos en la superficie, k_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta.

1.4.1. Teoría lineal de difusión superficial

En las primeras décadas que siguieron al trabajo de Mullins [18] en el cual introdujo su modelo continuo de difusión superficial, las aplicaciones de tal teoría estuvieron principalmente confinadas a la así llamada “aproximación de bajas pendientes” o “teoría lineal de difusión superficial”, principalmente debido a la reducción en la complejidad de las ecuaciones asociadas que esta aproximación conlleva.

Como los aspectos esenciales de esta teoría lineal de difusión superficial se ponen de manifiesto ya en el caso de interfaces unidimensionales, por simplicidad, supongamos que en un determinado instante t tenemos una curva plana que representa una dada interfaz, y que puede ser pensada como la gráfica de cierta función $y(x, t)$. Bajo esta suposición, el laplaciano intrínseco de la superficie Δ_S puede ser escrito como

$$\Delta_S\mathcal{C} = \frac{\partial^2\mathcal{C}}{\partial s^2}, \quad (1.3)$$

donde s es el parámetro longitud de arco que describe la interfaz y, utilizando que

$$\nu_n = \left(1 + (y')^2\right)^{-1/2} \frac{\partial y}{\partial t}, \quad (1.4)$$

reescribimos la ecuación (1.1) de la siguiente manera:

$$\frac{\partial y}{\partial t} = -K \left(1 + (y')^2\right)^{1/2} \frac{\partial^2 \mathcal{C}}{\partial s^2}. \quad (1.5)$$

Luego, utilizando la relación

$$\frac{\partial}{\partial s} = \frac{\partial x}{\partial s} \frac{\partial}{\partial x}, \quad (1.6)$$

y considerando que una forma de escribir la curvatura de la función $y(x, t)$ es [51]:

$$\mathcal{C} = \frac{y''}{\left(1 + (y')^2\right)^{\frac{3}{2}}}, \quad (1.7)$$

donde $y' = \frac{\partial y}{\partial x}$, encontramos que la ecuación de Mullins puede ser escrita como:

$$\frac{\partial y}{\partial t} = -K \frac{\partial}{\partial x} \left[\left(1 + (y')^2\right)^{-1/2} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{y''}{\left(1 + (y')^2\right)^{3/2}} \right) \right]. \quad (1.8)$$

Al ser esta una ecuación en derivadas parciales de cuarto orden y no lineal, no es posible hallar una solución analítica exacta en su caso general, pudiéndose resolver analíticamente sólo en su límite lineal: en efecto, en el caso en que la relación entre la altura y el ancho del perfil es pequeña, es decir, cuando es válido que $|\frac{\partial y}{\partial x}| \ll 1$, la ecuación (1.8) se reduce a

$$\frac{\partial y(x, t)}{\partial t} = -K \frac{\partial^4 y}{\partial x^4}. \quad (1.9)$$

Esta es una ecuación en derivadas parciales, para la cual podemos buscar soluciones de variables separadas. En efecto, proponiendo una solución de la forma $y(x, t) = X(x)T(t)$ y sustituyendo en la ecuación (1.9) se obtiene

$$\frac{T'(t)}{-KT(t)} = \frac{X''''(x)}{X(x)}. \quad (1.10)$$

Como el lado izquierdo de esta ecuación sólo puede depender de t y el lado derecho sólo de x , ambos términos deben ser constantes. Llamando α a esta constante, podemos escribir:

$$T'(t) = -K\alpha T(t), \quad (1.11)$$

y

$$X''''(x) = \alpha X(x). \quad (1.12)$$

Ambas ecuaciones se pueden integrar fácilmente debido a su carácter lineal aplicando, por ejemplo, el método de la ecuación característica [52]. Las respectivas soluciones van a ser de la forma:

$$T(t) = Ae^{-\alpha Kt}, \quad (1.13)$$

$$X(x) = B \sin(\alpha^{1/4} x) + C \cos(\alpha^{1/4} x) + D \exp(\alpha^{1/4} x) + E \exp(-\alpha^{1/4} x). \quad (1.14)$$

Si buscamos soluciones periódicas, para una condición inicial que consista en un único modo de Fourier de periodo $\frac{\lambda}{n}$, por ejemplo $y(x, 0) = A \sin((n\frac{2\pi}{\lambda}) x)$ se puede determinar fácilmente que la constante de decaimiento α estará dada por $\alpha = (n\frac{2\pi}{\lambda})^4$, mientras que el resto de los coeficientes deben ser $B = 1$, $C = D = E = 0$. De esta manera, la solución a la ecuación (1.9) que nos da la evolución temporal de un único modo de Fourier tiene la forma:

$$y(x, t) = A \exp(-K\beta^4 t) \sin(\beta x), \quad (1.15)$$

donde A es la amplitud inicial y $\beta = (n\frac{2\pi}{\lambda})$. Esta ecuación indica que cada modo de Fourier decae exponencialmente con el tiempo, con una vida media que es proporcional a la *cuarta potencia* de la longitud de onda $\frac{\lambda}{n}$. Esta dependencia nos permite entender al proceso de difusión superficial como una especie de “filtro pasa-bajo”, debido a que atenúa rápidamente las componentes de alta frecuencia espacial de las interfaces. Vale la pena remarcar que este simple hecho tiene una importante conclusión: *los efectos del proceso de difusión superficial se pueden notar más rápidamente a medida que se reducen las dimensiones del sistema considerado*. En este contexto, resulta fácilmente comprensible el rol dominante que juega la difusión superficial conforme nos acercamos, en lo que se refiere a la miniaturización de dispositivos, a la nanoescala.

A partir de la linealidad de la ecuación (1.9) podemos encontrar nuevas soluciones aplicando el principio de superposición a la evolución de los modos de Fourier individuales. A modo de ejemplo, tomemos una solución de la forma dictada por la ecuación (1.15), pero teniendo en cuenta los dos primeros armónicos, correspondientes a $n = 1$ y $n = 2$:

$$y(x, t) = A_1 \exp\left(-K\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4 t\right) \sin\left(\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)x\right) + A_2 \exp\left(-K\left(2\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4 t\right) \sin\left(\left(2\frac{2\pi}{\lambda}\right)x\right), \quad (1.16)$$

quedando la constante de decaimiento del segundo armónico multiplicada por un factor (2^4) (para un valor de n arbitrario dicho factor sería n^4), el

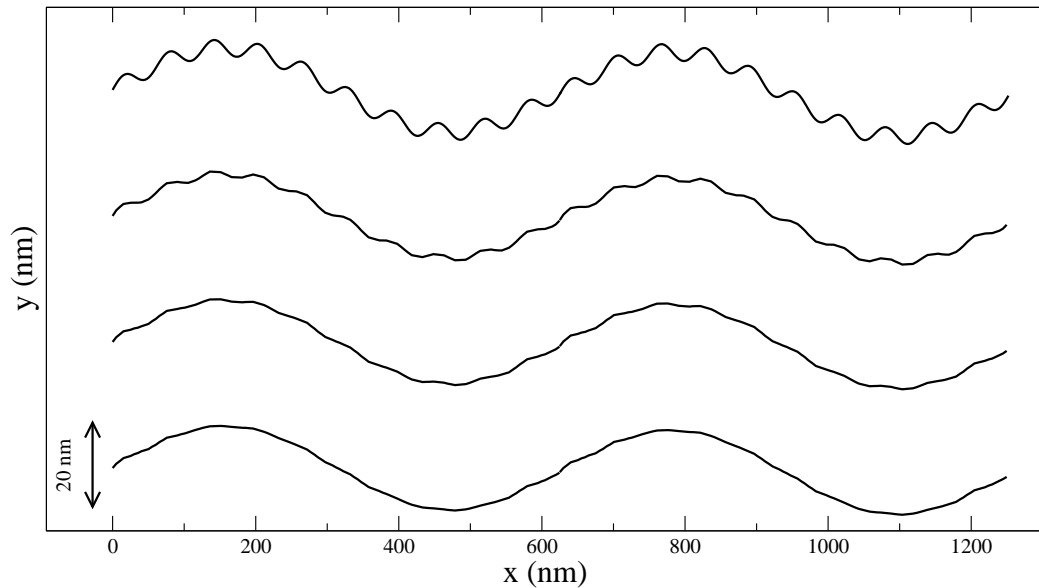


Figura 1.1: El proceso de difusión superficial actuando como “filtro pasa-bajo”. Se observa que, gracias a la mayor velocidad de decaimiento del armónico de orden superior, luego de un breve periodo de tiempo, la morfología es determinada únicamente por el primer armónico.

cual genera que este término decaiga rápidamente, y por lo tanto, que la morfología de la curva sea dominada sólo por el primer armónico. Esto se muestra en la figura 1.1 en la cual se tomaron valores de los parámetros $A_1 = 1$ y $A_2 = 0,2$, mientras que para los armónicos se tomó el primero ($n_1 = 1$) y el décimo ($n_2 = 10$) a fin de enfatizar el efecto mencionado.

Con mayor generalidad, si tenemos una interfaz inicial arbitraria la misma contendrá, en principio, infinitas componentes espectrales que, asumiendo que se cumplen las condiciones de aplicabilidad de la aproximación de bajas pendientes, van a tener diferentes tiempos de decaimiento al aplicar un tratamiento térmico a la muestra. Debido a la dependencia de la constante de decaimiento α con el número espectral n , al cabo de un cierto lapso, el modo dominante será el de la componente fundamental, y por lo tanto, la morfología de dicha interfaz será eventualmente una senoide “pura”. Esta predicción teórica ha sido verificada experimentalmente por Tanaka *et al.*[21] y aplicada a sistemas basados en estructuras de silicio bi-periódicas. Mediante el uso de la técnica de litografía, que consiste en utilizar una capa sensitiva a la radiación para formar patrones bien definidos sobre una superficie [53], Tanaka *et al.*[21] generaron patrones rectangulares bi-periódicos, es decir (suponiendo que la base del sustrato es paralela al plano xy), el patrón es

periódico tanto en la dirección del eje x como en la dirección del eje y . Luego, estos patrones fueron tratados térmicamente bajo condiciones de atmósfera controlada y, mediante microscopía de fuerza atómica, se observó que los patrones adoptaron formas cuasi-sinusoidales (las desviaciones respecto de una onda sinusoidal pura son atribuidas a la anisotropía del material).

El modelo continuo de evolución morfológica por procesos de difusión superficial delineado hasta aquí, se puede generalizar de manera tal de incluir otros procesos de transporte de materia que pueden ser relevantes al realizar tratamientos térmicos sobre diversos sistemas. En particular, si incluimos en el modelo lineal las contribuciones debidas al proceso de evaporación-condensación, la ecuación (1.9) debe ser intercambiada por la siguiente forma generalizada [18]:

$$\frac{dy}{dt} = \nu y'' - K y'''' , \quad (1.17)$$

en donde el término $\nu y''$ representa la contribución asociada al proceso de evaporación-condensación. Luego de un análisis análogo al realizado anteriormente, se puede mostrar que, para una condición inicial $y(x, t = 0) = A \sin(\frac{2\pi}{\lambda} x)$, la solución a tiempo t viene dada por:

$$y(x, t) = A \exp \left(- \left[\nu + K \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 \right] \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 t \right) \sin \left(\frac{2\pi}{\lambda} x \right). \quad (1.18)$$

La ecuación (1.18) nos muestra que, a medida que reducimos las dimensiones del sistema considerado, es decir, a medida que λ se hace más pequeño, más importante resulta la contribución al decaimiento del término de difusión superficial respecto del de evaporación-condensación, debido a que la constante de decaimiento contiene el factor $\nu + K(\frac{2\pi}{\lambda})^2$. Este efecto es el responsable del hecho de que, en la mayor parte de los casos, el proceso de difusión superficial ejerce una contribución dominante en la escala sub-micrométrica. En este contexto, en el presente trabajo de Tesis, en el cual nos interesa estudiar sistemas en la micro/nano-escala, vamos a enfocar nuestro estudio en el proceso de difusión superficial.

1.4.2. Fuera del límite lineal de difusión superficial

En los últimos años, los tratamientos térmicos en muestras semiconductoras de alta razón de aspecto han sido muy utilizados. En particular, recientemente se han encontrado diversas aplicaciones tecnológicamente importantes en la industria de los semiconductores de los tratamientos térmicos de alta temperatura en atmósfera controlada de hidrógeno, lo que la posiciona como

una técnica muy útil para obtener dispositivos con propiedades fotónicas o electrónicas específicas.

Aunque existen aplicaciones experimentales que se basan en resultados de la teoría lineal de difusión superficial [21], la mayor parte de las aplicaciones en nuestros días de los tratamientos térmicos de alta temperatura son realizados sobre muestras que presentan una alta razón de aspecto, y que, por lo tanto, se encuentran fuera de las condiciones de aplicabilidad de la aproximación de bajas pendientes.

Como ya hemos mencionado, en la actualidad esta técnica es aplicada a patrones de alta razón de aspecto para, por ejemplo, formar cavidades en el seno de una estructura de silicio [27] con el fin de optimizar el funcionamiento de transistores por medio de la optimización del medio dieléctrico que lo conforma, o para generar cables fotónicos con el fin de generar dispositivos ópticos ultra compactos [24], así como redondear puntas agudas, lo cual es crucial para suprimir la concentración de campos eléctricos en estos puntos [35]. Por otro lado, se ha demostrado que este tipo de tratamiento, también es utilizado para reducir la rugosidad de las distintas estructuras, lo cual es un problema en muchas aplicaciones como ser las pérdidas por dispersión que genera esta rugosidad en guías ópticas, o microespejos [29].

En este sentido, resulta importante estudiar las propiedades que presenta el proceso de difusión superficial sobre estructuras de alta razón de aspecto. Por lo tanto, cabe preguntarse, ¿cómo se modifica la evolución de un único modo de Fourier $h(x, t) = A \exp(-K\beta^4 t) \sin(kx)$, fuera de la aproximación de bajas pendientes? es decir cuando $A \gtrsim 1$.

A partir de una integración directa de la ecuación de Mullins se puede ver que la curva que describe la amplitud es más compleja que en el caso previo. En la figura 1.2 se observan, a la izquierda, dos perfiles rectangulares y su respectiva evolución a un tiempo δt posterior. En la parte superior de la figura 1.2, donde se muestra la evolución de una interfaz en la cual la aproximación de bajas pendientes es válida, se observa que la morfología de la curva decaída es sinusoidal (línea en rojo), y a la derecha del mismo, se observa que el decaimiento de su amplitud en el tiempo es exponencial. Mientras que, en la parte inferior de la figura, se muestra la evolución de un perfil que presenta alta razón de aspecto, y al que, por lo tanto, no es aplicable la aproximación de bajas pendientes. Puede observarse allí, que la curva decaída (línea en rojo) presenta puntos multivaluados, es decir, donde no puede describirse la interfaz como la gráfica de una función monovaluada $y(x)$. Por otro lado, analizando el decaimiento de la amplitud para este patrón, puede verse claramente que este deja de ser exponencial. Desde un punto de vista puramente geométrico, podemos caracterizar la transformación morfológica que sufre la estructura de alta razón de aspecto como una *pérdida espontánea*

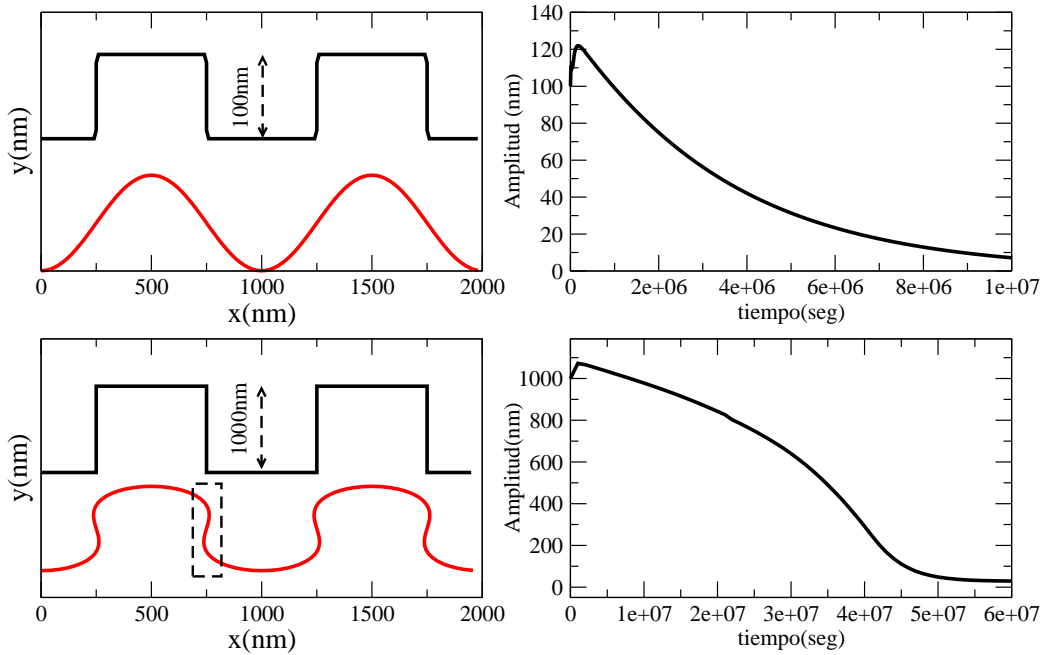


Figura 1.2: Del lado izquierdo: Comparación del decaimiento de dos perfiles rectangulares mediante el proceso de difusión superficial de amplitudes 100nm (arriba) y 1000nm (abajo). La línea entrecortada indica una región en la cual la interfaz de alta razón de aspecto ha perdido su carácter monovaluado. A la derecha: evolución de la amplitud en el tiempo para los perfiles de la izquierda. Puede verse como en el caso de alta razón de aspecto (inferior) la curva claramente se aleja del régimen exponencial.

de la convexidad, en el sentido de que la región bajo la interfaz pasa de ser convexa a cóncava durante un estadio intermedio de su evolución, mientras que recupera su convexidad en el tramo final del proceso.

Como un antecedente a tal estudio, en los últimos años se han realizado trabajos teóricos sobre esta clase de sistemas [39, 54, 55], en particular referidos a la descripción matemática de las morfologías características observadas en la figura anterior. Tales trabajos están basados en una descripción paramétrica explícita de la interfaz, la cual depende de dos coeficientes que evolucionan en el tiempo ($A = A(t)$ y $B = B(t)$), cuya expresión viene dada por la ecuación:

$$(x(p, t), y(p, t)) = \left(p - B(t) \sin \left(2 \frac{2\pi}{\lambda} p \right), A(t) \sin \left(\frac{2\pi}{\lambda} p \right) \right). \quad (1.19)$$

Aunque este enfoque ha resultado muy apropiado para describir los aspectos

morfológicos del decaimiento, su poder predictivo en lo que concierne a los aspectos cinéticos del mismo ha sido bastante limitado.

1.5. Objetivos de la presente Tesis

Dentro del amplio marco delineado en las secciones previas, en el presente trabajo de Tesis tenemos como objetivo realizar un exhaustivo estudio acerca de las propiedades cinéticas y morfológicas de estructuras de alta razón de aspecto evolucionando bajo la acción del proceso de difusión superficial, el cual representa generalmente el mecanismo de transporte de materia dominante en la nanoescala.

El comportamiento de estos sistemas está claramente fuera del alcance de la teoría lineal de difusión superficial, por lo que tales sistemas presentan novedosas propiedades que pueden ser explotadas en diferentes tipos de nanodispositivos [56].

Este estudio, tanto teórico como computacional, es relevante no sólo en lo que se refiere a tratamientos térmicos de altas temperaturas, sino también a temperatura ambiente, en donde el proceso de difusión superficial ha mostrado jugar un papel determinante conforme avanza el grado de miniaturización de los diversos dispositivos. De esta manera, el análisis llevado a cabo en el presente trabajo de Tesis está directamente relacionado con el importante problema de la estabilidad térmica de las nanoestructuras.

La exploración de esta clase de sistemas ha sido realizada desde una perspectiva de modelado multiescala utilizando técnicas apropiadas en cada caso, como son (desde la nanoescala a la microescala, en un orden creciente de escalas) la Dinámica Molecular, el método de Monte Carlo Cinético y el modelado con variables continuas.

De este modo, el presente trabajo de Tesis Doctoral ha contemplado el estudio teórico y el desarrollo de modelos computacionales acerca de los efectos que causa el proceso de difusión superficial actuando sobre distintos tipos de estructuras de alta razón de aspecto. Tal estudio presenta un intrínseco interés en diversas áreas de la nanociencia y la nanotecnología, involucrando de manera interdisciplinaria aspectos físicos y químicos.

El resto de la Tesis ha sido organizado de la siguiente manera: en el capítulo 2, titulado “Metodología”, haremos una revisión de los conceptos fundamentales así como de las herramientas que emplearemos a lo largo de la Tesis. El capítulo 3, titulado “Difusión superficial en patrones micro/nanoestructurados”, encara el enfoque mesoscópico de la teoría de Mullins aplicado a estructuras con simetría de inversión, y se propone un novedoso conjunto de soluciones que nos permiten encarar el problema de la evolución temporal

de las interfaces de una manera alternativa. El capítulo 4, denominado “Difusión superficial sobre patrones asimétricos”, está dedicado a generalizar los resultados del capítulo previo, lo cual provee de un mayor alcance al método, desde el punto de vista de las posibles aplicaciones. En el capítulo 5, denominado “Simulaciones con modelos discretos”, se realiza una comparación entre los resultados expuestos mediante la técnica de modelado continuo con dos métodos discretos de simulación, el método de dinámica molecular y el método de Monte Carlo cinético. Es digno de mención el hecho de que en el capítulo 5 se comparan los resultados obtenidos mediante tres métodos de naturaleza totalmente distinta que son aplicados al estudio de un mismo problema. En los capítulos 3 y 4, en los que se presentan resultados con modelos continuos, los sistemas considerados son esencialmente bidimensionales, aunque pueden extenderse trivialmente a sistemas tridimensionales en el caso de sistemas invariantes ante traslaciones a lo largo de cierto eje, caso que usualmente se presenta en sistemas experimentales, por lo que esta restricción no afecta mayormente la relevancia de los resultados presentados. Algunos ejemplos de sistemas tridimensionales con un grado menor de simetría se consideran en el caso de las simulaciones con métodos discretos, en el capítulo 5. Finalmente, el capítulo 6 está dedicado a exponer las conclusiones principales del presente trabajo de Tesis.

Capítulo 2

Metodología

2.1. Introducción

A partir del desarrollo de las computadoras digitales, en los años 50's, el papel que estas juegan en la resolución de diversos problemas científicos (¡y de la vida cotidiana!) cobra cada vez mayor importancia. Tal es así, que en las últimas décadas se ha introducido lo que algunos denominan como la tercera metodología de la investigación: las simulaciones computacionales [57]. El objetivo de tales simulaciones, es resolver modelos teóricos complejos haciendo uso intensivo de una herramienta tan fundamental en nuestros días como es la computadora. Indudablemente este método, considerado en general de carácter complementario pero muchas veces alternativo a los modos tradicionales de hacer ciencia (experimental y teórico), ha ejercido en prácticamente todos los campos de la ciencia un fuerte impacto [58].

En 1965, uno de los cofundadores de la empresa Intel, G. Moore publicó un trabajo en el que predice que el número de transistores que pueden ser incluidos en un circuito integrado crece de manera exponencial, más específicamente, que se duplica cada año [59]. Aunque años más tarde la predicción fue corregida por el propio Moore, afirmando que el período de duplicación de los transistores es de 18 meses, este rápido crecimiento ha tenido un papel determinante en el desarrollo de la industria de los semiconductores, encargada de producir los microprocesadores, entre muchos otros circuitos integrados, lo que nos permite hoy en día disponer de computadoras personales, Internet de alta velocidad, GPS, teléfonos celulares, etc., cada día con más y mejores prestaciones. En particular las computadoras, como consecuencia directa de este desarrollo, incrementan sus prestaciones y velocidad de cálculo de manera similar, con lo cual las simulaciones computacionales, inicialmente restringidas a sistemas muy simples, constituyen hoy una he-

herramienta de gran utilidad para el estudio de problemas complejos, tanto en campos científicos teóricos como experimentales.

Desde una perspectiva general, modelar un sistema (ya se trate de un sistema físico, químico, biológico, etc.) consiste en identificar los elementos constitutivos esenciales y su modo de interacción. En tal sentido, una gran variedad de sistemas pueden modelarse en un marco metodológico general. En el área de la Física, fue un trabajo de Metropolis *et al.* [60] el que introdujo, a comienzos de la década del 50, las simulaciones computacionales como una herramienta con la cual resolver problemas en sistemas de muchos cuerpos [61]. Luego, en un breve lapso de tiempo, los resultados obtenidos, principalmente en mecánica estadística clásica [62], dieron credibilidad al método lo cual produjo una rápida expansión a una gran diversidad de áreas de interés tanto en lo que se refiere a las ciencias básicas como a las aplicadas y a la industria [63].

Algunas de las ventajas más importantes del modelado computacional son:

- Permite barrer un sinnúmero de configuraciones experimentales sin ningún tipo de restricciones (incluso sistemas carentes de significado físico, pero de interés teórico como podrían ser interacciones o problemas de dimensionalidad arbitraria).
- Se puede aislar el efecto de diversos parámetros que en la realidad se encuentran acoplados, lo que posibilita el estudio de distintos efectos de manera independiente, que en ocasiones resulta importante para comprender el comportamiento de un sistema complejo.
- Permite estudiar condiciones y parámetros que, en un experimento real, podrían ser muy costosas.
- Se pueden simular condiciones extremas sin riesgos personales o ambientales.
- Permite reproducir experimentos de laboratorio y contrastar resultados, permitiendo monitorear en todo momento la totalidad de las variables introducidas en la simulación.
- Se pueden manejar las escalas temporales y/o espaciales a fin de observar tanto el detalle de los procesos como el comportamiento global.

Claramente, no todas son ventajas en cuanto a las simulaciones. En efecto, podemos mencionar las siguientes limitaciones que generalmente presentan las simulaciones computacionales:

- A pesar del gran avance del poder de cálculo de las computadoras actuales, las escalas que pueden simularse, tanto espaciales como temporales, siguen siendo muy limitadas aún en nuestros días, particularmente en los casos en que se requiere un elevado grado de precisión.
- El número de grados de libertad que se introducen en los sistemas simulados es acotado, por lo tanto, dependiendo del caso, tales simulaciones podrían no ser suficientemente realistas.
- Generar un nuevo modelo para describir de un modo medianamente realista un dado sistema puede ser complejo y demandar mucho tiempo.

En la actualidad, algunos de los métodos de simulación computacional mas utilizados y a los que dedicaremos parte de este capítulo, son:

- Integración Numérica: Es una técnica utilizada para resolver de manera aproximada ecuaciones diferenciales e integrales que no pueden ser resueltas analíticamente. Gracias tanto al avance de la computación, como al desarrollo de nuevos y mejores algoritmos, los métodos de integración numérica para estos tipos de ecuaciones se han enriquecido enormemente, convirtiéndose en un campo de gran importancia [64, 65, 66].
- Método de Monte Carlo: Este método representa la solución de un problema como un parámetro de una población hipotética, y usa una secuencia de números aleatorios para construir una muestra de la población, sobre la cual se puede realizar un análisis estadístico para obtener una estimación del parámetro, es decir, de la solución del problema [67, 68, 69, 70, 71].
- Dinámica Molecular: Es un método con el cual es posible calcular exactamente (en el sentido de que se trata de un método determinista) el comportamiento de un número considerable de partículas interactuantes a través de la resolución simultanea de sus ecuaciones del movimiento [72, 73, 74, 75].

Los métodos de Dinámica Molecular y de Monte Carlo han sido empleados inicialmente tanto para simular sistemas gaseosos como fases condensadas de la materia [76, 77, 62]. Su uso, así como el desarrollo de técnicas específicas, creció rápidamente en forma paralela al avance tecnológico de las computadoras. Desde una perspectiva general, estos métodos pueden considerarse como técnicas para generar un mapeo de las diferentes configuraciones de un sistema de partículas, es decir, puntos en el espacio de las fases compatibles

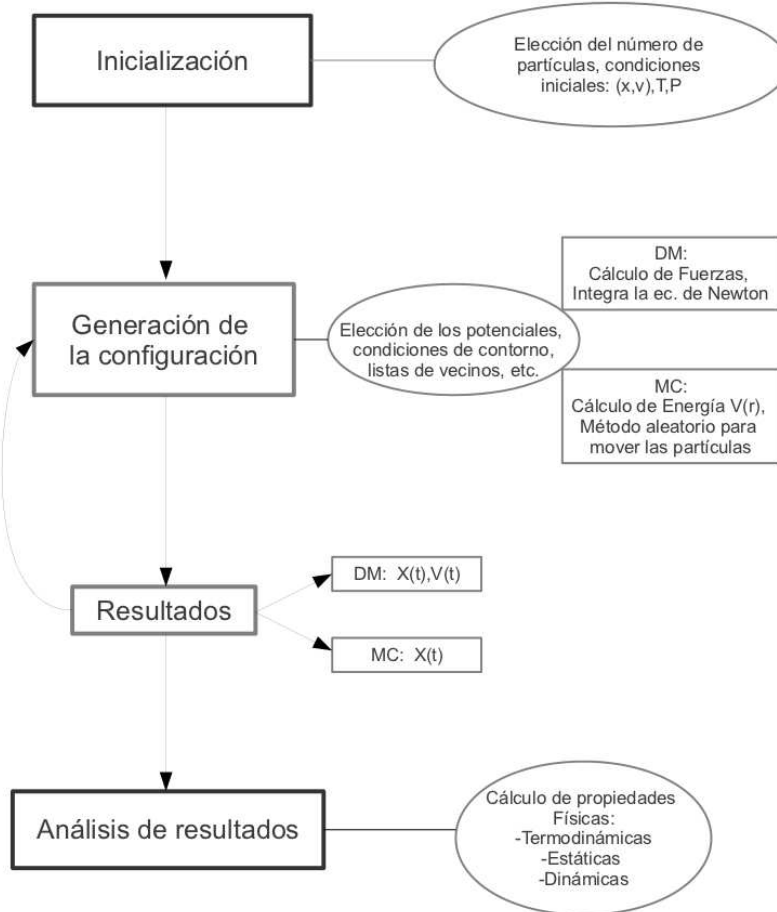


Figura 2.1: Diagramas de Flujo de una simulación típica con Dinámica Molecular y con el método de Monte Carlo.

con las condiciones externas impuestas. Los sistemas estudiados van desde simulaciones con unas pocas partículas hasta llegar en la actualidad incluso a sistemas con decenas de millones de átomos. Aunque tal número de partículas podría a primera vista aparecer como considerablemente grande, resulta insignificante comparado con el número de partículas que contiene un sistema aparentemente tan simple como es una gota de agua ($\approx \mathcal{O}(10^{23})$ moléculas). Típicamente, estas técnicas de simulación nos permiten estudiar diversos aspectos incluyendo propiedades estructurales, termodinámicas, mecánicas y cinéticas. La estructura conceptual básica de ambos métodos (y sus principales diferencias) se muestra esquemáticamente en el diagrama de flujo de la figura 2.1.

2.2. Métodos Numéricos

Cuando nos enfrentamos a las ecuaciones que describen un dado sistema fisicoquímico, no es lo habitual contar con una solución analítica exacta que permita su análisis. Por ello, y con el fin de encontrar una manera de hallar soluciones aproximadas a problemas analíticos, se desarrolló una rama de la matemática denominada Análisis Numérico, cuyo principal objetivo es generar soluciones aproximadas suficientemente precisas a los problemas con soluciones analíticas complejas o inexistentes.

Dentro de la gran variedad de problemas que abarca esta disciplina, como ser problemas con condiciones de borde, resolución de sistemas de ecuaciones, problemas de regresiones, optimización, problemas de autovalores, problemas en derivadas parciales, etc., se encuentra el de la resolución numérica de ecuaciones diferenciales ordinarias, que incluye, como caso particular, a la integración numérica. Es decir, el problema de calcular la integral definida

$$I = \int_a^b f(x)dx, \quad (2.1)$$

es equivalente a resolver el problema de valor inicial $I = y(b)$ para una ecuación diferencial ordinaria [78]

$$\frac{dy}{dx} = f(x), \quad (2.2)$$

con condición inicial $y(a) = 0$.

2.2.1. Integración numérica

Consideremos el problema de obtener una solución aproximada para una integral definida cuyo valor exacto no es posible calcularlo por otros métodos o, al menos, presenta un alto grado de dificultad. Para comprender el procedimiento del método de integración numérica, podemos utilizar el desarrollo de la integral de una función $f(x)$ como una suma de Riemann [79]. De este modo, una aproximación numérica al problema de integrar la función $f(x)$ en el intervalo $[a, b]$ (asumiremos que $f(x)$ es continua y definida positiva en el intervalo $[a, b]$), puede expresarse como:

$$\int_a^b f(x)dx \approx \sum_{i=1}^n f(x_i)(t_i - t_{i-1}), \quad (2.3)$$

donde $t_0 = a$, $t_n = b$, y donde hemos dividido el intervalo de integración $[a, b]$ en un dado número n de subintervalos. Luego, evaluando la función en

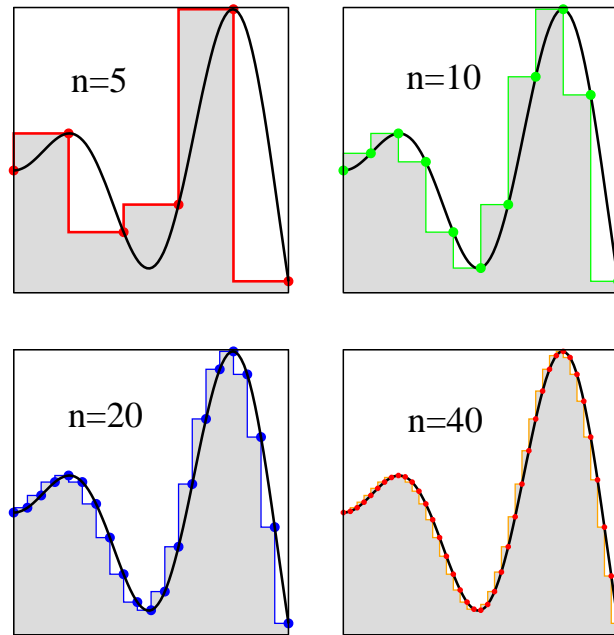


Figura 2.2: Esquema gráfico de la aproximación de la integral mediante sumas de Riemann. Puede observarse que la aproximación mejora a medida que se incrementa el número de subintervalos (n) en que se divide el intervalo $[a, b]$.

un punto conocido de cada subintervalo $x_i \in [t_i - t_{i-1}]$, es posible encontrar una aproximación del área encerrada por $f(x)$, el eje x y las rectas $x = t_i$ y $x = t_{i-1}$. Calculando de esta manera las áreas aproximadas para cada uno de los subintervalos y sumando tales áreas sobre todos ellos, vamos a obtener un resultado aproximado para área total encerrada por la curva $f(x)$, el eje x y las rectas $x = a$ y $x = b$, es decir, vamos a obtener un resultado aproximado del valor de la integral que deseamos conocer. Como es evidente, la aproximación se torna más y más precisa conforme crece el número n de subintervalos, como se muestra en la figura 2.2, donde hemos evaluado la función en el punto final de cada intervalo (lo cual es una decisión arbitraria, ya que podría seleccionarse cualquier punto de cada subintervalo).

Otra forma de visualizar este mismo hecho, es mediante el análisis del error. Una cota para el error cometido por este método, al dividir $[a, b]$ en n subintervalos y suponiendo la continuidad de la derivada de $f(x)$ en todo el intervalo, puede ser escrita como [80]:

$$E_R \leq \frac{M_1(b-a)^2}{2n}, \quad (2.4)$$

donde M_1 una cota para el valor absoluto de la derivada primera de la función

f en el intervalo $[a, b]$. Esto nos brinda información de cuán buena es una aproximación respecto del número de intervalos n que tomemos. Notemos que, en este caso, el error escala con el número n de subintervalos como $\frac{1}{n}$.

Existen muchos métodos posibles para implementar una integración numérica, siendo la mayoría de ellos, de carácter polinomial (en el sentido de que se aproxima a la función en cierto intervalo por determinado polinomio). No solo existen diferentes métodos correspondientes a tomar polinomios de diferentes grados en tales esquemas, sino que también existen variantes para aproximaciones polinómicas de un mismo grado. Por ejemplo, si en vez de evaluar la función en el extremo derecho de cada intervalo la evaluamos en el punto medio, es decir, $f(x_k) = f((x_i - x_{i-1})/2)$ (ambos esquemas aproximan la función por polinomios de grado cero, es decir, constantes), se desprende uno de los métodos más simples de este tipo, el cual se denomina *método del punto medio* o *regla del rectángulo*. Para un único subintervalo, es decir para $n = 1$, esta aproximación toma la forma:

$$\int_a^b f(x)dx \approx (b - a)f\left(\frac{a + b}{2}\right). \quad (2.5)$$

Si tomamos ahora el caso de $n > 1$ subintervalos de $[a, b]$, y evaluamos la función en el punto medio de cada intervalo, se obtiene lo que se denomina la fórmula expandida de este método, que puede ser escrita de la siguiente manera:

$$\int_a^b f(x)dx \approx \sum_{i=1}^n f\left(\frac{x_i - x_{i-1}}{2}\right)(x_i - x_{i-1}), \quad (2.6)$$

que nos proporciona una aproximación al valor de la integral que, naturalmente, mejora al tomar un número creciente n de subintervalos, lo cual puede verse de manera esquemática en la figura 2.3). Basándonos en la expansión de Taylor de la función f y considerando que su derivada de primer orden es continua, podemos obtener una cota para el error cometido por este método al tomar n segmentos de ancho $\Delta = (b - a)/n$ [78]:

$$E_M \leq \frac{M_2(b - a)^3}{24n^2}, \quad (2.7)$$

siendo M_2 una cota para el valor absoluto de la derivada segunda de la función f en el intervalo $[a, b]$, lo cual nos indica que, a medida que incrementamos el número de intervalos n , el error de esta aproximación se reduce con una dependencia de la forma $\frac{1}{n^2}$. Es destacable el hecho de que, respecto del método anterior, solamente modificando el punto en el que evaluamos la función en cada intervalo (primero en el extremo derecho, luego en el punto medio), la dependencia del error con n cambió de $\frac{1}{n}$ a $\frac{1}{n^2}$, por lo que el método

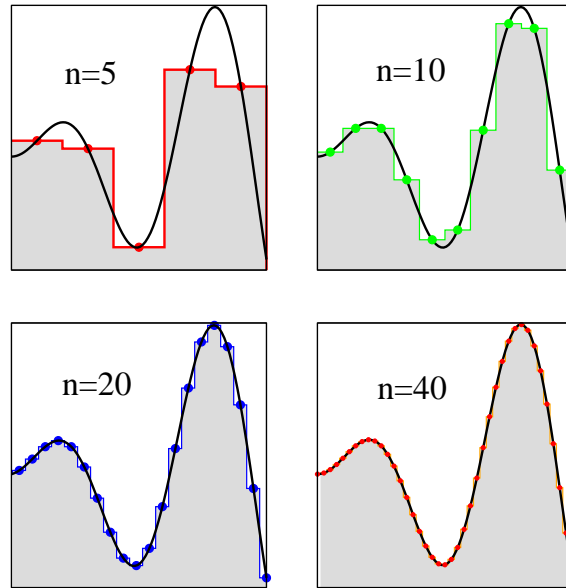


Figura 2.3: Gráfico esquemático de la aproximación de la integral mediante el método del punto medio a medida que se incrementa el número de subintervalos (n).

del punto medio presenta un mucho mejor comportamiento, respecto del error cometido, al incrementar el número de subintervalos.

Otro método, que supone conocidos los valores de la función en los extremos del intervalo, es decir, en los puntos $(a, f(a))$ y $(b, f(b))$, y toma el segmento recto que los une como aproximación a la función en este intervalo, es llamado habitualmente *regla del trapecio*. Esta una aproximación polinomial de primer orden y, para un único intervalo, toma la forma:

$$\int_a^b f(x)dx \approx (b-a) \frac{f(a) + f(b)}{2}. \quad (2.8)$$

Esta forma deriva del polinomio de primer orden que pasa por los puntos $(a, f(a))$ y $(b, f(b))$, que puede escribirse como:

$$P_1(x) = f(a) + \frac{f(b) - f(a)}{b-a}(x-a). \quad (2.9)$$

Dividiendo el intervalo $[a, b]$ en n subintervalos y sumando todas las contribuciones, podemos generalizar esta regla de la siguiente manera:

$$\int_a^b f(x) dx \approx \frac{b-a}{n} \left(\frac{f(a)}{2} + \sum_{k=1}^{n-1} f\left(a + k \frac{b-a}{n}\right) + \frac{f(b)}{2} \right). \quad (2.10)$$

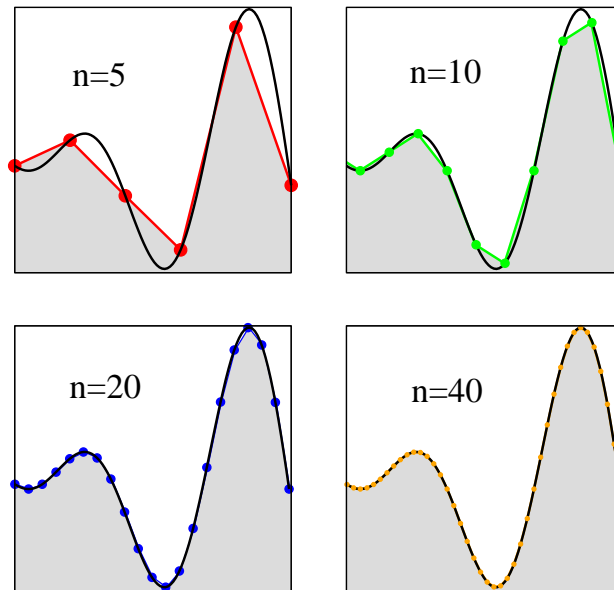


Figura 2.4: Esquema del procedimiento de la regla del trapecio. Se evidencia aquí el incremento de la precisión del método conforme se incrementa el número de intervalos n .

Aquí hemos tomado los subintervalos de la forma $[kh, (k+1)h]$, y una división regular para $h = (b-a)/n$ con $k = 0, 1, 2, \dots, n$. Esto se muestra en la figura 2.4 para cuatro valores distintos del parámetro n . En este caso, si f posee derivada segunda continua y asumimos que $|f''(x)| \leq M_2$ para todo valor de x en el intervalo $[a, b]$, una cota para el error cometido al aproximar una integral por este método es [78]:

$$E_T \leq \frac{M_2(b-a)^3}{12n^2}, \quad (2.11)$$

Cabe destacar, que a pesar de haber incrementado en un orden el grado del polinomio con el cual aproximamos la función respecto del método del punto medio, el error cometido por este método al tomar n subintervalos de $[a, b]$, decrece del mismo modo, es decir, con la dependencia $\frac{1}{n^2}$. Este hecho es entendible si consideramos el hecho de que la información que requiere cada método es equivalente. En efecto, el método del punto medio, para una cantidad n de intervalos, utiliza n puntos. Por su parte, el método del trapecio utiliza dos puntos por intervalo, pero cada intervalo comparte un punto con cada intervalo vecino, por lo tanto, para n intervalos el método utiliza sólo $n+1$ puntos, lo cual explica el por qué de que ambos métodos tengan una cota para el error del mismo orden.

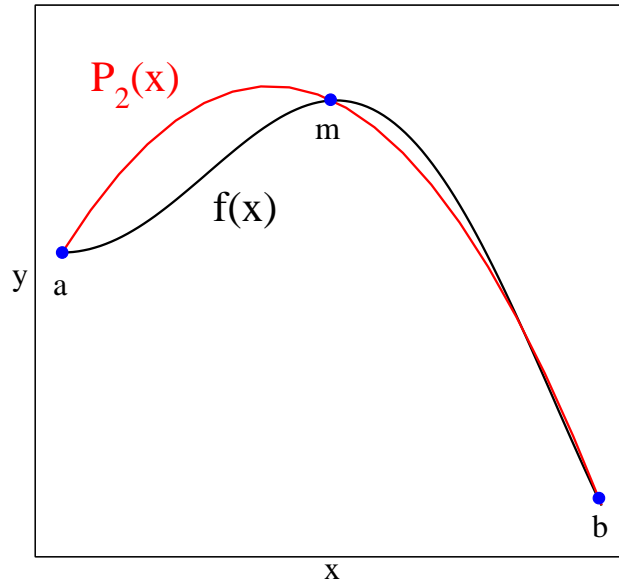


Figura 2.5: Esquema de la aproximación de Simpson para una función integrable $f(x)$ en un intervalo elemental $[a, b]$.

Las reglas de interpolación que utilizan polinomios en puntos equiespaciados del intervalo $[a, b]$ son denominadas *formulas de Newton-Cotes* (la regla del rectángulo y la del trapecio representan casos particulares de esta clase de formulas). También podemos utilizar polinomios de orden superior para hacer la interpolación, como por ejemplo la regla de Simpson, que utiliza polinomios de segundo orden, es decir, aproxima cada tramo de la curva por un segmento parabólico (de aquí que también este método es del tipo Newton-Cotes). El correspondiente polinomio $P_2(x)$ que describe esta aproximación en el intervalo $[a, b]$ es:

$$P_2(x) = f(a) \frac{(x-m)(x-b)}{(a-m)(a-b)} + f(m) \frac{(x-a)(x-b)}{(m-a)(m-b)} + f(b) \frac{(x-a)(x-m)}{(b-a)(b-m)}, \quad (2.12)$$

donde m es el punto medio del intervalo $[a, b]$. Un esquema de dicha aproximación puede visualizarse en la figura 2.5 trazada por la curva roja $P_2(x)$.

De esta manera puede deducirse la aproximación de Simpson para la integral de $f(x)$, la cual, para un único subintervalo ($n = 1$) toma la forma:

$$\int_a^b f(x) dx \approx \frac{b-a}{6} \left[f(a) + 4f\left(\frac{a+b}{2}\right) + f(b) \right]. \quad (2.13)$$

Mientras que si dividimos en $2n$ subintervalos (donde hemos tomado $2n$ en

lugar de n para simplificar la ulterior notación) el intervalo $[a, b]$ y sumamos las contribuciones de cada subintervalo, encontramos la fórmula extendida de Simpson, la cual puede ser escrita como [79]:

$$\int_a^b f(x) dx \approx \frac{(b-a)}{n} \left[f(a) + 2 \sum_{j=1}^{n-1} f(t_{2j}) + 4 \sum_{j=1}^n f(t_{2j-1}) + f(b) \right]. \quad (2.14)$$

Una cota para el error de este método al tomar n subintervalos, asumiendo que la función $f(x)$ tiene derivada de orden cuarto continua, está dada por [79]:

$$E_S \leq \frac{M_4(b-a)^5}{2880n^4}, \quad (2.15)$$

donde hemos tomado M_4 como una cota para el valor absoluto de la derivada cuarta de la función $f(x)$ para todo valor de x en el intervalo $[a, b]$. Puede observarse con facilidad, que el mejor de los métodos aquí presentados, en el sentido de que el error decrece más rápidamente al crecer la cantidad de subintervalos, es el método de Simpson.

Aunque, a los fines de esta introducción, los métodos expuestos abarcan los aspectos esenciales en lo que se refiere a integración numérica, existe una extensa variedad de procedimientos diferentes que involucran, por ejemplo, diferentes tamaños de intervalos entre los puntos de integración, variaciones en la cantidad de puntos que se consideran o la función con la que se extrapolan dichos puntos, etc.

2.2.2. Diferencias Finitas

Consideremos el problema de resolver una ecuación diferencial ordinaria con cierta condición inicial, problema que puede expresarse en la siguiente manera:

$$\frac{df}{dx} = g(x, f(x)) \quad (2.16)$$

$$f(x_0) = f_0$$

Son relativamente pocas las ecuaciones diferenciales que pueden ser completamente resueltas de forma analítica. En consecuencia, resulta relevante el desarrollo de métodos que nos permitan encontrar soluciones aproximadas a dichas ecuaciones. Los problemas que involucran ecuaciones diferenciales ordinarias de orden superior, pueden ser siempre reducidos a sistemas de ecuaciones diferenciales de primer orden, y por lo tanto, nos limitaremos a discutir esta clase de ecuaciones sin pérdida de generalidad.

La idea que subyace a cualquier método de resolución de un problema de condiciones iniciales surge de la definición misma de derivada. Sabemos que la derivada de una función $f(x)$ en el punto x_0 se define como:

$$f'(x_0) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x_0 + h) - f(x_0)}{h}, \quad (2.17)$$

y por lo tanto, una aproximación al valor real de la derivada surge de omitir el paso al límite tomando h pequeño pero *finito*:

$$f'(x_0) \approx \frac{f(x_0 + h) - f(x_0)}{h}. \quad (2.18)$$

Existe una gran diversidad de métodos para encontrar soluciones aproximadas a problemas que involucran ecuaciones diferenciales, algunos de los más simples de ellos son:

Método de Euler:

Supongamos que la función $f(x)$ es continua en el intervalo $[a, b]$, luego, para cualquier punto $x \in [a, b]$ es posible encontrar un valor aproximado de $f(x + h)$ para un valor de h suficientemente pequeño, mediante la aproximación de Taylor de primer orden, es decir:

$$f(x + h) \approx f(x) + hf'(x). \quad (2.19)$$

Al ser $f'(x) = g(x, f(x))$, combinando las ecuaciones (2.16) y (2.19) podemos escribir:

$$f(x + h) \approx f(x) + hg(x, f(x)). \quad (2.20)$$

Luego, esta ecuación se complementa con la elección de un paso de integración h y se toma una secuencia de puntos $x_0, x_1 = x_0 + h, x_2 = x_0 + 2h, x_3 \dots$; de esta manera, se construye un esquema recursivo f_n para estimar la solución exacta $f(x_n)$

$$f_{n+1} = f_n + hg(x_n, f_n). \quad (2.21)$$

Este procedimiento se conoce como el método de Euler “hacia adelante” y es un ejemplo de método explícito, ya que el nuevo valor para la función f_{n+1} queda definido en términos de cantidades conocidas, como son f_n y x_n .

En contraposición con el método anterior, el así llamado método de Euler “hacia atrás” es un método implícito, lo que indica que debemos resolver una ecuación para encontrar el valor de f_{n+1} . Ello se manifiesta de la siguiente manera: Si reemplazamos la ecuación (2.18) por

$$f'(x_0) \approx \frac{f(x_0) - f(x_0 - h)}{h}, \quad (2.22)$$

lo cual es equivalente a formar el cociente incremental con un incremento negativo (asumiendo $h > 0$) de la variable independiente, arribamos directamente a la ecuación que define el método de Euler hacia atrás:

$$f_{n+1} = f_n + hg(x_{n+1}, f_{n+1}), \quad (2.23)$$

donde vemos que en este caso f_{n+1} no está despejado de forma explícita. La ventaja de este tipo de métodos, es que generalmente son más estables, en el sentido de que se puede utilizar un paso h relativamente más grande, lo cual es una de las formas de reducir el costo computacional.

Para estimar una cota del error que cometemos al utilizar uno de estos métodos aproximados, suponiendo que $f(x)$ tiene derivada segunda continua, podemos utilizar el desarrollo de Taylor de segundo orden como:

$$f(x+h) = f(x) + f'(x)h + \frac{1}{2}f''(\nu)h^2, \quad (2.24)$$

siendo ν un punto en el intervalo $[x, x+h]$. Si reordenamos la ecuación 2.24, encontramos que:

$$\frac{f(x+h) - f(x)}{h} - f'(x) = \frac{1}{2}f''(\nu)h. \quad (2.25)$$

Si, del mismo modo que hicimos al discutir los métodos de integración numérica, tomamos una cota superior $M_d \geq (1/2)|f''(\nu)|$ para todo valor de ν en el intervalo $[x, x+h]$, una cota para el error cometido al utilizar este método viene dada por

$$E_d \leq M_d h, \quad (2.26)$$

cuya dependencia con el parámetro h es lineal, lo cual define estas aproximaciones como de primer orden. En caso de requerir mayor precisión, podemos recurrir a mayor cantidad de puntos de muestra. Si utilizamos por ejemplo los puntos $x-h, x, x+h$, y tomamos la diferencia entre los respectivos desarrollos de Taylor, encontramos que:

$$f(x+h) - f(x-h) = 2f'(x)h + f'''(x)\frac{h^3}{3} + O(h^4). \quad (2.27)$$

Reordenando los términos de esta ecuación, podemos arribar a la llamada *fórmula de diferencia centrada*

$$f'(x) = \frac{f(x+h) - f(x-h)}{2h} + O(h^2), \quad (2.28)$$

la cual es una aproximación de segundo orden para la derivada de $f(x)$. La diferencia, desde un punto de vista geométrico, se grafica en la figura

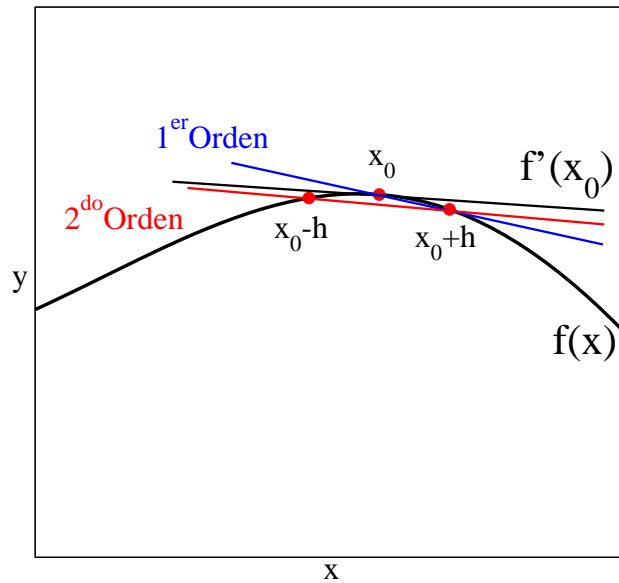


Figura 2.6: Esquema de las aproximaciones de diferencias finitas de primer y segundo orden en comparación con la derivada exacta en el punto x_0 .

2.6. Los métodos numéricos de integración y diferenciación pueden ser muy útiles, incluso en casos en los que las soluciones explícitas existen, ya que por ejemplo tales soluciones pueden utilizarse para testear la precisión y eficiencia de un dado método.

Aunque aquí nos hemos limitado a exponer las ideas fundamentales en las que se basan los métodos de solución numérica de sistemas de ecuaciones diferenciales, en la práctica se emplean métodos un tanto más sofisticados y de mayor orden que los de Euler [64]. Algunos ejemplos de ellos son los algoritmos de Verlet, “Velocity Verlet” o el “leapfrog”, comúnmente utilizados para integrar las ecuaciones de movimiento en Dinámica Molecular. A modo ilustrativo, el esquema básico del algoritmo de Verlet puede visualizarse si tomamos la expansión de Taylor hasta tercer orden para la posición $r(t)$, mediante un desplazamiento Δt positivo y uno negativo, es decir:

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{1}{2}a(t)\Delta t^2 + \frac{1}{6}b(t)\Delta t^3 + O(\Delta t^4),$$

$$r(t - \Delta t) = r(t) - v(t)\Delta t + \frac{1}{2}a(t)\Delta t^2 - \frac{1}{6}b(t)\Delta t^3 + O(\Delta t^4),$$

donde hemos llamado v a las velocidades, a a la aceleración y b a la derivada tercera de la posición respecto del tiempo. Sumando estas dos expresiones nos queda:

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) - r(t - \Delta t) + a(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^4),$$

con lo cual obtenemos una expresión para la posición en función de dos pasos anteriores y de la aceleración, que en el caso del método de DM, al integrar las ecuaciones de Newton, va a quedar directamente expresada en términos del gradiente del potencial (la fuerza) en función de la posición, esto es:

$$a(t) = -(1/m)\nabla V(r(t)).$$

Vale la pena mencionar que, así como el error en el caso del método de Euler hacia adelante era de orden 1, en el caso del presente método a pesar de ser localmente (al realizar una sola iteración) de orden 4, globalmente (al realizar n iteraciones) el error es de orden 2 al igual que para el caso del método de diferencias centradas.

2.3. Método de Monte Carlo

El nombre del método de Monte Carlo fue elegido por N. Metropolis en 1947, evocando a la ciudad conocida por sus casinos, debido a que el método hace uso extensivo de números aleatorios [61] y fue utilizado por primera vez, en el título de un trabajo realizado por Metropolis y Ulam en Los Alamos [81]. A pesar de ello, los primeros antecedentes del método de Monte Carlo (MC) se remontan a los primeros años de la década del 40, cuando Stanislav Ulam jugando al solitario se preguntó sobre la probabilidad de ganar un partido [82]. Al intentar resolver dicho problema, observó que el número posible de maneras diferentes de ordenar una baraja inglesa de naipes es $52! \approx 10^{68}$ con lo cual, resultaba imposible calcular exactamente la probabilidad de ganar (recurriendo a completar el juego para la totalidad de los casos). Sin embargo, se dio cuenta de que con solo jugar ≈ 100 partidos, podía obtener una buena estimación del resultado. Esta observación sugiere una manera alternativa de abordar el problema causado por el crecimiento exponencial del número de diferentes configuraciones disponibles de un sistema respecto del número de estados posibles. Sin embargo, en general los estados posibles de un sistema no son igualmente probables, por lo que es imprescindible utilizar la distribución de probabilidad de dichos estados para estimar las propiedades de tal sistema.

Para introducirnos en el enfoque propuesto por el método de Monte Carlo, consideremos el siguiente ejemplo: supongamos que contamos con una grilla de 8×8 casilleros, y que cada uno de ellos tiene dos posibles estados (cualquier similitud con la leyenda de Sessa, el ajedrez y el trigo es mera coincidencia), por lo tanto, la cantidad de configuraciones posibles para el sistema es de 2^{64} . Asignando a cada una de estas configuraciones una probabilidad $p(x_i)$, podemos calcular el valor medio de una función arbitraria $f(x)$ como:

$$\langle f \rangle \equiv \sum_{x_i} f(x_i)p(x_i), \quad (2.29)$$

cuya suma explícita es imposible de realizar sabiendo que el orden del número de sumandos es $\approx 10^{20}$. El método de Monte Carlo aproxima dicha suma teniendo en cuenta sólo un número $M \ll 2^{64}$ de configuraciones x_i con sus respectivas probabilidades $p(x_i)$. La correcta elección del espacio de muestra y sus probabilidades es crucial para el método.

El método de Monte Carlo es estocástico en el sentido de que se basa en el empleo de números aleatorios y hace uso de conceptos de probabilidades y estadística para estudiar un dado problema. Hoy en día puede encontrarse que el método de MC ha sido utilizado en áreas tan diversas como economía

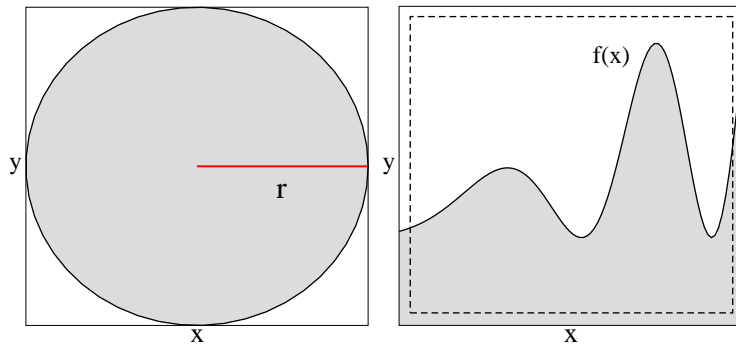


Figura 2.7: (izquierda) Representación del cálculo de π a través de la relación entre las áreas de un círculo de radio r inscrita en un cuadrado de lado $2r$. (derecha) El mismo método puede ser utilizado para calcular una integral arbitraria.

[83], astronomía [84], medicina [85] o dinámica de proteínas [86] entre muchas otras. En particular, en el área de la fisicoquímica, el método de MC nos permite modelar sistemas mas complejos de lo que podemos tratar analíticamente (o al menos con mayor facilidad).

2.3.1. Conceptos básicos

Para comprender la esencia del método de MC, analicemos una de las aplicaciones más sencillas del método y que, a pesar de ello, sigue siendo de gran utilidad práctica: el método de integración al azar. Supongamos que queremos calcular el valor del número π . Tomemos entonces una circunferencia de radio $r = 1$ inscrita en un cuadrado (claramente de lado $2r$) como se muestra en la figura 2.7.

Luego, el problema se reduce a calcular la relación entre las áreas de ellos, es decir, conociendo que el área de la circunferencia es πr^2 y que la del cuadrado es $(2r)^2$, podemos tomar su cociente y obtener una relación para el valor de π (ya que este cociente nos dará por resultado $\pi/4$). Para hacer esto, supongamos que uno lanza semillas de lino desde un décimo piso hacia la vereda de la calle (una sutil manera de asignar aleatoriedad a la posición donde van a caer tales semillas), cuyas baldosas cuadradas tienen justamente por motivo, una circunferencia inscrita. Luego de este divertido episodio, bajamos a verificar la forma en que las semillas han quedado distribuidas en la vereda (suponiendo también que el viento no era excesivo!). Hacemos entonces el recuento de semillas teniendo en cuenta si cayeron dentro o fuera del círculo, y haciendo este cociente podremos, si el número de semillas es lo suficientemente grande, obtener una buena aproximación del valor de π . Cla-

ramente, realizar este recuento no es tarea sencilla (sobre todo en lo que a los calambres respecta) y, por ello, uno recurre a las computadoras con las cuales uno puede generar posiciones al azar dentro del rango de valores deseados utilizando un generador de números aleatorios. Vale la pena destacar que, a pesar de existir muy buenos generadores de números aleatorios (números sin correlación), al trabajar con computadoras, las cuales son totalmente deterministas (hacen sólo lo que se les pide que hagan, por mas que muchas veces creamos que esto no es así!) estos números son en realidad *pseudoaleatorios* [67]. Estos números son generados a través de un conjunto de operaciones aplicadas a un primer número llamado *semilla*, que es usualmente ingresado por la persona que realiza la simulación. Si se toma la misma semilla, se obtendrá el mismo conjunto de números pseudoaleatorios, y por ello en general los programas generadores de número aleatorios toman por semilla algún dato relacionado con el sistema, como por ejemplo la fecha o la hora, de modo de tomar siempre valores diferentes para la semilla.

Ahora bien, en general, el método de MC puede ser interpretado como una técnica de integración numérica, donde la componente aleatoria que caracteriza el problema específico queda definida por la distribución de probabilidades utilizada. En el ejemplo anterior, utilizamos de manera directa los números aleatorios para ubicar puntos (semillas) sobre una grilla (baldosa), es decir, tomamos pares de valores aleatorios (x, y) ambos en el intervalo $[-r, r]$, los ubicamos en el cuadrado de lado $2r$, y luego realizamos un recuento de la cantidad de puntos que cayeron dentro y fuera del círculo de radio r . Esto es equivalente a tomar una distribución de probabilidades constante.

Desde el punto de vista de las aplicaciones a la Física, las primeras aplicaciones del método de Monte Carlo fueron en el área de la mecánica estadística, fundamentalmente tratando de generar muestras poblacionales de sistemas en equilibrio termodinámico a cierta temperatura, es decir, con una distribución de Boltzmann. Este tipo de problema no define unívocamente las amplitudes de transición entre los diferentes estados, por lo que diferentes implementaciones son posibles, que reproducen en forma correcta las propiedades de los sistemas en equilibrio termodinámico, difiriendo únicamente en cosas tales como eficiencia computacional, simplicidad de implementación, etc. Uno de los algoritmos más utilizados para resolver problemas de este tipo, es el llamado *algoritmo de Metropolis*. De manera esquemática, este algoritmo procede del siguiente modo: Dada una configuración inicial, de forma aleatoria elegimos un elemento del sistema verificando en cual de los posibles estados se encuentra, y lo cambiamos. Calculamos la diferencia de energía del sistema entre el estado inicial y el estado final; si el sistema disminuye su energía aceptamos la nueva configuración, mientras que si su energía aumenta, la aceptamos con una cierta probabilidad $p \propto \exp(-\Delta E/k_B T)$ (siendo,

por supuesto, $1 - p$ la probabilidad de que la nueva configuración sea rechazada y el sistema sea devuelto al estado anterior) donde $\Delta E = E_f - E_i$ es la diferencia de energía entre los estados final e inicial, k_B la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta.

Es importante remarcar que métodos como el algoritmo de Metropolis son adecuados para estudiar estados de equilibrio mediante la generación de muestras poblacionales y su recuento, pero en ellos las tasas de transición entre diferentes configuraciones no son ajustadas a las de los sistemas reales y, por lo tanto, no son adecuados para estudiar los aspectos cinéticos de tales sistemas. Para realizar un estudio cinético de sistemas fuera del equilibrio, se han desarrollado métodos que simulan el proceso de evolución. A continuación describiremos uno de ellos, denominado método de Monte Carlo Cinético.

2.3.2. Monte Carlo Cinético

Para estudiar el comportamiento estático de un sistema, la secuencia de configuraciones generadas no necesitan corresponderse con la evolución real de un sistema que arriba a su estado de menor energía. Por el contrario, cuando lo que nos interesa es estudiar el comportamiento dinámico de un sistema, es necesario simular la evolución temporal del sistema asociada a una dada secuencia de configuraciones. Dicho en otras palabras, es necesario encontrar una relación entre el tiempo transcurrido en el sistema real con el tiempo simulado (usualmente tomado proporcional al número de iteraciones del ciclo principal del algoritmo). Este es uno de los motivos que impulsó el desarrollo del método denominado Monte Carlo Cinético (MCC, también llamado comúnmente KMC por su sigla en inglés).

Este método, llamado en sus principios como *método BKL* o *n-fold way* (*n*-formas) en alusión al diseño de Bortz *et al.* [87], introdujo un nuevo concepto de tiempo a las simulaciones, que intenta imitar la evolución temporal de algunos procesos que ocurren en la naturaleza con una dada frecuencia, la cual se considera conocida y debe ser ingresada al modelo a partir de consideraciones físicas, químicas o biológicas.

De este modo, un ciclo del algoritmo MCC puede sintetizarse de la siguiente manera:

1. Se inicializa el sistema. Tomamos una configuración inicial c_{ini} y fijamos la variable temporal $t = 0$.
2. Generamos la lista de todas las tasas de transición accesibles al sistema w_j (las cuales damos por conocidas) para pasar del estado $c_{ini} \rightarrow c_{fin}$

3. Se calcula el cumulante de dichas transiciones como $W_j = \sum_{k=1}^j w_k$ siendo $j = 1, \dots, N$ y considerando que el número total de transiciones es N .
4. Se obtiene un primer número aleatorio $\mu \in (0, 1]$.
5. Buscamos el evento i -ésimo que cumple con la relación $W_{j-1} < \mu W_N \leq W_j$, y se efectúa dicho evento.
6. Tomamos un segundo número aleatorio en el mismo intervalo $\mu' \in (0, 1]$.
7. Actualizamos la variable temporal haciendo $t = t + W_N^{-1} \ln 1/\mu'$.
8. Se calculan las nuevas tasas de transición w_j para el sistema en el nuevo estado (notar que tanto las tasas w_j como el número total de posibles transiciones N puede haber cambiado producto de la evento realizado).
9. Se retoma el paso 2.

De esta manera, una de las ventajas principales de este método es que, introduciendo las tasas de transición de los procesos relevantes al sistema, podemos asignar un significado físico al tiempo de simulación. Por este motivo, el método de MCC es ampliamente empleado para estudiar procesos fuera del equilibrio [88]. Esto no implica que el método de MCC no pueda usarse para simular sistemas en equilibrio termodinámico, lo cual puede hacerse siempre que las amplitudes de transición satisfagan la condición de balance detallado (esta condición no necesariamente debe cumplirse en la simulación de sistemas fuera del equilibrio).

Desde el punto de vista de la eficiencia computacional, podemos decir (como resulta inmediato al considerar un ciclo del algoritmo) que el MCC es un método eficiente, en el sentido de que en cada iteración está garantizado que se produzca una transición.

2.4. Dinámica Molecular

La Dinámica Molecular (DM) es una técnica de simulación computacional que permite hacer un seguimiento de la evolución temporal de sistemas de átomos y moléculas interactuantes, mediante la integración numérica de sus ecuaciones del movimiento [61]. Usualmente, a pesar de ser estas ecuaciones provenientes de la mecánica clásica, las simulaciones de DM son una herramienta muy poderosa que nos permite resolver problemas de muchos cuerpos, lo cual es fundamental en el estudio de materiales a nivel atómico. Aunque originalmente fue concebida dentro de la física teórica, hoy en día su campo de aplicación abarca el estudio de líquidos [89], fractura de materiales [90], física de superficies [91], nanotecnología [92], y biomoléculas [93], entre muchos otros sistemas.

Uno de los puntos de mayor importancia para las simulaciones de Dinámica Molecular, es la elección del potencial de interacción a utilizar. La calidad de los resultados va a depender directamente de la fidelidad con que éste represente las interacciones reales entre las partículas. Ahora bien, mientras mas detallado sea un potencial, evidentemente mejor sera la calidad de los resultados obtenidos pero, al mismo tiempo, mientras mas compleja sea la forma funcional del potencial, mayor será el tiempo de cálculo requerido. Es decir, vale la pena preguntarse antes de realizar una simulación, que es lo que uno desea probar, ya que de tratarse sólo de algunos aspectos de un modelo teórico, podría bastar con un potencial lo mas simple posible, mientras que si buscamos simular materiales o procesos sobre los mismos del modo mas realista posible, debemos lograr el mayor grado de precisión a nuestro alcance a fin de poder obtener resultados relevantes no solo desde un punto de vista cualitativo, sino también cuantitativo. Sin duda, el mejor método para obtener las fuerzas que actúan sobre los átomos lo provee la mecánica cuántica, por medio de la resolución de la ecuación de Schrödinger para un sistema de N partículas interactuantes. De hecho, en la actualidad existen métodos que realizan esta tarea desde primeros principios, como ser el método de Car-Parrinello que combina dinámica molecular con teoría del funcional densidad [94, 95, 96]. Es válido entonces preguntarse el motivo por el cual los llamados potenciales empíricos o semi-empíricos (potenciales construidos a partir de información provista por experimentos) siguen en vigencia, más aún, se continúan buscando nuevos métodos para mejorarlos. La respuesta es simple: el costo computacional de los métodos *ab initio* es muy alto y, por lo tanto, el número de partículas que uno puede simular es muy acotado, con lo cual uno debe establecer un compromiso entre el tamaño del sistema, la calidad del potencial y la capacidad de cálculo con la que contamos.

2.4.1. Conceptos básicos

Desde el punto de vista de la física clásica, el estado microscópico de un sistema de N partículas en el espacio queda determinado por las $3N$ posiciones y los $3N$ momentos de sus átomos, y por lo tanto, también el Hamiltoniano del sistema queda expresado en función de dichas posiciones y momentos:

$$H(r, p) = V(r) + K(p), \quad (2.30)$$

donde $r = (r_1, \dots, r_N)$ son los vectores posición de los N átomos y $p = (p_1, \dots, p_N)$ sus momentos, V la energía potencial y $K = \sum_{i=1}^N (m_i/2)r_i^2$ la energía cinética. Las ecuaciones de movimiento que describen al sistema son entonces:

$$\begin{aligned} \dot{r}_i &= \frac{\partial H}{\partial p_i}, \\ \dot{p}_i &= -\frac{\partial H}{\partial r_i}, \end{aligned} \quad (2.31)$$

el punto sobre las variables indica su derivación respecto del tiempo, m_i es la masa del átomo i -ésimo. Estas ecuaciones, carecen en general de solución analítica para $N \geq 3$ salvo en sistemas ideales (no interactuantes) y en algunos pocos casos más como ser en sistemas ligeramente apartados de un dado estado de equilibrio (sistemas con “oscilaciones pequeñas”). En consecuencia, en el caso de partículas fuertemente interactuantes debemos resolver las ecuaciones del movimiento (2.31) integrando numéricamente.

Potenciales interatómicos Para determinar completamente el Hamiltoniano del sistema (ecuación (2.30)) y, en definitiva, para completar la definición del modelo, debemos establecer la forma funcional del potencial. En general, el grado de complejidad del potencial empleado dependerá del tipo de sistema que estemos estudiando (por ejemplo metales, semiconductores, proteínas, etc.) y de la precisión que busquemos. Una forma de expresar la energía potencial de un sistema de N átomos es mediante una función de las coordenadas que agrupa por separado las contribuciones de los átomos individuales (fuerzas externas), las interacciones de a pares, las interacciones entre ternas, etc., lo cual queda expresado de la siguiente manera:

$$V = \sum_{i=1}^N v_1(r_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N v_2(r_i, r_j) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \sum_{k>j>i}^N v_3(r_i, r_j, r_k) + \dots \quad (2.32)$$

El término de dos cuerpos v_2 , sólo depende de la distancia interatómica $r_{ij} = |r_i - r_j|$. Este término, por sí sólo, es frecuentemente usado para modelar una gran cantidad de sistemas. No obstante, existen diversos sistemas

para los cuales el modelado de las interacciones únicamente con términos de dos cuerpos resulta inadecuado, como ser en los enlaces preferenciales entre tripletes de átomos como en el caso del silicio, que quedan fuera del alcance de este modelo y es necesario agregar términos de orden superior. Los términos v_3, v_4, \dots y de orden superior, son comúnmente llamados “interacciones de muchos cuerpos” y son los que tienen en cuenta el efecto del conjunto sobre un dado átomo causado por el hecho de tener más de un átomo vecino.

Además del tipo de formulación asociada a la ecuación (2.32), que esencialmente consiste en la separación del potencial en contribuciones de 1, 2, 3 o más cuerpos, existen también otros métodos diferentes, que pueden resultar alternativas apropiadas dependiendo del tipo de material considerado. Por ejemplo en el caso de metales, el potencial se puede separar en un término de dos cuerpos y uno de muchos cuerpos, cuya forma funcional depende de la densidad electrónica local alrededor del átomo en cuestión.

Uno de los métodos que emplea este tipo de enfoque es el *Método del Átomo Embebido* (EAM por su nombre en inglés: Embedded Atom Method) [97, 98, 99].

Condiciones iniciales y condiciones de contorno Para definir las posiciones y velocidades iniciales de cada partícula del sistema, existe una gran cantidad de variantes que van a depender de las características del sistema que se pretenda estudiar. Si nuestro sistema es un sólido perfecto, es costumbre ubicar inicialmente las partículas en las posiciones de equilibrio en la red y darle al tamaño de la caja de simulación, un múltiplo entero de la celda unitaria en cada dirección (x, y, z) .

Generalmente, a las velocidades iniciales se las especifica asignando a cada partícula, una velocidad aleatoria tomada de una distribución de Maxwell-Boltzmann. Para obtener un control de la temperatura del sistema durante el transcurso de la simulación, que es la situación que desea en la gran mayoría de los casos, existen diversos algoritmos. Una de las variantes más sencillas para lograr tal control sobre la temperatura del sistema consiste en implementar un reescalo de las velocidades de todos los átomos del sistema para lograr (eligiendo apropiadamente la magnitud del reescalo) fijar la temperatura del sistema en el valor deseado.

Cabe destacar que, en general, para simplificar los cálculos, tanto el momento lineal como el momento angular total del sistema son igualados a cero. Otro aspecto que debe ser considerado en la simulaciones de dinámica molecular, son las condiciones de contorno. Como ya hemos mencionado, el número de partículas que pueden ser simuladas con DM es muy limitado y por lo tanto, simular una muestra aunque sea de unos pocos micrones cúbicos puede ser inviable desde el punto de vista computacional. Para simular entonces el seno de un material, habitualmente recurrimos a las denominadas

condiciones de contorno periódicas. Esto consiste en confinar las simulaciones a una caja de dimensiones finitas, la cual es rodeada por replicas exactas infinitas veces en cada una de las direcciones espaciales, llenando completamente el espacio y evitando de este modo introducir superficies libres en el sistema.

Por lo tanto, uno en principio puede simular un sólido infinito, o, “apagando” la condición periódica en alguna de las direcciones, simular una lámina infinita o un cable infinito. Es importante destacar que, en general, para evitar que las interacciones de una partícula con sus vecinas sea tenida en cuenta mas de una vez, es decir, con las infinitas réplicas debidas a las condiciones de contorno periódicas, se utiliza el criterio de mínima imagen, en la cual se tiene en cuenta sólo la vecina mas cercana a la partícula seleccionada para realizar el cálculo.

2.4.2. Potenciales de interacción

Potencial de Lennard-Jones Usualmente se considera válida la aproximación de suponer que los pares de átomos o moléculas neutros están sujetos a dos tipos de interacciones distintas en los dos límites de separación: a grandes distancias actúa una fuerza atractiva debida a la interacción de Van Der Waals, o fuerza de dispersión y, a distancias cortas, actúa una fuerza repulsiva como resultado de la superposición de los orbitales electrónicos, que en gran parte se debe a la repulsión de Pauli [100]. Una forma simplificada de modelar matemáticamente estas fuerzas es mediante el potencial de Lennard-Jones [101], el cual es uno de los potenciales mas utilizados y de mayor importancia histórica en dinámica molecular.

El potencial de Lennard-Jones es un potencial de interacción de a pares cuya forma funcional v_2 viene dada por:

$$v_2(r_{ij}) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\gamma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\gamma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.33)$$

donde ε determina la profundidad del pozo de potencial de la interacción y γ es la distancia de equilibrio del potencial, como puede verse de manera esquemática en la figura 2.8. Este potencial es fuertemente repulsivo a distancias cortas, dominando el término $1/r^{12}$, mientras que a distancias largas el término que domina es $1/r^6$, lo cual genera que el potencial sea atractivo en tal región. El potencial de Lennard-Jones tiene un alcance infinito, lo cual para aplicaciones prácticas es un inconveniente, ya que demanda un costo computacional excesivo en el cálculo de interacciones de magnitud despreciable. Por este motivo, se establece un radio de corte r_c que es la distancia

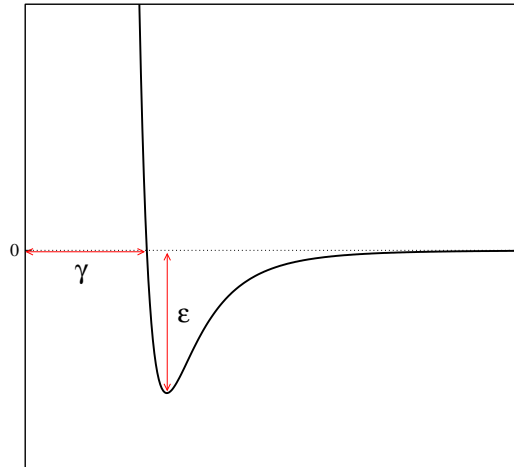


Figura 2.8: Esquema del potencial de Lennard-Jones.

a partir de la cual las interacciones de un átomo con sus vecinos dejan de sumarse, por lo que el potencial se redefine como:

$$v = \begin{cases} v_2(r_{ij}) & \text{for } r_{ij} \leq r_c \\ 0 & \text{for } r_{ij} > r_c \end{cases}$$

Vale la pena destacar que, al momento de truncar el potencial, el valor del mismo en el radio de corte va a ser $v(r_c) \neq 0$, por lo tanto para que se anule el potencial en el punto r_c y así evitar errores (no conservación de la energía en sistemas adiabáticos) por tal simplificación, se corrige el potencial sumándole un término de corrección igual a $-v(r_c)$. A pesar del gran uso que ha recibido, la clase de materiales que pueden ser simulados de manera realista por este potencial es muy limitada y sistemas de interés práctico, tales como metales y semiconductores, no pueden ser modelados no solo con el potencial de Lennard-Jones sino que tampoco pueden ser modelados satisfactoriamente con ningún potencial de fuerzas de a pares. Por ello, en la década del 80, se comenzó a trabajar sobre una forma de mejorar los potenciales incorporando términos que tengan en cuenta no sólo las interacciones de a pares sino también aquellas entre un número mayor de partículas.

Método del Átomo Embebido Cuando las nubes electrónicas, responsables de las interacciones tanto atractivas como repulsivas, están localizadas cerca de los átomos individuales, es una buena aproximación tomar potenciales de a pares para simular el sistema. Por el contrario, en el caso de los metales, esto deja de ser válido, porque los electrones de la banda de conducción están deslocalizados. Surge entonces la necesidad de emplear potenciales que tengan en cuenta esta propiedad y que, por otro lado, tengan un costo

computacional semejante al de un potencial de a pares, con vistas a su empleo en sistemas con varios millares de átomos. En particular, en los años 80's, intentando modelar las fuerzas que actúan sobre un ion en término de las posiciones de los otros iones en un metal noble, los investigadores notaron que podían correlacionar en cierto grado la densidad electrónica local con el número de coordinación, y de este modo podían describir las interacciones de un ion con los otros, a través de un potencial, esencialmente, de dos cuerpos [102]. De esta misma idea surge, entre otros, el método del átomo embebido, que fuera desarrollado por Daw y Baskes [97, 98].

Este modelo consiste en considerar que cada átomo en un sólido es una impureza colocada en un sitio de la red formada por el resto de los átomos de dicho sólido y, por lo tanto, cada uno de los átomos va a estar sometido a dos tipos de interacción: una debida a sus átomos vecinos y otra debida a la densidad electrónica local del sitio en el que se considera al átomo. De este modo, la energía del átomo i -ésimo viene dada por:

$$E_i = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} v(r_{ij}) + F(\rho_{ti}), \quad (2.34)$$

en donde el primer término es el denominado potencial de a pares, y se debe a la interacción del i -ésimo átomo con sus vecinos, y el segundo término se conoce como potencial de embebimiento y es una medida de la interacción entre los orbitales electrónicos de los átomos del sistema en función del parámetro ρ_{ti} que es la densidad electrónica total en la posición del átomo i -ésimo normalizada respecto de su valor de equilibrio. Su expresión viene dada por:

$$\rho_{ti} = \sum_{j \neq i} \rho(r_{ij}), \quad (2.35)$$

siendo $\rho(r_{ij})$ la contribución de cada átomo a la densidad electrónica.

En su implementación, el modelo presenta una serie de parámetros libres que pueden ser ajustados empíricamente con los valores correspondientes al material simulado. Por ejemplo, en la parametrización del método para diversos metales suelen emplearse valores experimentales de energía de cohesión, del parámetro de red a , constantes elásticas, energías de formación de vacancias, etc. También suelen emplearse métodos *ab initio* para determinar cantidades relevantes al método, como es la dependencia espacial de las densidades electrónicas. Existen en la literatura una amplia variedad de potenciales de este tipo que han sido parametrizados por diversos autores y que se encuentran disponibles como archivos de texto que pueden ser utilizadas con distintos programas de dinámica molecular.

Si bien en la actualidad la dinámica molecular representa una herramienta muy poderosa, sus limitaciones deben ser tenidas en cuenta. No debemos perder de vista que las simulaciones responden a la mecánica clásica y, que a pesar de existir métodos híbridos como ser las denominadas QM/MM (Quantum Mechanics/Molecular Mechanics), o las dinámicas moleculares ab initio de Carr-Parinello, en los que un centro reactivo es tratado de modo cuántico mientras que el ambiente que lo rodea se trata de modo clásico, su costo computacional es demasiado elevado, y por lo tanto su aplicación se limita a una cantidad muy limitada de átomos y a tiempos de simulación extremadamente cortos.

Capítulo 3

Difusión superficial en patrones micro/nano-estructurados

En el presente capítulo comenzaremos nuestro estudio aplicando la teoría continua de difusión superficial al problema del decaimiento de patrones en la escala nano/micrométrica de alta razón de aspecto bajo la acción del proceso de difusión superficial. En este capítulo nos enfocaremos en un tipo particular de estructuras que presentan cierto grado de simetría, mientras que el estudio de estructuras más generales se realiza en el siguiente capítulo. Durante el desarrollo de dicho estudio surgieron un número de situaciones prácticas a resolver que nos llevaron a considerar diversas herramientas matemáticas, por lo que dicho estudio, además de los resultados específicos de los problemas considerados, nos ha significado un continuo y estimulante aprendizaje.

En primer lugar, definiremos el sistema en el cual vamos a desarrollar el estudio y nos ocuparemos de demostrar que la metodología empleada en el entorno de dicho sistema es confiable, comparando con resultados publicados en la literatura. Luego, utilizaremos nuestro esquema numérico para realizar un primer estudio cualitativo el cual nos permitió encontrar las variables de mayor importancia y con ellas, a través del análisis matemático, lograr la caracterización de las curvas de interés. Finalmente, combinamos y comparamos los resultados analíticos obtenidos con los resultados de las simulaciones computacionales, las cuales consisten en la integración numérica de la ecuación de Mullins, y que de aquí en adelante denominaremos *resultados numéricos*.

3.1. Hacia una descripción matemática adecuada al problema

Usualmente, si aplicamos a un sustrato metálico o semiconductor un tratamiento térmico (asumiendo que la temperatura del tratamiento no es demasiado cercana a la temperatura de fusión del material, caso en el cual el proceso de difusión en volumen contribuye significativamente), el proceso de transporte de materia de mayor importancia a nivel sub-micrométrico es el de difusión superficial. Nos interesa entonces, poder describir la acción de dicho proceso sobre la morfología de un patrón específico. Mas aún, nos interesa poder no sólo describir los perfiles de muestras sometidos a dicho proceso en un dado instante, sino también, y en el mejor de los casos, poder hacer un seguimiento de su evolución en el tiempo. Esto nos lleva a estudiar dicho proceso desde un punto de vista morfológico en una primera instancia para luego desarrollar un estudio analítico. Para comenzar con esta tarea, vamos a distinguir las interfaces por dos características geométricas: su razón de aspecto y las simetrías que presenten.

3.1.1. Fuera de la aproximación de bajas pendientes: aspectos básicos

El tratamiento de patrones de baja razón de aspecto, está bien caracterizado por la llamada aproximación de bajas pendientes, que hemos delineado en la Introducción. Ahora bien, cuando esta aproximación deja de ser válida, debemos prestar especial atención a los nuevos fenómenos que aparecen, como ser el hecho de que la interfaz (inicialmente monovaluada) presenta al cabo de cierto lapso de tiempo regiones multivaluadas (u *overhangs* en inglés) o el nuevo régimen de decrecimiento de la amplitud, que deja de tener el comportamiento exponencial característico de los casos con baja razón de aspecto. Esto se pone en evidencia en la figura 3.1, en la cual a la izquierda se grafican dos perfiles rectangulares, con longitud de onda $\lambda_x = 1000\text{nm}$ pero cuya amplitud difiere en un orden de magnitud siendo el superior de $Amp = 100\text{nm}$ y el inferior $Amp = 1000\text{nm}$, mientras que a la derecha se muestra la evolución de dicho parámetro en función del tiempo. Las simulaciones se realizaron empleando un valor de $K = 191,1859 \frac{\text{nm}^4}{\text{s}}$. La manera habitual de representar una curva en un plano, es mediante un sistema de coordenadas en el que (considerando que trabajamos en \mathbb{R}^2) vamos a tener una relación entre una variable independiente y una dependiente, siendo esta última equivalente a la imagen de la función que describe dicha relación, es decir, para representar un punto cualquiera (x, y) sobre la curva lo podemos

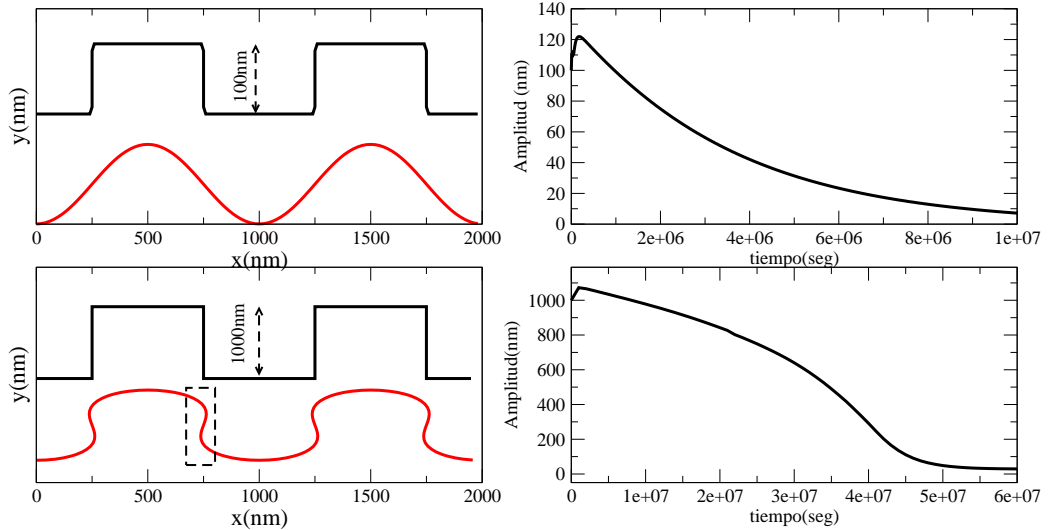


Figura 3.1: Comparación entre perfiles con alta y baja razón de aspecto. Perfiles para dos tiempos sucesivos, a la izquierda. Evolución de la amplitud en el tiempo, a la derecha.

hacer mediante la expresión $(x, f(x))$. Esta representación tiene la desventaja de requerir que la curva que define $f(x)$ sea *función* de la variable independiente x , o lo que es lo mismo, que cada uno de los valores de x tenga un valor, y sólo uno, correspondiente de $y = f(x)$. No obstante, esta clase de curvas en el plano resulta demasiado restrictiva para describir las interfaces que típicamente aparecen al considerar procesos de difusión superficial actuando sobre estructuras de alta razón de aspecto, como puede observarse en el recuadro de línea entrecortada del gráfico inferior izquierdo de la figura 3.1.

La presencia de puntos multivaluados sobre esta curva genera que la misma no pueda ser descrita por la gráfica de una función ya que para un dado valor x_1 en el eje de las abscisas, existe mas de un valor para $f(x) = y_i$ en el eje de las ordenadas, como se muestra esquemáticamente en la figura 3.2. Esto implica que, para lograr analizar correctamente una curva de estas características, debemos ser capaces de encontrar una representación distinta de la usual, que describa de modo adecuado curvas de estas características.

3.1.2. Representación intrínseca de curvas: Ecuaciones de Cesaro y de Whewell

Existen infinitas maneras de parametrizar curvas en el espacio, en particular, en el desarrollo de esta tesis nos va a resultar conveniente trabajar con

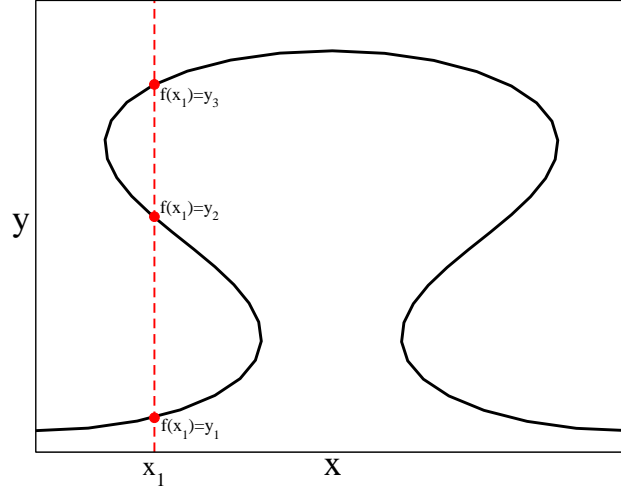


Figura 3.2: Existencia de puntos multivaluados en una curva típica de evolución por difusión superficial. Para un dado valor de la variable $x = x_1$, se observan tres valores de la variable $y = y_i, i = 1, 2, 3$ distintos, con lo cual la curva no puede ser definida como la gráfica de una función de x .

dos de ellas, la ecuación de Cesaro, y la de Whewell. La primera, define una curva de manera intrínseca en términos de su parámetro longitud de arco s y su radio de curvatura ρ o equivalentemente, de su curvatura $\mathcal{C} = \frac{1}{\rho}$, mientras que la ecuación de Whewell, relaciona el ángulo entre la tangente de la curva en un dado punto θ con un eje fijo, por ejemplo el eje x , como se muestra en la figura 3.3. La relación entre estas dos parametrizaciones se puede expresar de la siguiente manera: si $\theta = f(s)$, como la curvatura está dada por $\mathcal{C} = \frac{d\theta}{ds}$ entonces $\mathcal{C} = f'(s)$ lo cual permite relacionar directamente ambas descripciones [103].

A partir de la ecuación de Whewell, pueden obtenerse formas paramétricas explícitas como mostramos a continuación: Sean O y B dos puntos del plano sobre una curva simple y suave entre O y B , y denotemos con L la longitud total de la curva. Sea $P_0(x, y)$ un punto sobre la curva, s la longitud de la curva entre O y P_0 y sea θ el ángulo entre la dirección positiva del eje x y la tangente de la curva en el punto P_0 . Tomemos ahora otro punto de la curva $P_1(x + \Delta x, y + \Delta y)$ cercano a P_0 y llamemos Δs a la longitud del arco de curva entre P y P_1 (figura 3.4).

Estas definiciones implican que:

$$\frac{\Delta x}{\Delta s} \approx \cos(\theta) \tag{3.1}$$

$$\frac{\Delta y}{\Delta s} \approx \sin(\theta) \tag{3.2}$$

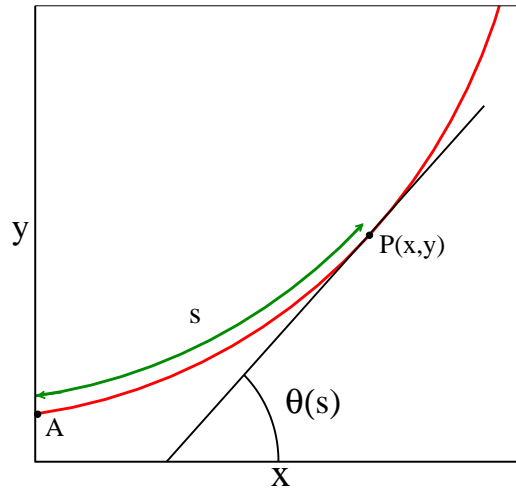


Figura 3.3: Ángulo θ formado por la tangente de una dada curva en un punto s (parámetro longitud de arco) y el eje coordenado x .

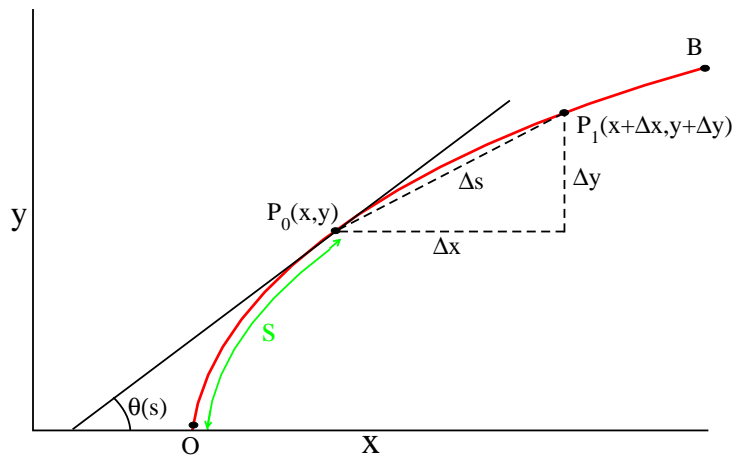


Figura 3.4: Caracterización de la longitud del arco de curva Δs entre dos puntos P_0 y P_1 .

tomando el limite cuando $\Delta s \rightarrow 0$ se obtiene

$$\frac{dx}{ds} = \cos(\theta) \tag{3.3}$$

$$\frac{dy}{ds} = \sin(\theta) \tag{3.4}$$

Estas ecuaciones son válidas para cada valor de s en el segmento $0 < s < L$. Cuando el valor de s cambia, los valores de x, y, θ también lo hacen y por lo tanto podemos considerarlas como funciones del parámetro s . Las funciones $x(s), y(s)$ son las funciones de localización del punto que se mueve a lo largo de la curva, mientras que la función $\theta(s)$, es la que define la dirección de la curva. La parte derecha de las ecuaciones (3.3) y (3.4) son funciones trigonométricas de la función de dirección $\theta(s)$, mientras que las funciones $x(s), y(s)$ son sus respectivas primitivas. Designemos por t un parámetro variable en el segmento $[0, L]$. Si tomamos $x(0) = y(0) = 0$ podemos escribir a estas ultimas ecuaciones como sigue (resulta evidente que podríamos tomar diferentes valores iniciales para estos parámetros, en cuyo caso deberíamos sumar a las siguientes ecuaciones ciertas constantes x_0, y_0 respectivamente, aunque por simplicidad tomaremos nulas estas constantes sin pérdida de generalidad):

$$x(s) = \int_0^s \cos(\theta(t))dt, \tag{3.5}$$

y

$$y(s) = \int_0^s \sin(\theta(t))dt. \tag{3.6}$$

Estas dos ecuaciones son las ecuaciones paramétricas de la curva que pasa por los puntos O, B donde θ es su función directriz.

Una vez introducida la parametrización de curvas en términos de la ecuación de Whewell, nos interesa ver que forma adopta la ecuación de Mullins bajo esta representación. En efecto, como puede verse en la publicación de Asvadurov *et al* [104], la ecuación de Mullins en términos de la función $\theta(s, t)$, donde la variable t indica ahora que θ va a ser también función del tiempo, queda expresada como:

$$\theta_{ss}\theta_t - \theta_s\theta_{ts} = [\theta_s\theta_{ssss} - \theta_{ss}\theta_{ssss} + \theta_s^3\theta_{sss}] \mathcal{K}, \tag{3.7}$$

siendo esta una ecuación que tendremos la ocasión de utilizar más adelante en el desarrollo de la presente Tesis.

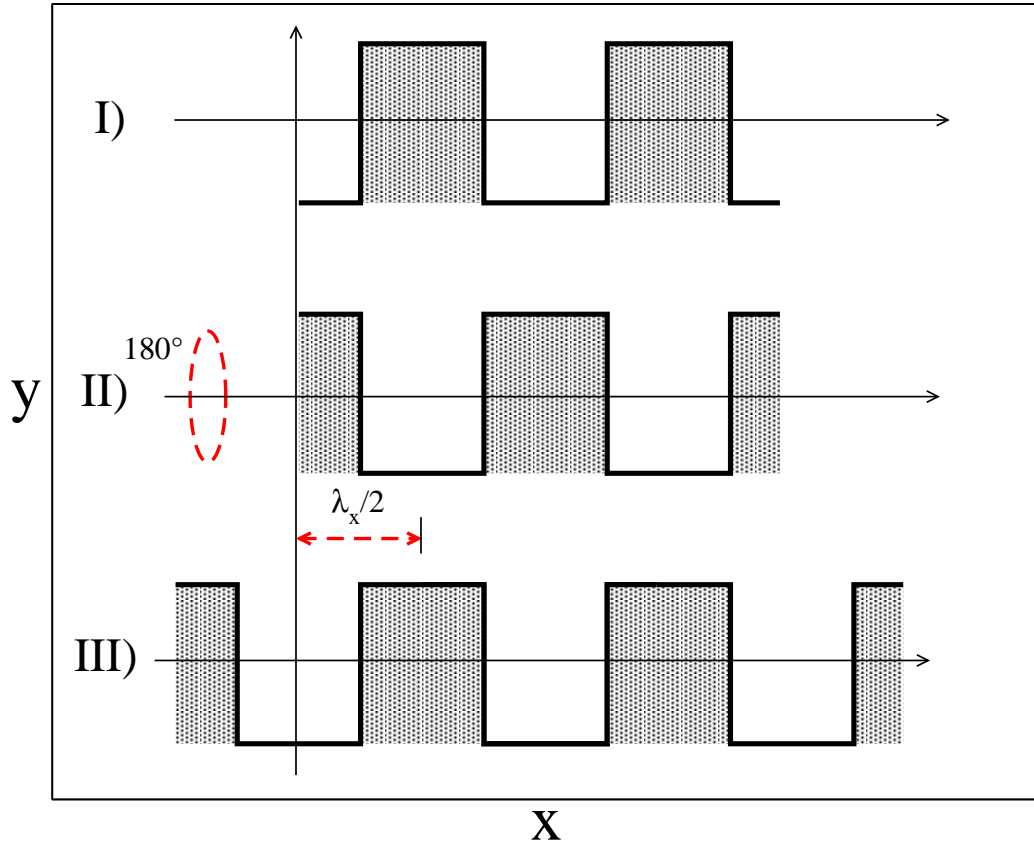


Figura 3.5: Simetría de rotación: se puede verificar fácilmente que si al perfil original I) lo rotamos 180° respecto del eje x , II), y luego realizamos una traslación de media longitud de onda III), se reobtiene el perfil original.

3.1.3. Simetrías consideradas

Para simplificar los cálculos en esta primer etapa de nuestro estudio, consideraremos patrones que presenten simetría de inversión respecto del eje x (mas una traslación de media longitud de onda del eje y), o lo que es lo mismo, patrones que permanecen invariantes ante una reflexión en el eje y ($y \rightarrow -y$) y una traslación sobre el eje x de media longitud de onda ($x' = x + \lambda_x/2$) como se puede observar en la figura 3.5. Otra forma de visualizar esta simetría, es mediante la existencia de centros de inversión, es decir, puntos en los cuales, al trazar una recta arbitraria que los contenga, esta corta pares de puntos equidistantes de la curva. En la figura 3.6 se muestra una curva que contiene un centro de inversión C_1 y dos rectas que lo intersectan sobre las cuales, se grafican los pares de puntos equidistantes de intersección con la curva con una misma letra.

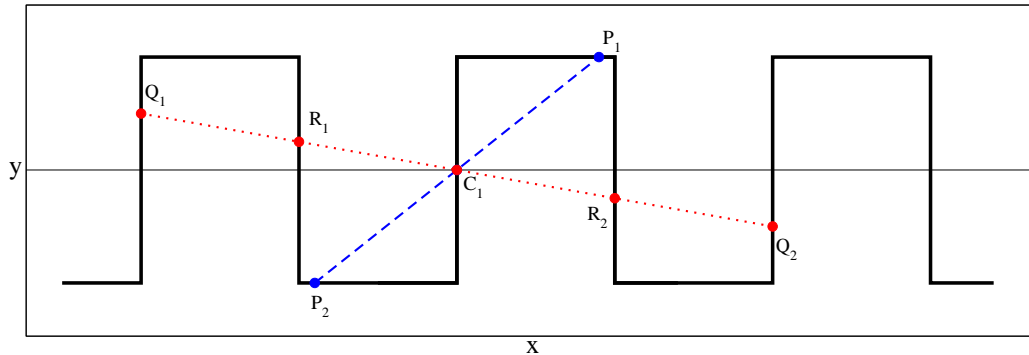


Figura 3.6: Simetría de inversión de una curva. Tomando el punto C_1 como centro de inversión, puede observarse que los puntos P_1 y P_2 son equidistantes a este. Asimismo puede observarse que esto va a suceder para cualquier par de puntos que pertenezcan a una misma recta que pase por C_1 .

A lo largo de este trabajo en ocasiones nos referiremos coloquialmente a interfaces con este tipo de simetría como “interfaces con simetría de inversión”.

3.2. Validación del algoritmo de integración numérica

Al trabajar con simulaciones computacionales, debemos tener en cuenta fundamentalmente dos tipos de errores: los errores de redondeo y los errores de truncamiento[105]. Los errores de redondeo, inherentes a cualquier operación que uno realice con cualquier computadora (incluso con una calculadora), tienen su base en la cantidad de cifras significativas que la computadora nos provea y/o nosotros dispongamos. Por ejemplo, supongamos que tenemos dos números que se diferencian en la novena cifra significativa pero en nuestro programa utilizamos sólo ocho, esto nos dice que para el programa esos dos puntos son idénticos, con lo cual si utilizamos la diferencia entre ellos en algún denominador, claramente tendremos un punto singular. Otra situación problemática puede darse si simplemente realizamos una gran cantidad de operaciones, como suele ser el caso de las dinámicas moleculares o las simulaciones de tipo Monte Carlo (con las cuales es muy común realizar por ejemplo 10^{10} o más iteraciones de un dado ciclo), ya que errores que son muy pequeños en una única operación, al propagarse acumulativamente al realizar una gran cantidad de operaciones pueden cobrar importancia e inclusive llegar a ser inaceptablemente grandes.

Por otro lado, los errores definidos por algunos autores [106, 105] como “de truncamiento”, corresponden a las aproximaciones que uno realice para realizar las simulaciones. Ejemplos típicos de este tipo de errores podrían ser cuando utilizamos justamente una expansión en serie de Taylor truncada (y de aquí viene el origen del nombre) para representar una función, o al representar un tramo de una curva suave como una sucesión de segmentos rectos, etc.

Por ello que debemos ser cautos y probar que nuestro procedimiento numérico para integrar la ecuación de Mullins es lo suficientemente preciso para el sistema que queremos simular, y esto en todo el rango de parámetros en el que nos interesa trabajar. En nuestro caso, como nuestro algoritmo de integración tiene como punto de partida la discretización de interfaces continuas mediante la unión de un número finito de puntos formando así una línea quebrada [36]. Evidentemente, tal línea quebrada puede presentar cambios abruptos de dirección entre segmentos consecutivos como por ejemplo en los vértices de una interfaz rectangular, o en una interfaz tipo cuña. Calcular una cantidad continua como ser la curvatura de la interfaz, mediante tal modelo discretizado puede ser una fuente de este tipo de errores. Como una manera de atenuar el efecto de este tipo de errores, el algoritmo utilizado permite incluir en la simulación un procedimiento numérico de regrillado dinámico de la interfaz, lo que esencialmente nos permite eliminar puntos que por medio de la evolución de la simulación, se acercan “demasiado” entre sí, así como generar nuevos puntos en caso en que dos de ellos se alejen “demasiado” (donde en ambos casos, cuanto es “demasiado” va a depender de cada sistema particular).

No obstante, para testear la precisión del esquema numérico con el que vamos a obtener información cuantitativa de los patrones con alta razón de aspecto, realizamos un estudio comparativo de resultados obtenidos mediante nuestras simulaciones con resultados analíticos exactos publicados por Asvadurov *et al* [104] para una clase particular de sistema. En dicho trabajo, los autores muestran como la retracción de una punta (δ) de ángulo de apertura 2Φ (ver figura 3.7) evoluciona en el tiempo bajo la acción del flujo de difusión superficial, con una dependencia $\sim \delta(\Phi)t^{\frac{1}{4}}$. Luego, por medio de un estudio analítico de soluciones de similitud en un problema análogo de teoría de evaporación impulsada por la curvatura, Asvadurov *et al* encontraron el resultado exacto para la dependencia del coeficiente de retracción δ con el ángulo de apertura Φ (ecuación 3.24 en [104]).

$$2\Phi = \pi - 2 \int_0^{\frac{\delta}{2}} \frac{d\nu}{[\delta^2/4 + \ln \delta/2\nu]^{1/2}}. \quad (3.8)$$

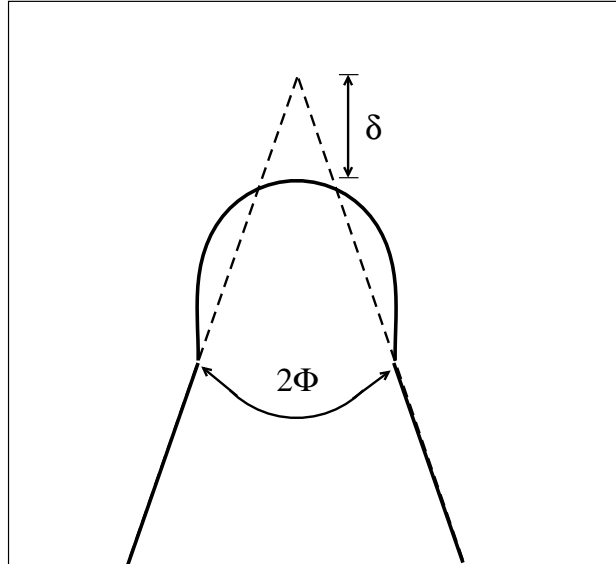


Figura 3.7: Esquema de la retracción de la punta de una interfaz inicial tipo cuña.

Mediante la integración numérica de la ecuación de Mullins, estudiamos esta dependencia en patrones triangulares con ángulo de apertura igual a 2Φ (figura 3.8), y medimos la retracción de las puntas de los triángulos para tiempos cortos.

Los resultados se grafican en la figura 3.9 donde la línea sólida representa la solución exacta de Asvadurov *et al* y los círculos corresponden a nuestros resultados numéricos para los distintos patrones utilizados. Puede observarse que la correspondencia entre los resultados de la simulación y los datos analíticos es muy buena para todo el rango de valores estudiados, lo que nos asegura que el esquema numérico utilizado exhibe resultados cuantitativamente precisos aun en casos en que las interfaces presentan alta razón de aspecto así como también regiones de gran curvatura.

3.3. Morfologías características

Una vez probada la precisión del esquema numérico implementado, podemos utilizarlo para simular el decaimiento por difusión superficial de una amplia variedad de patrones de alta razón de aspecto y estudiar su evolución en el tiempo, bajo el proceso de difusión superficial. Una de las características que más llaman la atención al considerar tales sistemas es la aparición de morfologías muy similares durante la evolución aún partiendo de condiciones

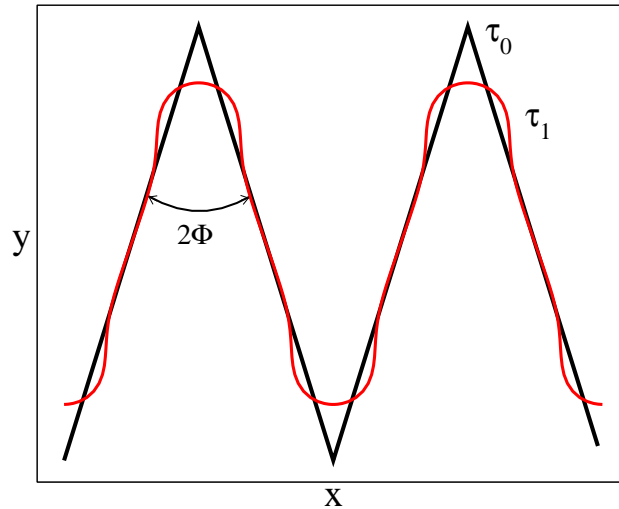


Figura 3.8: Patrón inicial triangular utilizado para calcular numéricamente la retracción de una punta con ángulo de apertura 2Φ (curva en negro- τ_0), y el patrón a un tiempo posterior (curva roja- τ_1) que pone de manifiesto cualitativamente el proceso utilizado para cuantificar la comparación entre la solución exacta y el esquema de integración numérica.

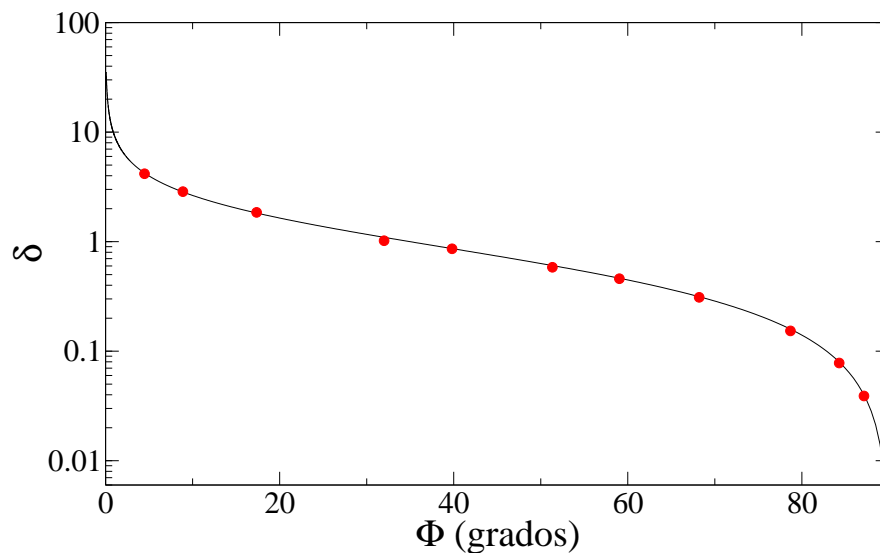


Figura 3.9: Retracción de la punta de una interfaz tipo cuña en función del ángulo de apertura de la misma. Comparación entre la solución exacta (línea continua), dada por la ecuación (3.8), y la aproximación numérica (círculos).

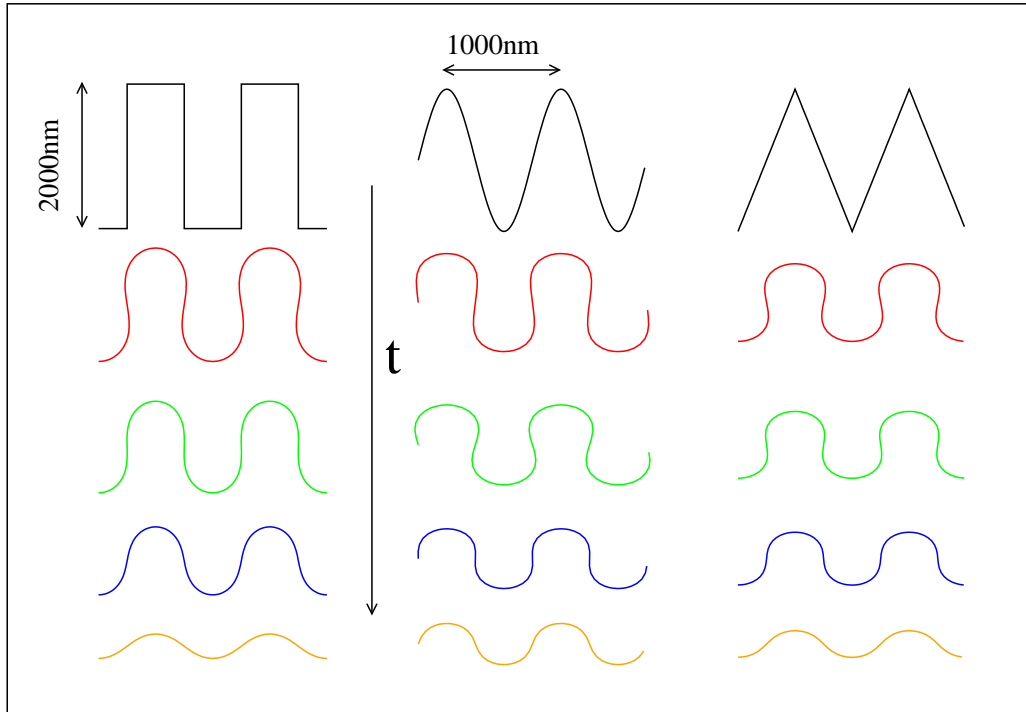


Figura 3.10: Esquema de la evolución temporal de distintos patrones de alta razón de aspecto que presentan simetría de inversión.

iniciales totalmente diferentes. Tomemos por ejemplo tres interfaces iniciales diferentes: una rectangular, otra triangular y la tercera sinusoidal, todas con simetría de inversión y con alta razón de aspecto y analicemos la evolución temporal de las mismas, que se muestra en la figura 3.10. Un primer análisis cualitativo de esta figura fácilmente permite observar que, luego de un intervalo transitorio, las interfaces resultantes presentan propiedades morfológicas prácticamente idénticas, independientemente de la forma con que partimos en la condición inicial.

Esta observación nos lleva inmediatamente a preguntarnos sobre esta “curva común” y a enfocar nuestro estudio hacia tratar de entender como es la morfología de dicha curva, desde un punto de vista cuantitativo. Para comenzar tal estudio, conviene analizar como es la evolución temporal de la curvatura de las diversas interfaces como funciones del parámetro longitud de arco s . Así, consideremos el caso de un patrón inicialmente rectangular: a la izquierda de la figura 3.11 graficamos la curva que define la interfaz del patrón inicial y de que manera evoluciona para tres instantes posteriores de tiempo, mientras que en el centro de la misma figura, se encuentra la curvatura correspondiente a cada una de las curvas de la izquierda en función del

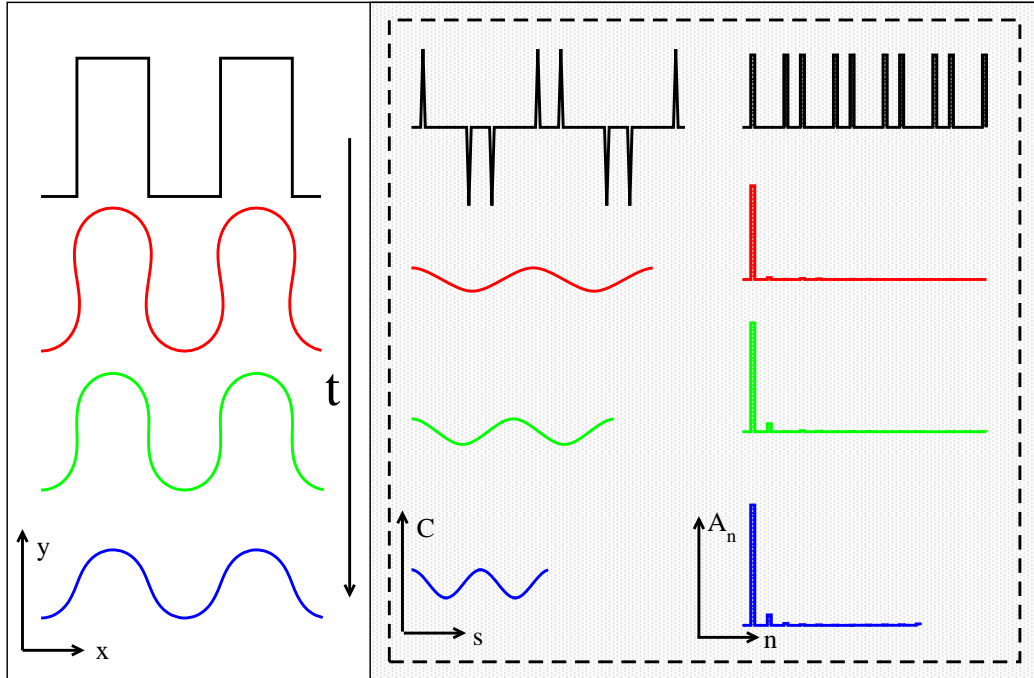


Figura 3.11: Análisis cualitativo de la curvatura y su descomposición en término de los coeficientes de Fourier para un patrón rectangular que evoluciona en el tiempo. (izquierda) Perfil simétrico para sucesivos pasos temporales. (centro) Curvatura en función del parámetro longitud de arco s . (derecha) Coeficientes de Fourier correspondientes a la curvatura de cada perfil.

parámetro longitud de arco s . Se hace visible aquí que, luego de un primer período de tiempo en el que el perfil suaviza las esquinas agudas, la curvatura como función de s adquiere forma sinusoidal. Resulta necesario para poder cuantificar esta afirmación, examinar en detalle el contenido armónico de dichas curvas, para lo cual, podemos hacer uso de la descomposición de la curvatura en término de los coeficientes de Fourier. Así, a la derecha de la figura 3.11 se pueden observar los coeficientes de los primeros armónicos de Fourier para cada uno de los estadios temporales de la curvatura, resultando evidente que luego del primer lapso de tiempo, las contribuciones significativas provienen solamente de la primer componente. Esto sucede no solo para patrones rectangulares como en este caso, sino también para una amplia variedad de patrones iniciales. Para ejemplificar esta situación, en la figura 3.12 se muestra esta característica para el caso de un patrón triangular y de uno sinusoidal, ambos con alta razón de aspecto y simetría de inversión. A partir de este análisis se desprende claramente que la morfología común observada durante el decaimiento de perfiles de alta razón de aspecto (una vez trans-

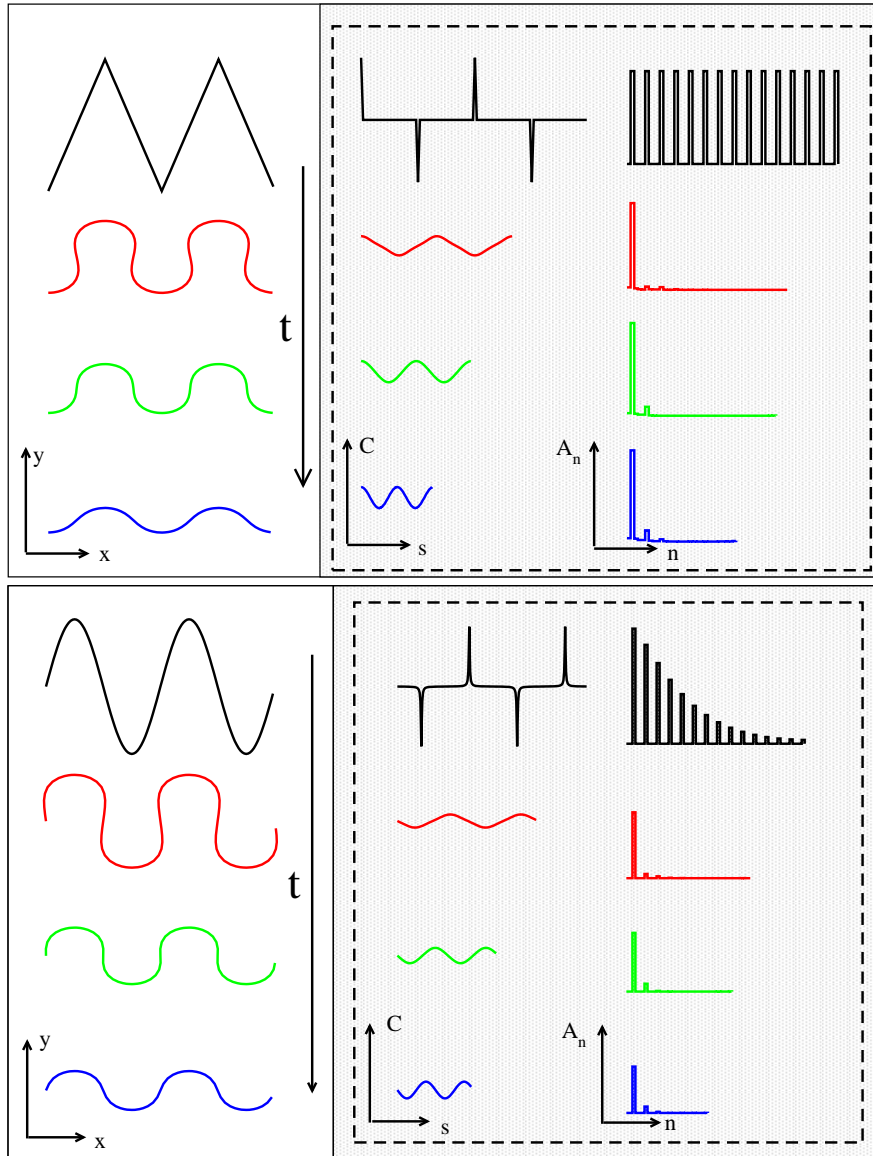


Figura 3.12: Análisis cualitativo de la curvatura y su descomposición en término de los coeficientes de Fourier para un patrón triangular y uno sinusoidal que evoluciona en el tiempo. (izquierda) Perfil simétrico para sucesivos pasos temporales. (centro) Curvatura en función del parámetro longitud de arco s ; (derecha) Coeficientes de Fourier correspondientes a la curvatura de cada perfil.

currido un primer estadio de tiempo transitorio) se puede definir como una curva que, con buena aproximación, presenta una *curvatura que es función sinusoidal del parámetro longitud de arco*. De este modo, surge naturalmente la cuestión de investigar cuales son las características principales de las curvas que presentan dicha dependencia.



Figura 3.13: Río San Juan y río Cauto.

3.4. Curvas generadas por el seno

3.4.1. Introducción

En una publicación de 1966, Langbein y Leopold introdujeron las llamadas “curvas generadas por el seno” (GS) para describir la morfología característica de los meandros de una gran cantidad de ríos (ver figura 3.13) [107]. A partir de dicho trabajo, tales curvas se volvieron una manera estándar de caracterizar los meandros de los ríos en campos de la ciencia relacionados con la hidrología [108, 109, 110]. Una curva generada por el seno es aquella en la cual el ángulo θ entre su tangente y un eje fijo es una función sinusoidal del parámetro longitud de arco s . De manera formal esta relación se expresa en términos de la ecuación de Whewell como:

$$\theta = A \sin \left[\left(\frac{2\pi}{\lambda_s} \right) s \right], \quad (3.9)$$

en donde A y λ_s representan la amplitud angular y la longitud de onda respectivamente. A partir del análisis efectuado arriba, vemos que las curvas generadas por el seno también son relevantes en el estudio del decaimiento por difusión superficial de patrones de alta razón de aspecto, en un contexto totalmente diferente al que les dio origen.

3.4.2. Aspectos geométricos

Discutamos brevemente los aspectos generales mas importantes de las curvas generadas por el seno. En primer lugar, mostraremos como obtener formas paramétricas explícitas para las componentes cartesianas x , y como funciones del parámetro longitud de arco s . En efecto, reemplazando la defi-

nición dada por la ecuación (3.9) en la ecuación (3.6), se obtiene:

$$y(s) = \int_0^s \sin \left(A \sin \left(\frac{2\pi}{\lambda_s} u \right) \right) du . \quad (3.10)$$

Utilizando la siguiente identidad para las funciones de Bessel (ecuación (9.1.43) en [111])

$$\sin \left(z \sin (\alpha) \right) = 2 \sum_{n=0}^{\infty} J_{2n+1}(z) \sin \left((2n+1)\alpha \right) \quad (3.11)$$

donde $J_n(z)$ son las funciones de Bessel de primera especie y orden n , con n entero, tomando $\alpha = \frac{2\pi}{\lambda_s} u$ y luego reemplazando en la ecuación 3.10 se obtiene:

$$y(s) = \frac{\lambda_s}{2\pi} \int_0^{2\pi s/\lambda_s} 2 \sum_{n=0}^{\infty} J_{2n+1}(A) \sin \left((2n+1)\alpha \right) d\alpha, \quad (3.12)$$

o, del mismo modo

$$y(s) = \frac{\lambda_s}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} J_{2n+1}(A) \int_0^{2\pi s/\lambda_s} \sin \left((2n+1)\alpha \right) d\alpha, \quad (3.13)$$

con lo que finalmente nos queda:

$$y(s) = \frac{\lambda_s}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{J_{2n+1}(A)}{2n+1} \left(1 - \cos \left((2n+1) \frac{2\pi}{\lambda_s} s \right) \right). \quad (3.14)$$

De manera similar, si reemplazamos la ecuación (3.9) en la ecuación (3.5), obtenemos

$$x(s) = \int_0^s \cos \left(A \sin \left(\frac{2\pi}{\lambda_s} u \right) \right) du. \quad (3.15)$$

Utilizando la identidad siguiente para las funciones de Bessel (ecuación (9.1.42) en [111])

$$\cos \left(z \sin (\theta) \right) = J_0(z) + 2 \sum_{n=1}^{\infty} J_{2n}(z) \cos(2n\theta) \quad (3.16)$$

e integrando la ecuación (3.15) con las mismas sustituciones previas, obtenemos

$$x(s) = sJ_0(A) + \frac{\lambda_s}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_{2n}(A)}{2n} \sin \left(\frac{4n\pi}{\lambda_s} s \right) \quad (3.17)$$

Una vez obtenidas estas formas paramétricas explícitas para las componentes x , y , podemos discutir de un modo más sencillo varias propiedades

de las curvas generadas por el seno. Comencemos por analizar sus propiedades de periodicidad: si evaluamos la ecuación (3.14) en $s' = s + \lambda_s$ lo que obtenemos es:

$$y(s + \lambda_s) = \frac{\lambda_s}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{J_{2n+1}(A)}{2n+1} \left(1 - \cos \left((2n+1) \frac{2\pi}{\lambda_s} (s + \lambda_s) \right) \right), \quad (3.18)$$

y al ser $\cos(\alpha + \beta) = \cos(\alpha)\cos(\beta) - \sin(\alpha)\sin(\beta)$ la ecuación 3.18 nos queda

$$\begin{aligned} y(s + \lambda_s) &= \frac{\lambda_s}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{J_{2n+1}(A)}{2n+1} \left(1 - \cos \left((2n+1) \frac{2\pi}{\lambda_s} s \right) \cos \left((2n+1) 2\pi \right) \right. \\ &\quad \left. + \sin \left((2n+1) \frac{2\pi}{\lambda_s} s \right) \sin \left((2n+1) 2\pi \right) \right), \end{aligned} \quad (3.19)$$

e identificando que para cualquier valor de n entero que tomemos,

$$\cos((2n+1)2\pi) = 1,$$

y

$$\sin((2n+1)2\pi) = 0,$$

entonces

$$\begin{aligned} y(s + \lambda_s) &= \frac{\lambda_s}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{J_{2n+1}(A)}{2n+1} \left(1 - \cos \left((2n+1) \frac{2\pi}{\lambda_s} s \right) \right) \\ y(s + \lambda_s) &= y(s) \end{aligned} \quad (3.20)$$

quedando de este modo demostrada de manera formal, la periodicidad de la componente $y(s)$ de las curvas generadas por el seno. Por su parte, si evaluamos ahora $x(s)$ para $s' = s + \lambda_s$, la ecuación 3.17 nos queda:

$$x(s + \lambda_s) = (s + \lambda_s) J_0(A) + \frac{\lambda_s}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_{2n}(A)}{2n} \sin \left(\frac{4n\pi}{\lambda_s} (s + \lambda_s) \right) \quad (3.21)$$

y utilizando la identidad trigonométrica para el seno de la suma de dos argumentos $\sin(\alpha + \beta) = \sin(\alpha)\cos(\beta) + \cos(\alpha)\sin(\beta)$, obtenemos

$$\begin{aligned} x(s + \lambda_s) &= s J_0(A) + \frac{\lambda_s}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_{2n}(A)}{2n} \sin \left(\frac{4n\pi}{\lambda_s} s \right) + \lambda_s J_0(A) \\ &= x(s) + \lambda_s J_0(A), \end{aligned} \quad (3.22)$$

lo cual nos indica que el parámetro $x(s)$ es una función cuasi-periódica, en el sentido que el valor de $x(s)$ es igual al valor de $x(s + \lambda_s)$ mas una cierta constante, en nuestro caso $\lambda_s J_0(A)$, a la que llamaremos λ_x y la interpretaremos, como es natural, como la longitud de onda de la curva generada por el seno:

$$\lambda_x = \lambda_s J_0(A). \quad (3.23)$$

Esta ecuación nos permite deducir que si variamos λ_s en un factor constante c , o equivalentemente, si sustituimos λ_s por $\lambda'_s = c\lambda_s$, la variación en λ_x correspondiente será $\lambda'_x = c\lambda_x$.

Siguiendo la notación utilizada usualmente en la literatura relacionada con la hidrología [107, 108, 109, 110] definimos la *sinuosidad* como el cociente entre las longitudes de onda: $\sigma = \frac{\lambda_s}{\lambda_x}$. De este modo, la ecuación (3.23) nos indica que la sinuosidad de una curva generada por el seno, va a depender solamente del parámetro A de la siguiente manera:

$$\sigma = \frac{1}{J_0(A)}. \quad (3.24)$$

lo cual implica que: *la morfología de una curva GS queda unívocamente determinada por el parámetro amplitud angular A* , o lo que es lo mismo, que la morfología de las curvas GS son invariantes ante cambios de escala, ejemplos de lo cual se pueden ver en la figura 3.14. En tal figura se grafican tres curvas GS con un mismo valor para el parámetro $A = 2,0$ y valores de $\lambda_x = 100; 500; 1000$, los cuales se corresponden con valores de $\lambda_s = 446,6; 2233; 4466$ (todos en unidades arbitrarias), valores que observamos, cumplen con la misma proporcionalidad (1x;5x;10x) respectivamente.

En la figura 3.15 se muestra la morfología característica de una curva generada por el seno y la interpretación geométrica de sus parámetros principales. Nuevamente aquí el ángulo tangencial θ está tomado entre la dirección positiva del eje x y la tangente a la curva en un dado punto, y con tal elección, A va a ser el máximo valor que ese ángulo va a tomar, λ_s es la longitud de arco de un período de la curva (porción de la curva sombreada en la figura 3.15), λ_x la longitud de onda en el sentido usual, es decir, cuanto nos desplazamos sobre el eje x cuando s recorre un período λ_s , y M su amplitud. Un primer estudio cualitativo nos permite observar que si variamos el parámetro A la morfología de la curva cambia significativamente (aunque siempre conservando su simetría de inversión), como se muestra en la figura 3.16. En este gráfico se presentan cuatro curvas generadas por el seno con un valor fijo de $\lambda_x = 1000$ y valores del parámetro $A = \pi/4; \pi/2; 2,0$ y $2,25$. Se hace evidente que las dos curvas superiores, pueden representar interfaces de patrones, mientras que las dos inferiores presentan puntos multivaluados, pero

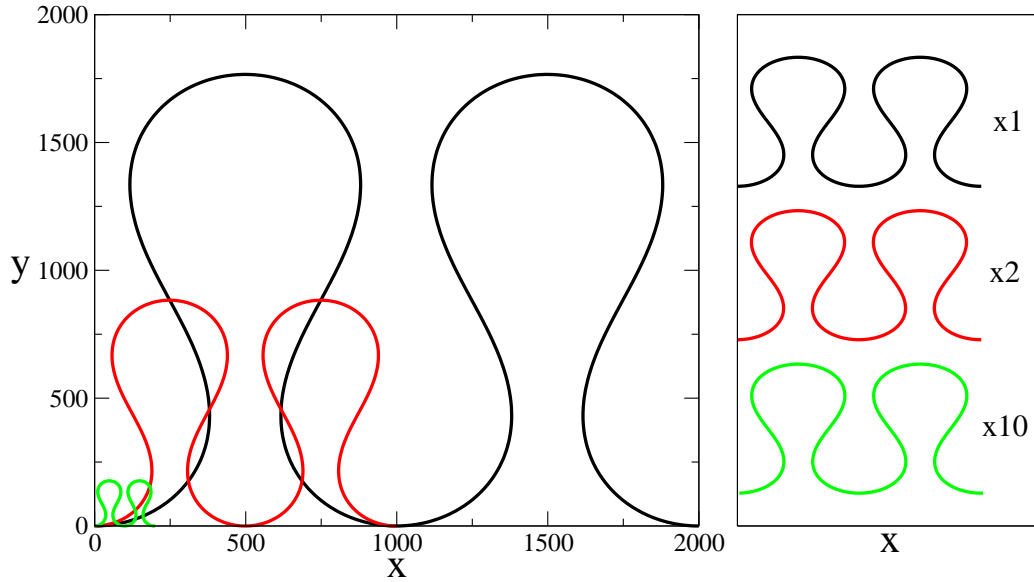


Figura 3.14: Invarianza en la morfología de una curva generada por el seno para un valor del parámetro $A = 2,0$ y valores de $\lambda_x = 100; 500; 1000$. A la derecha pueden observarse las mismas curvas pero amplificadas por el correspondiente factor de escala en los ejes $x - y$ pudiéndose identificar que las formas son idénticas.

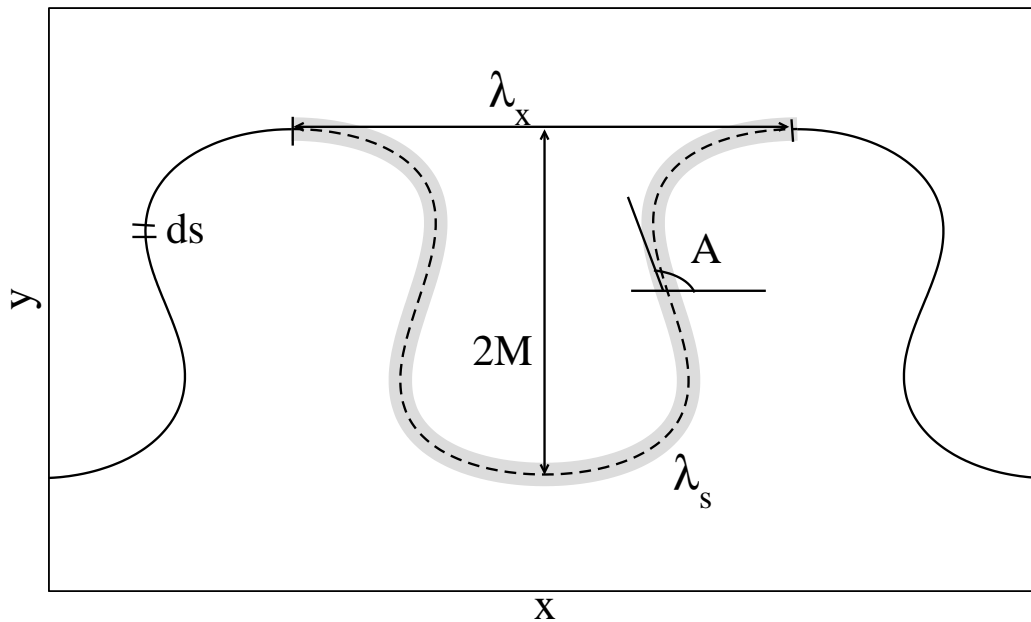


Figura 3.15: Esquema de una curva GS típica y los principales parámetros que la describen.

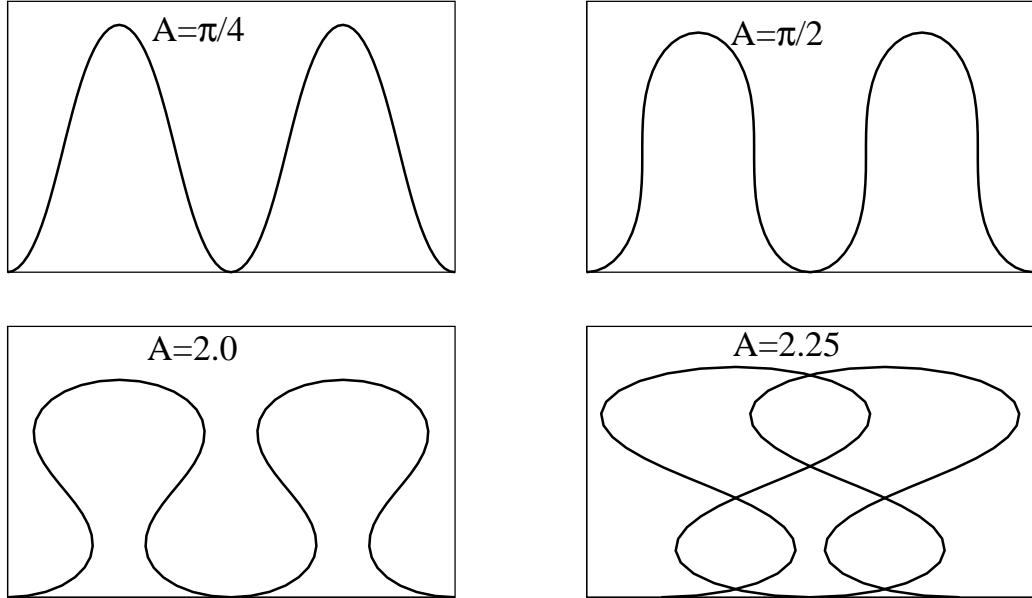


Figura 3.16: Morfología de las distintas curvas GS con $\lambda_x = 1000$ y cuatro valores arbitrarios para A .

sólo la curva de la izquierda ($A = 2,0$) puede ser interpretada como la interfaz de un patrón ya que la curva de la derecha ($A = 2,25$) se autointersecta. Detallaremos algunos de estos aspectos en la siguiente sección.

3.4.3. Propiedades matemáticas

La ecuación de Whewell (3.9) reemplazada en las ecuaciones (3.3) y (3.4), implica las siguientes formas diferenciales para las componentes x y y :

$$dx = \cos(A \sin(k_s s)) ds \quad (3.25)$$

y

$$dy = \sin(A \sin(k_s s)) ds, \quad (3.26)$$

siendo $k_s = \frac{2\pi}{\lambda_s}$. A partir de la ecuación (3.25) resulta evidente que para cualquier curva GS va a cumplirse que $\frac{dx}{ds} \geq 0$ siempre que $0 \leq A \leq \frac{\pi}{2}$, lo que nos indica que en este intervalo la componente $x(s)$ es monótona creciente respecto al parámetro s ; mientras que para valores de $A > \frac{\pi}{2}$, la componente $x(s)$ no va a cumplir dicha característica, por lo que esta es la condición que debe verificarse para que una curva GS presente regiones multivaluadas.

Identifiquemos entonces el intervalo en el que esto ocurre, pero sin que la curva se autointersecte, lo cual claramente se reduce en esta instancia a

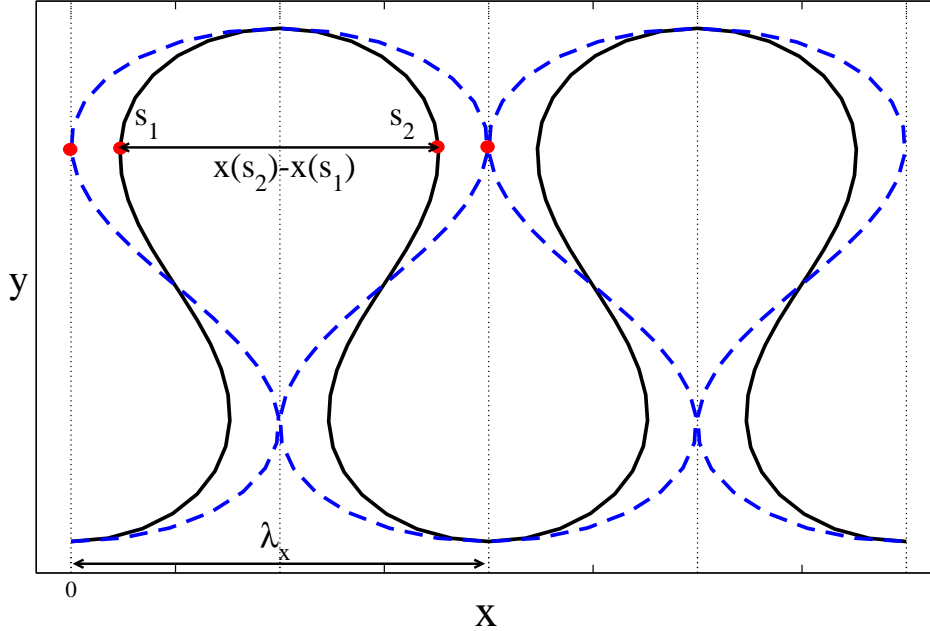


Figura 3.17: Esquema de los puntos donde la curva presenta cambios en la dirección de $x(s)$ (círculos rojos) y su relación con λ_x .

analizar el valor del parámetro A en el que la curva comienza a autointersecarse. Una primera aproximación puede obtenerse observando la figura 3.16, en la que se evidencia que dicho valor de A debe pertenecer al intervalo $[2,0; 2,25]$. Para verificar de manera más precisa cuando es que comienza a suceder esto, calculemos la longitud del desplazamiento en la variable $x(s)$ entre dos puntos sucesivos correspondientes a cambios de su signo (puntos en los que $dx = 0$) como los que se muestran en rojo en la figura 3.17. Aquí podemos observar que, cuando la curva se autointersecta de manera tangencial, es decir, en un sólo punto (curva azul en línea entrecortada) la distancia recorrida por la variable $x(s)$ se va a corresponder con una longitud de onda, esto es $x(s_2) - x(s_1) = \lambda_x$. Tomemos entonces la ecuación (3.15) entre los valores correspondientes a los puntos s_1 y s_2 de la figura 3.17

$$x(s_2) - x(s_1) = \int_{s_1}^{s_2} \cos \left(A \sin \left(\frac{2\pi}{\lambda_s} u \right) \right) du, \quad (3.27)$$

o, del mismo modo

$$x(s_2) - x(s_1) = \frac{\lambda_s}{2\pi} \int_{\alpha_1}^{\alpha_2} \cos \left(A \sin (\alpha) \right) d\alpha, \quad (3.28)$$

donde los valores para α_1 y α_2 son los correspondientes a los ceros del término $\cos(A \sin(\alpha))$, y por lo tanto debe cumplirse:

$$\begin{aligned} A \sin(\alpha) &= \pm \frac{\pi}{2} \\ \alpha_{1,2} &= \pm \arcsin\left(\frac{\pi}{2A}\right) \end{aligned} \tag{3.29}$$

ahora, si dividimos la ecuación (3.28) por λ_s obtenemos:

$$\sigma(s_2, s_1) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\arcsin(\frac{\pi}{2A})}^{\arcsin(\frac{\pi}{2A})} \cos\left(A \sin(\alpha)\right) d\alpha, \tag{3.30}$$

lo cual depende únicamente del parámetro A y, considerando el caso en que $x(s_2) - x(s_1) = \lambda_x$, esta ecuación dará por resultado la sinuosidad exacta (3.24). Podemos entonces, utilizando las ecuaciones (3.30) y (3.24) integrar de manera numérica la primera de estas ecuaciones en un intervalo inicial (tomemos como referencia el intervalo $[2,0; 2,25]$ que obtuvimos de manera empírica) y compararla con el valor de la sinuosidad exacta provista por la segunda de estas ecuaciones, y de este modo, acotar el valor del parámetro A hasta obtener la precisión deseada. Procediendo de este modo, encontramos un valor de intersección de $A = 2,110581$, aunque, para todo fin práctico, vamos a limitarnos a trabajar con sólo dos cifras significativas.

De este modo, podemos afirmar que para valores de A en el rango $\frac{\pi}{2} \leq A < 2,11$ la curva presenta puntos multivaluados, mientras que si tomamos valores de A por encima de $\sim 2,11$, la curva GS se autointersecta, lo cual hace que dichas curvas carezcan de sentido físico ya que estamos asociando dichas curvas a la interfaz de un patrón. En el desarrollo del presente capítulo, nos restringiremos a tomar valores de A en el intervalo $[0; 2,11]$ ya que la simetría de la ecuación de Whewell hace que el intervalo $[-2,11; 0]$ sea totalmente equivalente pero invirtiendo el eje y , por lo que sólo consideraremos valores positivos de A sin pérdida de generalidad.

Desde el punto de vista práctico, al momento de caracterizar una estructura periódica, las propiedades a las que habitualmente podemos acceder con mayor facilidad son su longitud de onda λ_x y su amplitud M (ver figura 3.15). Nos interesa entonces, encontrar la dependencia de la amplitud M como función del parámetro A para una curva generada por el seno arbitraria. Observemos en la figura 3.15 que, por cuestiones de simetría, el máximo valor del parámetro $y(s)$ se toma cuando $s = \frac{\lambda_s}{2}$, lo cual es fácil de verificar analíticamente calculando el valor del parámetro $y(s)$ entre un punto máximo y uno mínimo consecutivo de la curva. Sabiendo que en estos puntos debe

cumplirse que dy se anule, a partir de la ecuación (3.26) podemos ver que esto se cumple siempre que $\frac{2\pi}{\lambda_s}s = 0 \pm n\pi$. Podemos elegir dos puntos consecutivos cualesquiera, como ser $s = 0$ y $s = \frac{\lambda_s}{2}$ y utilizarlos para evaluar la ecuación (3.10). Si asumimos, sin pérdida de generalidad, que $y(0) = 0$ este cálculo se reduce a evaluar $y(s = \frac{\lambda_s}{2})$:

$$y\left(\frac{\lambda_s}{2}\right) = \int_0^{\frac{\lambda_s}{2}} \sin\left(A \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_s}u\right)\right) du, \quad (3.31)$$

o, de manera equivalente, aprovechando el desarrollo obtenido para $y(s)$ en términos de funciones de Bessel dado por la ecuación (3.14), y evaluando en $s = \frac{\lambda_s}{2}$, obtenemos

$$y\left(\frac{\lambda_s}{2}\right) = \frac{\lambda_s}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{J_{2n+1}(A)}{2n+1} \left(1 - \cos\left((2n+1)\pi\right)\right), \quad (3.32)$$

y al ser $\cos((2n+1)\pi) = -1$ nos queda

$$y\left(\frac{\lambda_s}{2}\right) = \frac{2\lambda_s}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{J_{2n+1}(A)}{2n+1}. \quad (3.33)$$

Ahora bien, por un lado, esta cantidad es la distancia que existe sobre el eje y entre un punto máximo y uno mínimo, lo cual hemos identificado en la figura 3.15 como $2M$, y por otro lado, la suma del lado derecho puede ser escrita en términos de la así llamada *función de Struve* de orden cero (H_0) [112] y por lo tanto

$$M = \frac{\lambda_s}{4} H_0(A). \quad (3.34)$$

Combinando las ecuaciones (3.24) y (3.34) podemos obtener una ecuación cerrada para la razón de aspecto de una curva GS

$$\epsilon = \frac{H_0(A)}{4J_0(A)}, \quad (3.35)$$

la cual pone de manifiesto que la razón de aspecto de una curva generada por el seno depende del valor de A pero es independiente de λ_s , por lo tanto, dado un valor fijo de λ_x , lo que define la forma de la curva generada por el seno es el valor del parámetro A . Este hecho resulta evidente en la figura 3.16 en la que fijamos un valor de $\lambda_x = 1000$ y tomamos diversos valores para el parámetro A .

3.5. Evolución temporal de los parámetros: Predicciones teóricas

Como mostramos en la sección anterior en la figura 3.11(a), un perfil inicialmente rectangular de alta razón de aspecto decae en el tiempo mediado por el proceso de difusión superficial en un tiempo relativamente corto, a una curva generada por el seno, y pudimos observar (figura 3.11(b)) que una vez que el perfil adopta dicha forma, esta se mantiene durante el resto del proceso. Esto significa que conociendo la dependencia temporal de los parámetros A y λ_s que describen las curvas GS, podemos construir la función $\theta(t, s)$, ahora dependiente del tiempo, y mediante esta obtener la forma de la interfaz en un instante cualquiera (una vez transcurrido el intervalo transitorio). En este orden de ideas, podemos escribir la ecuación de Whewell para curvas generadas por el seno dependientes del tiempo de la siguiente manera:

$$\theta(t, s) = A(t) \sin \left[\left(\frac{2\pi}{\lambda_s(t)} \right) s \right]. \quad (3.36)$$

Es importante destacar que mas allá de la elección que uno haga para las funciones $A(t)$ y $\lambda_s(t)$, la curva generada por el seno dependiente del tiempo que resulte no va a ser una solución exacta de la ecuación de Mullins, lo cual puede ser verificado de manera directa introduciendo la ecuación (3.36) en la ecuación de Mullins escrita en términos de la $\theta(t, s)$ como vimos en la ecuación (3.7). No obstante, nuestras simulaciones numéricas (como se puede observar en la figura 3.9 por ejemplo) nos indican que tales funciones son una buena aproximación a la solución real y, por lo tanto, vamos a intentar encontrar las funciones $A(t)$ y $\lambda_s(t)$ para obtener una forma cerrada de esta solución aproximada. Para llevar adelante esta tarea, vamos a necesitar dos ecuaciones que nos permitan determinar $A(t)$ y $\lambda_s(t)$ en el marco del problema considerado de flujo de difusión superficial. Una de estas relaciones se puede obtener a partir del hecho de que estamos buscando soluciones periódicas, por lo que la longitud de onda λ_x debe ser constante en el tiempo. Imponiendo esta condición y teniendo en cuenta la ecuación (3.24), queda en evidencia que si conocemos como varía $A(t)$ en el tiempo, conocemos entonces la dependencia temporal de $\lambda_s(t)$:

$$\lambda_s(t) = \frac{\lambda_x}{J_0(A(t))}. \quad (3.37)$$

Para obtener la segunda relación requerida, vamos a valernos de una consecuencia directa de la ecuación de Mullins, la cual afirma que la longitud total

de la interfaz satisface la siguiente ecuación:

$$\frac{dL(t)}{dt} = -K \int_{L(t)} \mathcal{C}_s^2 ds, \quad (3.38)$$

donde $L(t)$ es la longitud total de la curva. Tomando entonces un período completo de la curva ($L(t) = \lambda_s(t)$) la ecuación (3.38) puede reescribirse como

$$\frac{d\lambda_s(t)}{dt} = -8K\pi^4 \left(\frac{A^2(t)}{\lambda_s^3(t)} \right). \quad (3.39)$$

Si derivamos la ecuación (3.37) respecto al tiempo y la combinamos con (3.39) de modo de eliminar $\lambda_s(t)$ de estas ecuaciones, podemos obtener una ecuación cerrada que determina la evolución temporal de la amplitud $A(t)$:

$$\frac{dA}{dt} = -K \left(\frac{2\pi}{\lambda_x} \right)^4 A^2 \frac{J_0^5(A)}{2J_1(A)}. \quad (3.40)$$

Las ecuaciones (3.37) y (3.40) constituyen un conjunto cerrado que podemos utilizar junto a la ecuación (3.36) para obtener la evolución de una curva generada por el seno a cualquier instante de tiempo, asumiendo que la curva mantiene su forma GS durante todo el proceso de decaimiento, suposición que, si bien no es exacta, resulta una excelente aproximación en una gran variedad de situaciones, como mostraremos al presentar la comparación con las simulaciones numéricas.

3.6. Resultados numéricos

Para verificar la precisión de las predicciones teóricas previas, en la presente sección comparamos estos resultados con los obtenidos mediante simulaciones numéricas en las que tomamos como condiciones iniciales distintas curvas generadas por el seno. Si bien desde el punto de vista analítico resulta natural trabajar con el parámetro $A(t)$, desde el punto de vista de las simulaciones numéricas, lo mas conveniente es comparar con la amplitud de la curva $M(t)$, la cual queda determinada por los parámetros A y λ_s a través de la ecuación (3.34). Resulta conveniente, con el fin de generalizar el tratamiento ante cambios en la longitud de onda de las interfaces, trabajar con cantidades normalizadas por λ_x . Así, tomaremos el cociente entre dicha amplitud M y su longitud de onda λ_x , lo cual hemos definido como razón de aspecto de la interfaz (ecuación 3.35). De esta manera, obtenemos una manera equivalente de hacer la comparación deseada con la ventaja de poder graficar en una

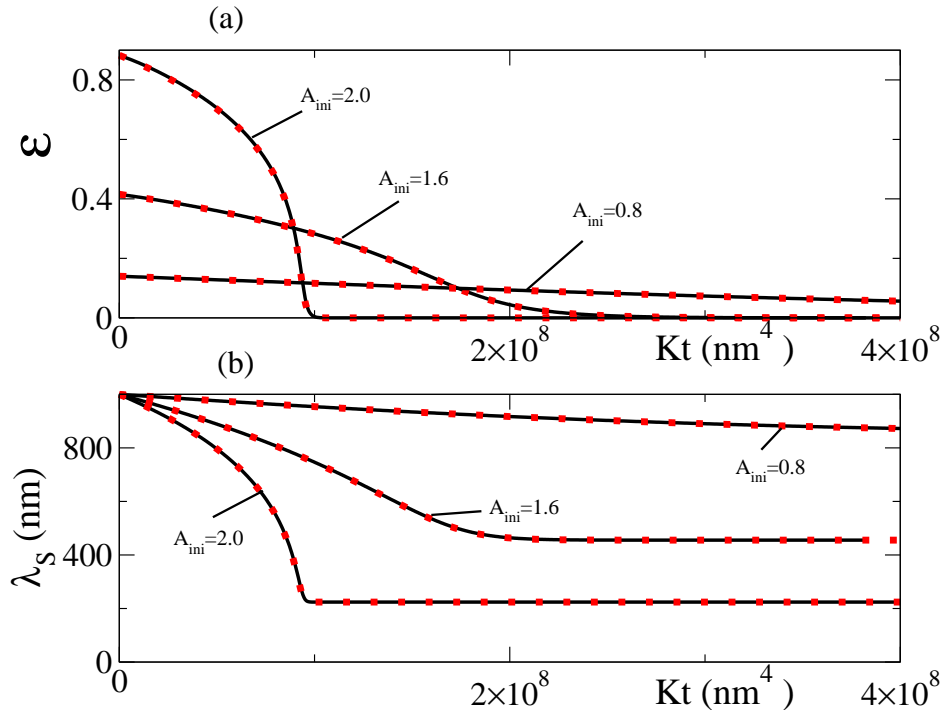


Figura 3.18: Comparación entre las simulaciones numéricas (líneas continuas) y las predicciones analíticas (círculos rojos) para la evolución de $\epsilon(t)$ para tres valores iniciales distintos del parámetro A (a), y la correspondiente evolución de $\lambda_s(t)$ (b).

misma figura, la evolución para una amplia variedad de valores iniciales del parámetro A .

En la figura 3.18(a) se muestra la evolución de tres curvas GS con un mismo valor inicial de $\lambda_s = 1000$ nm y distintos valores de A o, equivalentemente, con distinta sinusoidad. Por su parte en la figura 3.18(b) se muestra la correspondiente evolución temporal de la longitud de arco de un período de la interfaz, λ_s . Como puede verse en la figura 3.18, existe un acuerdo excelente entre las simulaciones numéricas (graficadas con líneas continuas) y las predicciones teóricas (indicadas con líneas punteadas) para todos los valores iniciales de A considerados, ya que efectivamente dichas curvas se superponen a lo largo de todo su trayecto.

Estos resultados nos indican que las ecuaciones (3.37) y (3.40) dan cuenta con muy buena precisión del decaimiento por difusión superficial de curvas generadas por el seno que presentan una razón de aspecto en el rango $[0, \sim 1]$. Este rango excede ampliamente aquel para el cual es válida la teoría lineal de difusión superficial, en el marco de la aproximación de bajas pendientes,

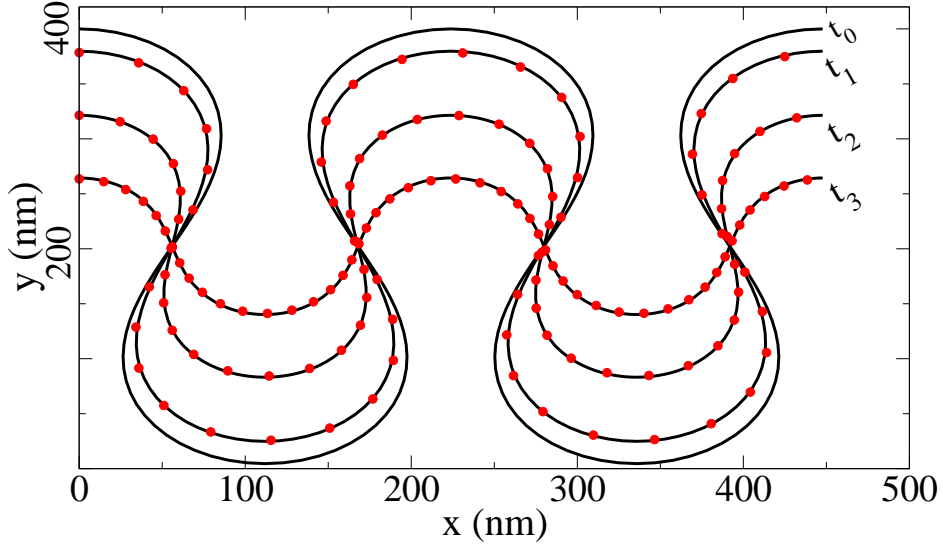


Figura 3.19: Interfaz teórica (línea de puntos) y numérica para sucesivos instantes de tiempo.

típicamente aplicable sólo para interfaces con razones de aspecto en el rango $[0, \sim 0,1]$.

Una vez que los valores de $A(t)$ y $\lambda_s(t)$ son conocidos podemos reconstruir, utilizando la ecuación (3.9), la forma predicha para la interfaz de la curva GS en cualquier instante de tiempo. Aunque hemos visto que los valores teóricos de $A(t)$ y $\lambda_s(t)$ se hacen prácticamente indistinguibles a los calculados numéricamente, resulta natural preguntarnos si una pequeña diferencia de $A(t)$ o $\lambda_s(t)$ puede derivar en una diferencia significativa observable en las curvas GS asociadas. Para intentar responder a esta pregunta, realizamos un estudio comparativo entre interfaces predichas teóricamente con las simuladas numéricamente y los principales resultados son resumidos en la figura 3.19. En esta figura, las líneas sólidas corresponden a la integración numérica de la ecuación de Mullins para la condición inicial denotada con t_0 , mientras que las líneas de puntos corresponden a las interfaces predichas por las ecuaciones (3.37) y (3.40) para tres valores sucesivos de tiempo ($t_1 < t_2 < t_3$). Nuevamente puede verificarse que el acuerdo entre las curvas teóricas y las simuladas numéricamente es excelente en todos los casos, ya que estas son prácticamente indistinguibles a simple vista.

3.7. Generalización

En la sección previa y por medio de las ecuaciones (3.37) y (3.40) mostramos que para curvas que inicialmente presentan la forma de curvas generadas por el seno somos capaces de predecir de manera muy precisa la evolución temporal de una interfaz que decae por difusión superficial. Sin embargo, al momento de pensar en aplicaciones prácticas de sistemas experimentales reales, es necesario analizar como se aplican estos resultados a un espectro mas amplio de condiciones iniciales. Hemos visto al comienzo de este capítulo, que un patrón inicial rectangular al cual se lo deja evolucionar, adquiere al cabo de un tiempo transitorio una forma del tipo GS (figura 3.11). Por otra parte encontramos que este mismo hecho se cumple para una amplia clase de patrones iniciales (figura 3.12) lo cual implica que los resultados encontrados para curvas GS son aplicables a patrones iniciales mas generales una vez que ha transcurrido un primer período transitorio. Esperamos entonces, que luego de este lapso de tiempo que va a depender de la geometría específica de cada perfil, las características dependientes del tiempo de los perfiles converjan a aquellas encontradas para las curvas GS.

Puede observarse en la figura 3.18 que a pesar de tratarse en todos los casos de curvas generadas por el seno como condiciones iniciales, al haber fijado un valor inicial para la longitud de arco $\lambda_s = 1000\text{nm}$ y valores del parámetro $A = 2; 1,6; 0,8$, los valores resultantes para la longitud de onda λ_x (que se pueden ver en la figura 3.18 como los valores de equilibrio de λ_s) son $\lambda_x = 224\text{nm}, 455\text{nm}, 846\text{nm}$ respectivamente, lo cual nos indica que el tamaño de los sistemas difieren significativamente y por lo tanto, los tiempos de decaimiento son también notablemente diferentes. Una manera de lidiar convenientemente con esta situación es, por un lado, tomando en cada caso la sinusoidad $\sigma = \lambda_s/\lambda_x$ (lo cual no es mas que una normalización con el tamaño del sistema) que en todos los casos sabemos que $\sigma \rightarrow 1$ cuando $M \rightarrow 0$, y por otro, haciendo una sustitución para el tiempo t por una variable temporal adimensional definida como $\tau = (\frac{2\pi}{\lambda_x})^4 Kt$. Una vez introducidas estas cantidades normalizadas analicemos las propiedades del decaimiento de patrones iniciales mas generales. En la figura 3.20 graficamos el cociente $\frac{\lambda_s}{\lambda_x}$ como función de τ . Podemos observar aquí una línea continua, la cual corresponde a la simulación numérica de una curva con condición inicial de tipo GS con $A = 2,11$ (condición justo por debajo del umbral de autointersección de las curvas GS), mientras que la línea entrecortada corresponde a la predicción teórica definida por las ecuaciones (3.37) y (3.40) para la misma condición inicial. Nuevamente el solapamiento prácticamente exacto de ambas curvas pone de manifiesto la precisión de dicha aproximación. La figura 3.20 también muestra los resultados de simulaciones numéricas para

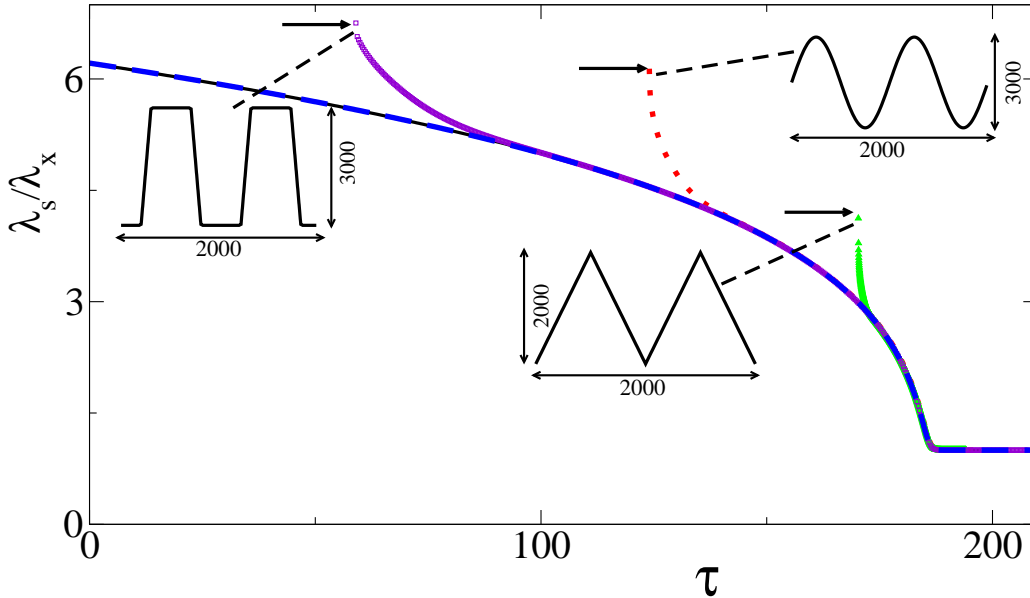


Figura 3.20: Dependencia de la sinuosidad $\sigma = \frac{\lambda_s}{\lambda_x}$ con el tiempo adimensional τ . La línea continua corresponde a la simulación numérica de un patrón inicial del tipo GS con amplitud angular $A = 2,11$, mientras que la línea entrecortada es la predicción teórica. Las otras tres curvas se corresponden con las condiciones iniciales mostradas dentro del gráfico. Las flechas horizontales indican la dirección en que las curvas fueron desplazadas a lo largo del eje τ para lograr el colapso de los datos.

patrones que presentan alta de razón de aspecto, con distintas morfologías en las condiciones iniciales: trapezoidal, sinusoidal y triangular. Para resolver la dificultad que imponen los distintos tiempos de decaimiento transitorios que lleva a cada clase de patrones converger a la GS, las curvas asociadas a condiciones iniciales diferentes a la GS fueron desplazadas a lo largo del eje τ (indicado en la figura 3.20 por flechas horizontales) para lograr el colapso de las curvas y comprobar así que para un amplio rango de patrones iniciales con alta razón de aspecto, el comportamiento cinético de cantidades observables, como por ejemplo la sinuosidad $\sigma = \frac{\lambda_s}{\lambda_x}$, siguen la misma dependencia encontrada para patrones de tipo GS luego de un período transitorio.

3.8. Análisis armónico

El hecho de que un patrón cuyo perfil presenta inicialmente alta razón de aspecto y que por difusión superficial, luego de un periodo breve de tiempo, adopta la forma de una curva generada por el seno, puede ser analizado desde el punto de vista de su contenido armónico. Es sabido que en el límite lineal, los modos de Fourier decaen exponencialmente respecto del tiempo y con un tiempo de vida que depende de la longitud de onda como λ_x^4 . Fuera de este límite, la ecuación de Mullins no es lineal y por lo tanto no podemos extrapolar o aplicar ideas lineales. Resulta interesante estudiar entonces la evolución temporal de los coeficientes de Fourier para un patrón de este tipo durante todo el proceso de decaimiento. Supongamos a modo de ejemplo que a tiempo t tenemos un patrón descrito por $\theta(t, s)$. Tomando el tiempo t fijo, podemos considerar a θ como una función periódica de s con longitud de onda $\lambda_s(t)$ y por lo tanto, podemos expresar dicha cantidad con total generalidad a partir de su desarrollo en serie de Fourier

$$\theta(t, s) = \frac{A_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \left(A_n(t) \cos \left(\frac{2\pi}{\lambda_s(t)} ns \right) + B_n(t) \sin \left(\frac{2\pi}{\lambda_s(t)} ns \right) \right). \quad (3.41)$$

Para estudiar la evolución temporal de los coeficientes A_n y B_n en un caso típico, realizamos una simulación numérica del proceso de decaimiento comenzando con una condición inicial con valores de los coeficientes $B_1 = 1,5$ y $B_2 = 0,7$ mientras que el resto de los coeficientes de Fourier fueron tomados iguales a cero. En la figura 3.21 se grafica la morfología de dicho perfil para cuatro instantes de tiempo representativos durante la simulación (a) y la evolución de los primeros coeficientes de Fourier durante todo el proceso de decaimiento. Cabe destacar que se omitieron todos aquellos coeficientes cuyo aporte no es significativo. Resulta interesante observar en la figura 3.21(b) como el coeficiente B_3 , ausente en la condición inicial, aparece espontáneamente y decae luego de un breve intervalo temporal, lo cual es una manifestación de la naturaleza no lineal del proceso. Se puede ver también en la figura 3.21(b) que para $\tau \sim 0,1$, la componente B_1 es la que claramente prevalece, lo cual indica que, a partir de dicho tiempo, la interfaz es aproximadamente una curva GS. Es importante destacar que esto ocurre aún cuando la condición inicial no presenta simetría de inversión (figura 3.21(a) con $\tau = 0$), tal como habíamos requerido al principio de este capítulo y que es una característica de las curvas GS. Esto nos lleva a pensar que, en principio, podríamos aplicar el enfoque desarrollado a lo largo de este capítulo a una variedad de patrones mas generales, en particular, a patrones que no tengan simetría de inversión. En el siguiente capítulo, presentaremos un estudio detallado acerca del decaimiento de tal clase de patrones más generales.

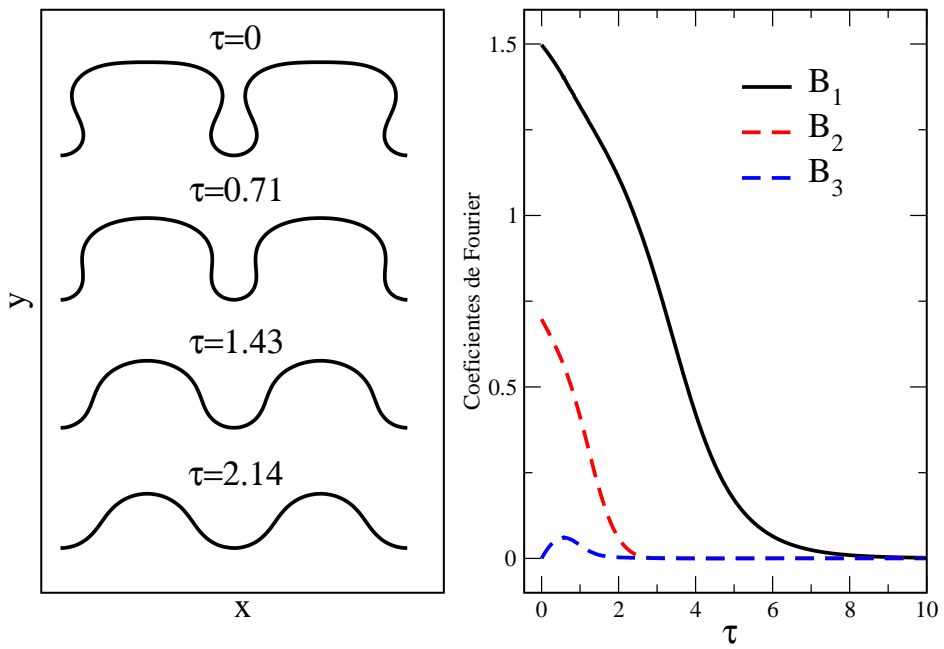


Figura 3.21: (a) Evolución temporal de un patrón cuya forma inicial corresponde a la ecuación (3.41) con parámetros $B_1 = 1,5$ y $B_2 = 0,7$ durante el proceso de decaimiento por difusión superficial; (b) evolución temporal de los principales coeficientes de Fourier para el perfil estudiado.

3.9. Relación entre el enfoque introducido con aproximaciones previas

Como ya hemos mencionado, en los últimos años se ha estudiado el decaimiento de patrones por difusión superficial aplicando metodologías distintas a la desarrollada en el presente capítulo. En particular en lo que concierne al decaimiento de patrones de alta razón de aspecto con simetría de inversión, una descripción que permitió dar una caracterización precisa de las propiedades geométricas de tales interfaces, incluyendo sus regiones multivaluadas, es la dada por la siguiente familia de curvas paramétricas [39, 54, 55, 113] cuya expresión en función de dos coeficientes dependientes del tiempo $R(t)$ y $S(t)$ viene dada por:

$$(x(p, t), y(p, t)) = \left(p - S(t) \sin \left(2 \frac{2\pi}{\lambda_x} p \right), R(t) \sin \left(\frac{2\pi}{\lambda_x} p \right) \right), \quad (3.42)$$

donde el parámetro p tiene unidades de longitud y toma valores en el intervalo $[0, L_s]$, siendo L_s la longitud de la interfaz. Resulta inmediato preguntarnos cual es la relación entre estas curvas paramétricas y las curvas de tipo GS, es decir ¿es posible encontrar valores para los parámetros (R, S) tales que la curva GS y la paramétrica sean prácticamente indistinguibles?

Esto se muestra en la figura 3.22(a) en la que hemos graficado curvas GS para una serie de valores del parámetro A . Mediante un procedimiento de optimización basado en la minimización del área encerrada, encontramos los valores para los parámetros (R, S) que mejor ajustaban a cada curva. Se puede observar que los ajustes son muy buenos aún en el caso del mayor valor considerado $A = 2,1$ para la curva GS, muy próximo al límite de autointersección de la curva.

Uno de los resultados mas importantes encontrados en los mencionados estudios previos, es que durante el proceso de decaimiento de un patrón arbitrario con parámetros (R, S) , las trayectorias que lo describen en el espacio de parámetros se aproximan rápidamente a una trayectoria particular [55, 113]. En efecto, en la referencia [55] se propone una aproximación analítica para dicha trayectoria (ecuación (22) en [55]) que si bien es consistente con datos experimentales [113] y asintóticamente coincide con las trayectorias de simulaciones numéricas, se trata de una aproximación ad-hoc, consistente en buena medida con los resultados numéricos, pero sin un fundamento analítico riguroso. Observemos entonces la figura 3.22(b) en la que la línea sólida corresponde a la curva asintótica obtenida por la aproximación ad-hoc expresada por la ecuación (22) en [55], mientras que los círculos están asociados a datos (R, S) obtenidos mediante el procedimiento de optimización

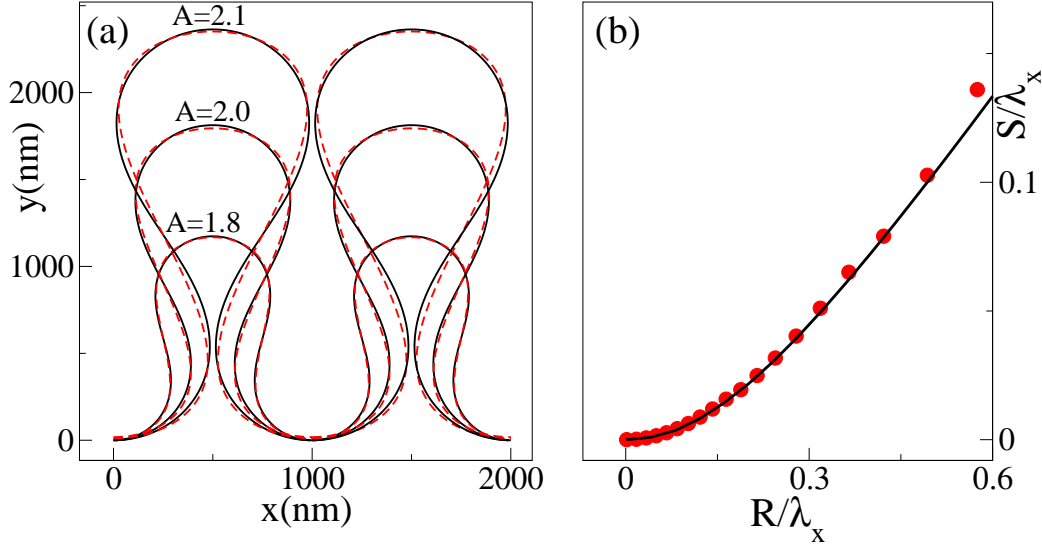


Figura 3.22: (a) Curvas GS para distintos valores de A (líneas continuas) y las respectivas curvas paramétricas que mejor ajustan en cada caso (línea entrecortada). (b) Curva asintótica en el espacio de parámetros ($\epsilon = \frac{R}{\lambda_x}, \frac{S}{\lambda_x}$) según la ecuación (22) en [55] (línea continua) y los puntos correspondientes a sucesivos ajustes paramétricos a curvas GS con diferentes valores de A .

previamente mencionado aplicado a curvas GS con diferentes valores de A . A partir de la consideración de estos datos resulta evidente que la trayectoria asintótica encontrada en el espacio de parámetros, es la que hace que la ecuación paramétrica (3.42) adopte (en buena aproximación) forma GS. De esta manera, el comportamiento particular de la evolución en el espacio de parámetros que surge de la descripción previa de las interfaces por medio de la función paramétrica dada por la ecuación (3.42), encuentra una explicación mas simple y natural en el marco del enfoque introducido en este capítulo que hace uso de la familia de curvas generadas por el seno.

3.10. Conclusiones parciales

En este capítulo hemos mostrado como las curvas generadas por el seno emergen espontáneamente durante el proceso de decaimiento por difusión superficial de patrones con alta razón de aspecto. Propusimos soluciones analíticas de la forma de curvas GS con amplitud y longitud de onda dependientes del tiempo y encontramos expresiones analíticas para tales dependencias. Aunque estas expresiones no son soluciones exactas de la ecuación de Mullins, pudimos corroborar de manera numérica que las aproxima de manera excelente a lo largo de todo el rango de valores de los parámetros considerados, que, vale la pena resaltar, es el rango en el que los parámetros generan curvas GS que tienen sentido físico, en el sentido que no presentan autointersecciones. El rango de validez de dicha aproximación, excede ampliamente el rango de aplicación de la teoría lineal de difusión superficial, por lo que esta aproximación puede ser utilizada para un amplio espectro de patrones, en particular en patrones que presentan alta razón de aspecto, casos que claramente están fuera del ámbito de validez de la teoría lineal.

Por medio de la aproximación teórica obtenida, pudimos predecir con gran precisión la morfología que adopta una curva que inicialmente es del tipo generada por el seno para cualquier instante de tiempo durante el proceso de decaimiento. Además, mostramos como se puede aplicar esta aproximación a una amplia clase de patrones de alta razón de aspecto que no sean del tipo GS, ya que luego de un pequeño intervalo de tiempo transitorio que depende de la geometría inicial específica de cada patrón, la evolución cinética de éstos converge a la cinética de una curva GS, para la cual nuestra solución teórica representa una aproximación excelente. Hemos comparado nuestros resultados con aproximaciones previas al mismo problema (basadas en el uso de otra clase de curvas diferentes a las GS) y resulta evidente que el marco que proveen las curvas GS es más robusto, ya que provee predicciones más precisas para la evolución temporal de cantidades cuantificables como ser la amplitud de los patrones o el área de la superficie. Por otro lado, algunas de las relaciones encontradas numéricamente (sin un soporte analítico que las respalde) en la aproximación previa, aparecen de manera natural en la descripción basada en curvas GS. El desarrollo de una herramienta matemática precisa que describe la evolución morfológica de nanoestructuras con HAR aporta una contribución importante a las posibles aplicaciones de este tipo de sistemas a la nanociencia y nanotecnología. De hecho, esta herramienta podría ser utilizada para predecir distintas características de una variedad de dispositivos a base de materiales nanoestructurados que utilizan este tipo de estructuras y que en alguna instancia de su fabricación son sometidos a tratamientos térmicos o a condiciones de temperatura tales que el proceso

de difusión superficial adquiere un papel dominante transformando la morfología de las estructuras o para producir materiales con nuevas formas y por lo tanto nuevas propiedades.

Capítulo 4

Difusión superficial sobre patrones asimétricos

En el capítulo anterior, hemos analizado la evolución de patrones de alta razón de aspecto pero teniendo en cuenta sólo casos en los que sus interfaces presentan simetría de inversión. En este capítulo estudiaremos el caso más general en que los patrones no necesariamente presentan tal simetría. Este tipo de patrones no permanecen invariantes frente a rotaciones de 180° respecto del eje x , como se muestra a la derecha de la figura 4.1, a diferencia de lo que ocurre en el caso de patrones con simetría de inversión (izquierda de la figura 4.1) en los que la interfaz transformada es idéntica a la original, a menos de una traslación.

Para dejar en claro cual es la diferencia respecto de los casos estudiados en el capítulo previo, se muestra en la figura 4.2 que al tomar como posible centro de inversión el punto C_1 sobre la interfaz (punto homólogo a un centro de inversión del patrón simétrico), al trazar una recta que pase por dicho centro, la distancia correspondiente al primer corte (puntos R_1 y R_2) difiere o, como en el caso de la recta entrecortada indicada en azul, puede incluso no existir tal par de puntos. Hemos mostrado en el capítulo anterior que las interfaces de patrones con alta razón de aspecto y con simetría de inversión que decaen debido al proceso de difusión superficial, adoptan una morfología particular, y que esta forma particular puede ser descripta con precisión por medio de una curva generada por el seno, la cual presenta, evidentemente, la misma simetría. El objetivo del presente capítulo es generalizar el estudio realizado en el capítulo anterior al caso de patrones de alta razón de aspecto no necesariamente simétricos (patrones tales como el que se muestra a la derecha de la figura 4.1). Es evidente que, para poder llevar a cabo esta tarea, no nos basta con la familia de funciones generadas por el seno, debido a que estas poseen simetría de inversión. En este sentido, para generalizar de

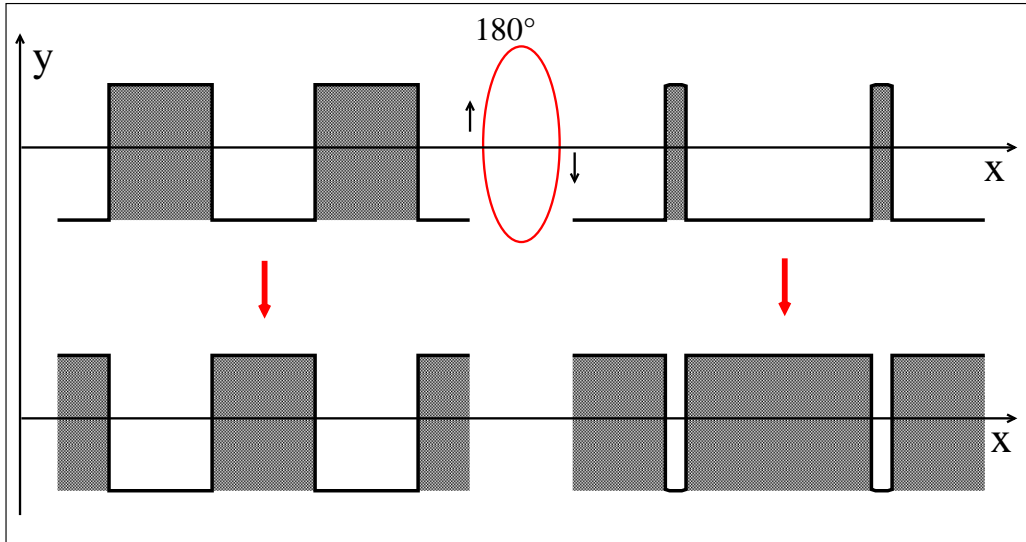


Figura 4.1: Interfaz simétrica (izquierda) y asimétrica (derecha) y su respectiva reflexión sobre el eje x .

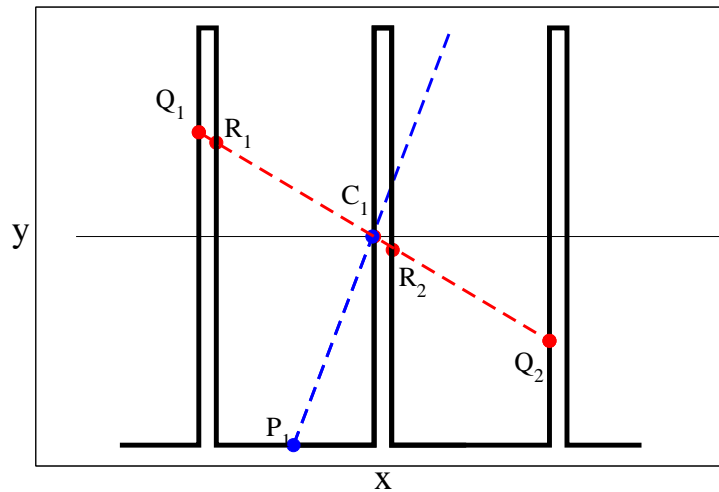


Figura 4.2: Interfaz sin simetría de inversión. Puede observarse que los puntos Q_1 y Q_2 no son equidistantes como lo eran en el caso simétrico considerado en el capítulo previo. Lo mismo ocurre con los puntos R_1 y R_2 , mientras que para el punto P_1 la recta que pasa por el centro C_1 , no vuelve a cortar la curva.

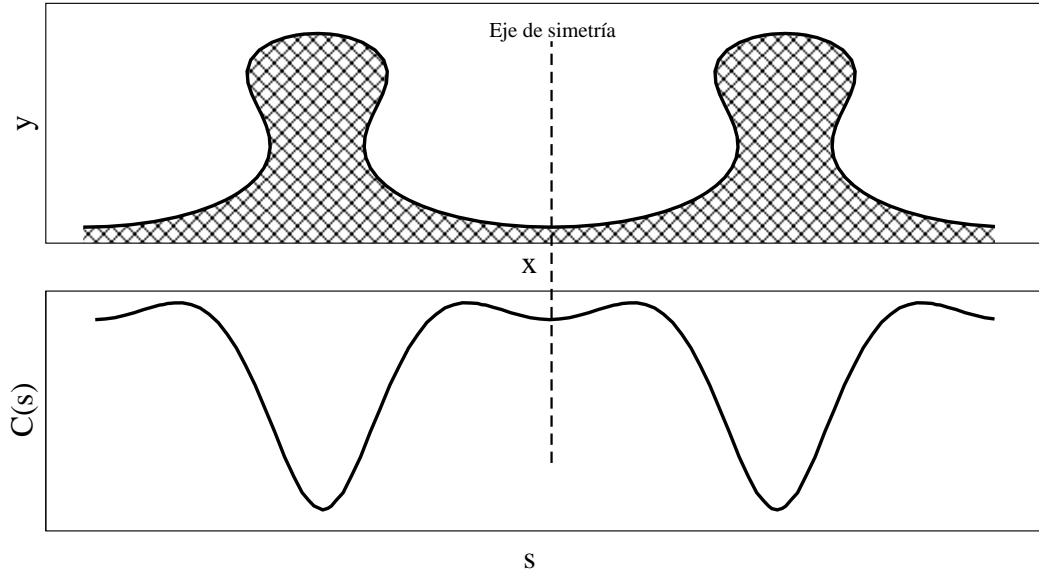


Figura 4.3: Patrón asimétrico y su respectiva curvatura. Notemos que si tomamos el origen de coordenadas sobre el eje de simetría demarcado por la línea entrecortada, la función $\mathcal{C}(s)$ resultará par.

esta manera nuestro enfoque previo, necesitaremos considerar una clase más amplia de funciones.

4.1. Propiedades geométricas de los patrones considerados

Aunque en este capítulo relajamos el requerimiento de simetría de inversión para los patrones, sí requeriremos, como es el caso de los patrones mostrados en las figuras 4.1 y 4.2 que los patrones posean ejes verticales de simetría, siendo invariantes ante reflexiones en tales ejes. Evidentemente, la periodicidad de los patrones implica que tanto la curvatura como la función $\theta(s)$ van a ser periódicas con período λ_s , y por lo tanto, pueden ser expandidas mediante una serie de Fourier. Más aun, la curvatura va a tener los mismos ejes de simetría que presenta el patrón, como puede visualizarse en la figura 4.3, en la que se grafica, en la parte superior, la morfología de un patrón asimétrico (respecto de una inversión en el eje x), y en la inferior su curvatura en función del parámetro longitud de arco s . A fin de simplificar los cálculos, podemos elegir apropiadamente el origen de coordenadas de modo que la curvatura resulte una función par. Desde el punto de vista

matemático, esto significa que en el desarrollo de Fourier correspondiente:

$$\mathcal{C}(s) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \left(a_n \cos(nk_s s) + b_n \sin(nk_s s) \right), \quad (4.1)$$

donde volvemos a tomar $k_s = \frac{2\pi}{\lambda_s}$, todos los coeficientes que acompañan a la función seno (la cual es una función impar) deben ser nulos, es decir se tiene que $b_n = 0$ para todo n . Luego, usando que $\mathcal{C}(s) = \frac{d\theta}{ds}$, podemos, mediante la integración de esta ecuación, encontrar el desarrollo para $\theta(s)$. Al hacer esto, cabe destacar que al tomar interfaces paralelas al eje x , la constante de integración va a ser nula (una constante no nula solo tiene el efecto de *inclinarse* el patrón). Por otro lado, también tomaremos nulo el término lineal resultado de la integración del parámetro $\frac{a_0}{2}$, al ser θ acotado para todos los tipos de interfaz aquí considerados (las interfaces con un valor de θ no acotado presentan una infinidad de autointersecciones, por lo que representan casos “no físicos”). De este modo, el desarrollo de Fourier de $\theta(s)$ contiene sólo funciones seno, por lo que $\theta(s)$ resulta una función impar:

$$\theta(s) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \sin(nk_s s), \quad (4.2)$$

Como la periodicidad y las propiedades de simetría son preservadas por el flujo de difusión superficial, la ecuación (4.2) resultará una descripción válida para el ángulo tangencial $\theta(s, t)$ durante toda la evolución, con tal que consideremos a los coeficientes A_n como dependientes del tiempo, es decir $A_n = A_n(t)$. Notemos que conocer la dependencia de todos los coeficientes $A_n(t)$, es equivalente a resolver la ecuación de Mullins, que solo puede resolverse analíticamente en su límite lineal, por lo que no esperamos poder encontrar expresiones exactas para tales dependencias, sino aproximaciones a las mismas que sean de utilidad en el análisis del decaimiento de interfaces de alta razón de aspecto, que representan casos fuera de las condiciones de aplicabilidad de la teoría lineal.

4.2. Análisis Armónico

Como mencionamos en la sección previa, el conocimiento de los coeficientes $A_n(t)$ nos provee de toda la información necesaria para describir matemáticamente la evolución de una dada interfaz. Por tal motivo, en la presente sección estudiaremos como es el aporte de cada uno de dichos coeficientes. Para comenzar tal estudio, simulamos numéricamente la evolución temporal

de un patrón asimétrico de alta razón de aspecto. La figura 4.4(a) nos muestra la forma que adopta la interfaz del patrón durante el decaimiento debido al proceso de difusión superficial, a sucesivos tiempos. En la figura 4.4(b), se grafica la dependencia de la curvatura como función del parámetro longitud de arco correspondiente a cada interfaz de (a), resultando evidente que, a diferencia de lo que ocurría en el caso interfaces simétricas, la curvatura no presenta una única componente armónica. También se hace evidente que aunque, λ_x sea una cantidad conservada (ver figura 4.4(a)) debido a las condiciones de contorno impuestas, λ_s claramente no lo es. Esto resulta una consecuencia directa de una propiedad general de la ecuación de Mullins, que nos dice que la longitud total de la interfaz $L(t)$ satisface la ecuación (3.38)[65]. Observemos que, al ser el segundo miembro de la ecuación (3.38) negativo, esto implica que $\lambda_s(t)$ decrece conforme aumenta el tiempo. Por último, la figura 4.4(c) nos muestra los primeros armónicos del espectro de Fourier y sus contribuciones (A_n). Se observa de esta descomposición armónica que al tiempo inicial (τ_0), como es de esperarse por la morfología del patrón, existen contribuciones considerables de prácticamente todas las componentes de Fourier. Luego de un breve lapso de tiempo, sólo las dos primeras componentes contribuyen significativamente (τ_1, τ_2) llegando por último al momento en el que la segunda componente deja de ser significativa y sólo la primera aporta (τ_3), situación que claramente corresponde al régimen simétrico. Este análisis sugiere que la ecuación de Whewell apropiada para describir con un grado de precisión razonable la clase de curvas para tiempos $\geq \tau_1$, pero a la vez simplificada al descartar las componentes que no son significativas, debe contener dos componentes armónicas:

$$\theta(s) = A_1 \sin \left[\left(\frac{2\pi}{\lambda_s} \right) s \right] + A_2 \sin \left[\left(2 \frac{2\pi}{\lambda_s} \right) s \right] \quad (4.3)$$

El comportamiento descrito no se restringe sólo al caso de patrones iniciales rectangulares. En la figura 4.5 se puede ver una variedad de patrones que inicialmente son morfológicamente diferentes, pero que, luego de un tiempo transitorio, adoptan formas cualitativamente similares entre si, que son, a su vez, similares a las que adoptan los patrones rectangulares. La ecuación (4.3) representa una familia paramétrica de funciones (en efecto, tenemos una función distinta para cada par (A_1, A_2) de parámetros), por lo que resulta relevante conocer las posibles curvas que se pueden generar con tal libertad, y así poder acotar el rango de valores de los parámetros con los cuales vamos a trabajar. Por ejemplo, en la figura 4.6 se muestra la rica variedad de curvas que pueden obtenerse dando distintos valores a los parámetros A_1, A_2 . Por supuesto, solo nos interesan aquellas curvas pertenecientes a la familia que puedan ser interpretadas como interfaces físicamente realistas, por lo que las

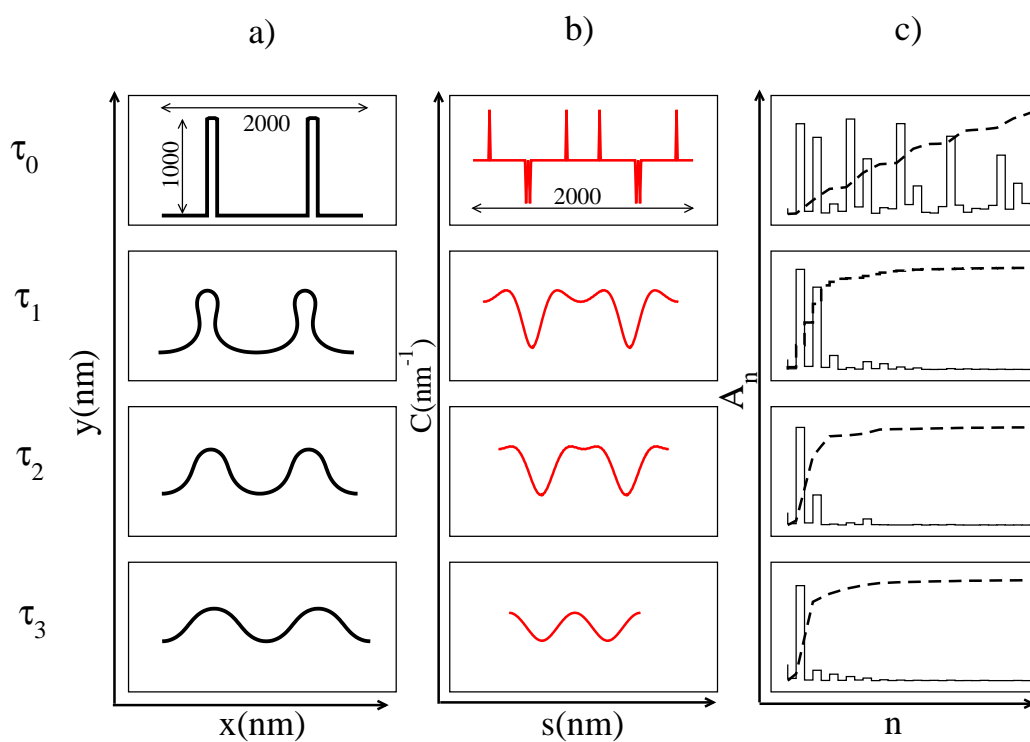


Figura 4.4: Datos correspondientes a la evolución temporal de un patrón inicialmente rectangular (τ_0) en tres sucesivos instantes de tiempo (τ_1 , τ_2 y τ_3) en el que se muestran: (a) Evolución del perfil de la interfaz. (b) Curvatura como función del parámetro longitud de arco. (c) Coeficientes de Fourier A_n en función del índice n y su suma acumulativa (en línea entrecortada).

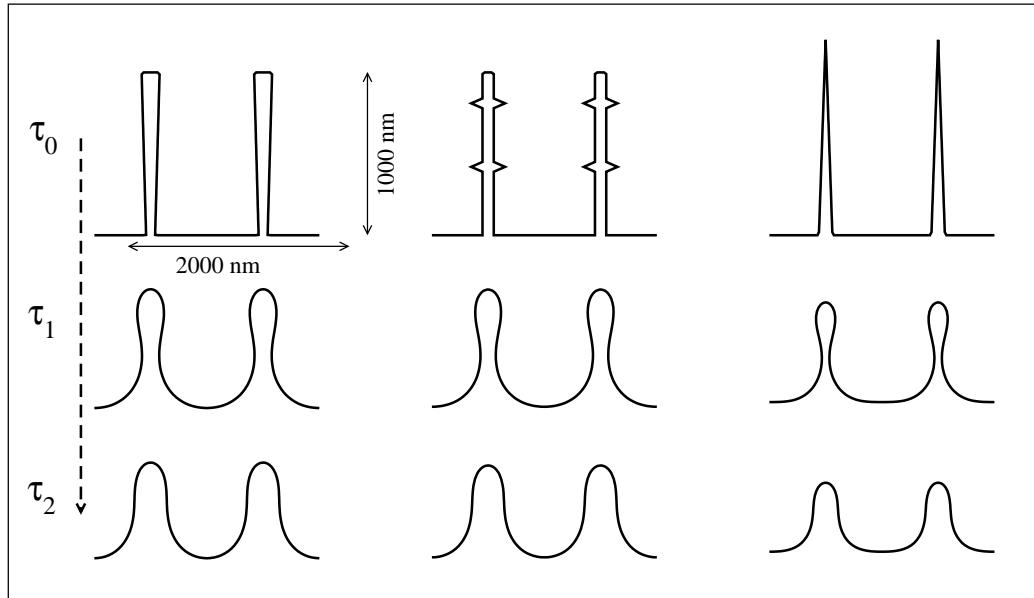


Figura 4.5: Evolución temporal obtenida partiendo de diversas condiciones iniciales. (izquierda) Patrón inicial trapezoidal. (centro) Patrón inicial rectangular con distorsiones. (derecha) Patrón inicial triangular).

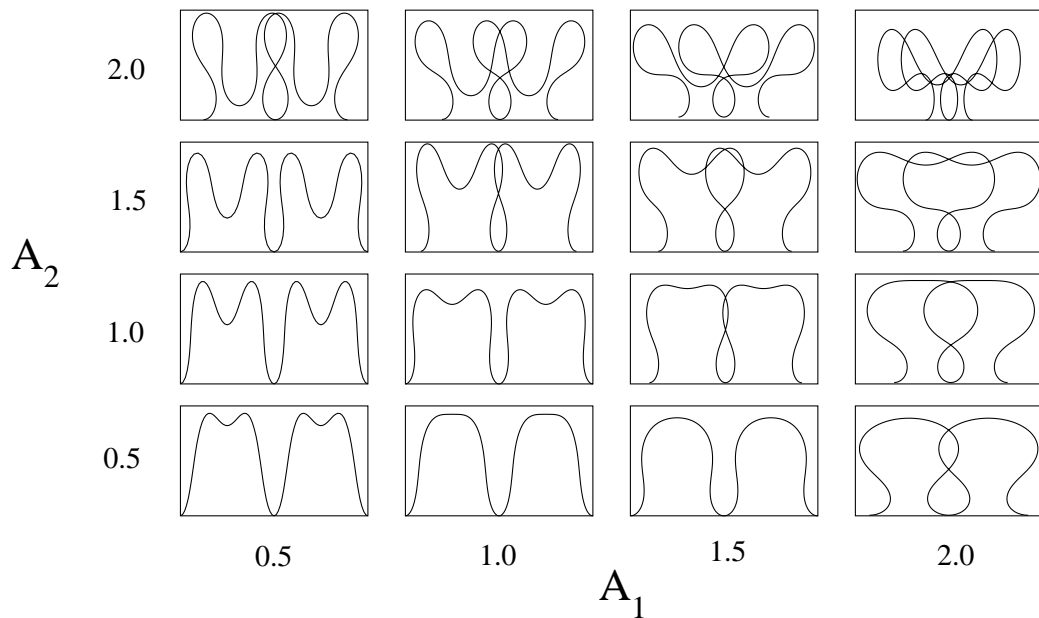


Figura 4.6: Curvas generadas por el seno con dos componentes armónicas. Cada gráfico es generado por el par ordenado (A_1, A_2) indicado y un valor de $\lambda_x = 1000$.

curvas (y sus correspondientes valores de los parámetros) de la figura 4.6 que presenten autointersecciones van a ser excluidas de nuestro estudio.

Como primer paso hacia una comprensión más detallada de las características de esta clase de curvas podemos analizar que papel desempeñan los signos de los coeficientes A_1 y A_2 . A tal efecto, podemos recurrir al análisis de las formas diferenciales de las componentes x y y como funciones de $\theta(s)$, introducidas en el capítulo anterior (ecuaciones (3.3) y (3.4)). Integrando estas formas diferenciales en el caso de la ecuación de Whewell de dos componentes (4.3), podemos encontrar ecuaciones paramétricas para las componentes x y y como funciones de los parámetros A_1, A_2 y de la longitud de arco (s):

$$x(A_1, A_2, s) - x_0 = \int_0^s \cos \left(A_1 \sin \left(\frac{2\pi}{\lambda_s} u \right) + A_2 \sin \left(2 \left(\frac{2\pi}{\lambda_s} u \right) \right) \right) du, \quad (4.4)$$

y

$$y(A_1, A_2, s) - y_0 = \int_0^s \sin \left(A_1 \sin \left(\frac{2\pi}{\lambda_s} u \right) + A_2 \sin \left(2 \left(\frac{2\pi}{\lambda_s} u \right) \right) \right) du. \quad (4.5)$$

Para simplificar, en lo que sigue tomaremos nuevamente $x_0 = y_0 = 0$. Tal suposición no conlleva una pérdida de generalidad, ya que tales constantes de integración solo afectan a la interfaz trasladándola rígidamente, sin modificar su forma. Una característica que resulta evidente de las ecuaciones (4.4 y 4.5), es que si cambiamos los parámetros (A_1, A_2) por $(-A_1, -A_2)$, la ecuación para x resulta invariante, es decir $x(-A_1, -A_2) = x(A_1, A_2)$, mientras que la componente y cambia su signo, ya que $y(-A_1, -A_2) = -y(A_1, A_2)$. Esto significa que los patrones asociados al conjunto de parámetros (A_1, A_2) y $(-A_1, -A_2)$ se relacionan entre sí por medio de una reflexión en el eje x .

Analicemos como cambia una curva con parámetros (A_1, A_2) al realizar la transformación $(A_1, A_2) \rightarrow (-A_1, A_2)$. Para realizar esta tarea, tomemos la ecuación (4.4), y hagamos el cambio de variables $w = u + \frac{\lambda_s}{2}$ con lo cual podemos escribir esta relación como

$$\begin{aligned} x(A_1, A_2, s) &= \\ &= \int_{\frac{\lambda_s}{2}}^{s + \frac{\lambda_s}{2}} \cos \left(A_1 \sin \left(\frac{2\pi}{\lambda_s} \left(w - \frac{\lambda_s}{2} \right) \right) + A_2 \sin \left(2 \left(\frac{2\pi}{\lambda_s} \left(w - \frac{\lambda_s}{2} \right) \right) \right) \right) dw, \end{aligned} \quad (4.6)$$

con lo cual, aplicando al integrando de la ecuación (4.6) la fórmula de adición para el seno, obtenemos:

$$\sin \left(\frac{2\pi}{\lambda_s} \left(w - \frac{\lambda_s}{2} \right) \right) = -\sin \left(\frac{2\pi}{\lambda_s} w \right), \quad (4.7)$$

y

$$\sin\left(2\frac{2\pi}{\lambda_s}\left(w - \frac{\lambda_s}{2}\right)\right) = \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_s}w\right). \quad (4.8)$$

sustituyendo estas ecuaciones en el integrando de la ecuación (4.6) nos queda

$$\begin{aligned} x(A_1, A_2, s) &= \\ &= \int_{\frac{\lambda_s}{2}}^{s+\frac{\lambda_s}{2}} \cos\left(A_1 \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_s}\left(w - \frac{\lambda_s}{2}\right)\right) + A_2 \sin\left(2\left(\frac{2\pi}{\lambda_s}\left(w - \frac{\lambda_s}{2}\right)\right)\right)\right) dw, \end{aligned} \quad (4.9)$$

y separando los argumentos de la integral, podemos reescribir esto de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} x(A_1, A_2, s) &= \\ &= \int_0^{s+\frac{\lambda_s}{2}} \cos\left(A_1 \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_s}\left(w - \frac{\lambda_s}{2}\right)\right) + A_2 \sin\left(2\left(\frac{2\pi}{\lambda_s}\left(w - \frac{\lambda_s}{2}\right)\right)\right)\right) dw - \\ &- \int_0^{\frac{\lambda_s}{2}} \cos\left(A_1 \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_s}\left(w - \frac{\lambda_s}{2}\right)\right) + A_2 \sin\left(2\left(\frac{2\pi}{\lambda_s}\left(w - \frac{\lambda_s}{2}\right)\right)\right)\right) dw. \end{aligned} \quad (4.10)$$

Podemos observar aquí, que el primer término del lado derecho no es otra cosa que $x(-A_1, A_2, s + \frac{\lambda_s}{2})$, mientras que el segundo resulta $-x(-A_1, A_2, \frac{\lambda_s}{2})$ el cual no depende de s . Luego, podemos reescribir la ecuación (4.10) como:

$$x(-A_1, A_2, s') = x(A_1, A_2, s' - \frac{\lambda_s}{2}) + x(-A_1, A_2, \frac{\lambda_s}{2}), \quad (4.11)$$

donde hemos tomado $s' = s + \frac{\lambda_s}{2}$. Esto nos indica que cambiar el signo del parámetro A_1 manteniendo A_2 constante, a la variable x le genera un corrimiento del parámetro longitud de arco en $\frac{\lambda_s}{2}$ y le adiciona un término constante $x(-A_1, A_2, \frac{\lambda_s}{2})$.

Analicemos ahora que sucede con la variable y , tomando el mismo cambio de variables y realizando las mismas identidades resulta sencillo reescribir la

ecuación (4.5) como

$$\begin{aligned}
 y(A_1, A_2, s) = & \\
 = & \int_0^{s+\frac{\lambda_s}{2}} \cos \left(A_1 \sin \left(\frac{2\pi}{\lambda_s} \left(w - \frac{\lambda_s}{2} \right) \right) + A_2 \sin \left(2 \left(\frac{2\pi}{\lambda_s} \left(w - \frac{\lambda_s}{2} \right) \right) \right) \right) dw - \\
 & (4.12) \\
 - & \int_0^{\frac{\lambda_s}{2}} \cos \left(A_1 \sin \left(\frac{2\pi}{\lambda_s} \left(w - \frac{\lambda_s}{2} \right) \right) + A_2 \sin \left(2 \left(\frac{2\pi}{\lambda_s} \left(w - \frac{\lambda_s}{2} \right) \right) \right) \right) dw,
 \end{aligned}$$

lo cual nuevamente podemos interpretar en términos de la función y como

$$y(-A_1, A_2, s') = y(A_1, A_2, s' - \frac{\lambda_s}{2}) + y(-A_1, A_2, \frac{\lambda_s}{2}). \quad (4.13)$$

Resumiendo estos resultados, la transformación $(A_1, A_2) \rightarrow (-A_1, A_2)$ tiene como único efecto una traslación rígida de la curva.

Finalmente, la transformación

$$(A_1, A_2) \rightarrow (A_1, -A_2) \quad (4.14)$$

puede interpretarse como la composición de las dos transformaciones discutidas, esto es

$$(A_1, A_2) \rightarrow (-A_1, A_2) \rightarrow (-(-A_1), -A_2), \quad (4.15)$$

por lo que tal transformación tiene el efecto de una traslación seguida de una reflexión.

De manera cualitativa, y para mejorar la comprensión de la dependencia morfológica de las curvas GS de dos componentes respecto de los parámetros A_1, A_2 , podemos fijar uno de los parámetros y tomar un conjunto de valores representativos para el otro. Esta forma de visualizar los datos, es la que se muestra en la figuras 4.7, 4.8, 4.9 y 4.10. En las dos primeras de ellas variamos el parámetro A_2 manteniendo A_1 fijo, mientras que en las dos últimas fijamos un valor para el parámetro A_2 y variamos A_1 . En las figuras 4.7 y 4.9 puede verificarse la similitud para cualquier par de curvas del mismo color, las cuales representan el cambio de signo en uno de sus parámetros y corrobora los resultados analíticos. En la figura 4.7, se tomaron los valores para el parámetro de $A_2 = 0, \pm 0,2, \pm 0,4, \pm 0,6, \pm 0,8, \pm 1,0, \pm 1,2$ y $\pm 1,3$ manteniendo $A_1 = 1,0$. Con este valor de A_1 , la curva se autointersecta para valores de $|A_2| > 1,4$. En todos los casos tomamos $\lambda_x = 1000$ para facilitar la comparación cualitativa de todas las curvas. Puede observarse que para $A_2 = 0$

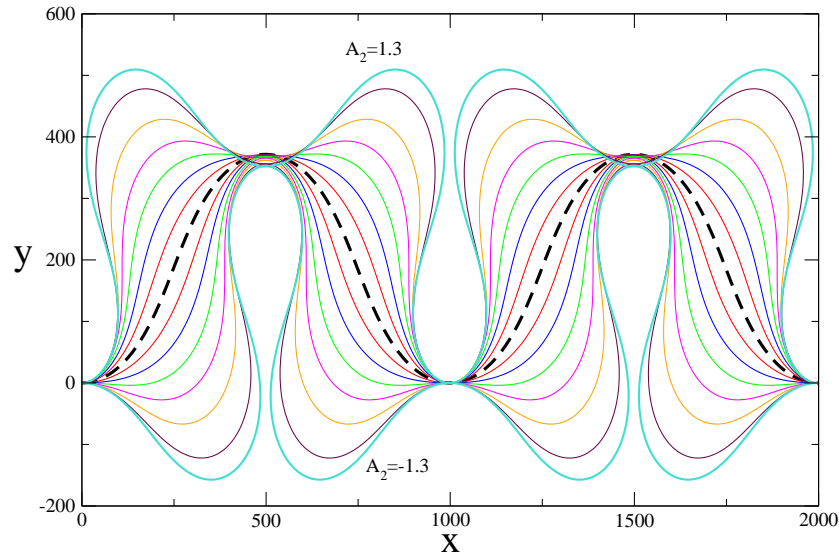


Figura 4.7: Curvas generadas por el seno de dos componentes armónicas para un valor fijo del parámetro $A_1 = 1,0$ y un espectro de valores para A_2 . Cada gráfico es generado con un valor de $\lambda_x = 1000$. La línea entrecortada corresponde al caso simétrico, es decir $A_2 = 0$.

(línea entrecortada), se obtiene una curva con simetría de inversión. Luego tomamos $A_1 = 0,5$ (figura 4.8) y repetimos el procedimiento, pero graficando sólo las curvas correspondientes al valor positivo del parámetro A_2 ya que, como mostramos arriba, las curvas correspondientes a valores negativos de A_2 se pueden obtener aplicando sucesivamente una traslación y una reflexión apropiadas sobre las curvas graficadas. En esta figura, se tomaron los valores $A_2 = 0; 0,3; 0,6; 0,9; 1,2; 1,5$ y $1,7$. Aquí el valor de corte a partir del cual las curvas se autointersectan es mayor que en el caso previo: $A_2 > 1,8$.

Lo que sucede cuando fijamos el valor de A_2 y variamos el de A_1 puede observarse en la figura 4.9, para un valor del parámetro $A_2 = 0,5$ y un espectro de valores para A_1 . Nuevamente cada gráfico es generado con un valor de $\lambda_x = 1000$ y la línea entrecortada corresponde al caso simétrico, es decir $A_1 = 0$. En este caso, los valores seleccionados del parámetro A_1 son $A_1 = 0; \pm 0,4; \pm 1,1; \pm 1,5$ y $\pm 1,8$. Del mismo modo en la figura 4.10 se muestran curvas con un valor fijo del parámetro $A_2 = 1,0$ y distintos valores del parámetro $A_1 = 0,0; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,3$ para la cual sólo graficamos curvas con $A_1 \leq 0$ para facilitar la visualización.

Una vez realizado este estudio cualitativo del comportamiento de las curvas generadas por el seno de dos componentes, vamos a discutir algunas relaciones que deben verificarse entre los parámetros. En particular, vamos a

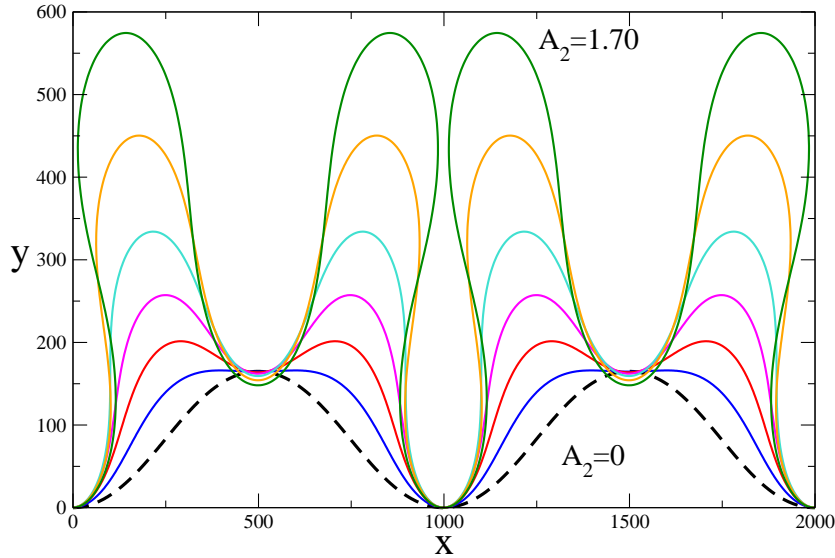


Figura 4.8: Curvas generadas por el seno de dos componentes armónicas para un valor fijo del parámetro $A_1 = 0,5$ y un espectro de valores para A_2 . Cada gráfico es generado con un valor de $\lambda_x = 1000$. La línea entrecortada corresponde al caso simétrico, es decir $A_2 = 0$.

obtener una expresión de λ_x en función de los parámetros A_1, A_2 y λ_s . Comencemos notando que la componente x se incrementa de x a $x + \lambda_x$ cuando el parámetro longitud de arco se incrementa en un período λ_s :

$$\lambda_x = \int_0^{\lambda_s} \cos \left(A_1 \sin \left(\frac{2\pi}{\lambda_s} u \right) + A_2 \sin \left(2 \left(\frac{2\pi}{\lambda_s} u \right) \right) \right) du. \quad (4.16)$$

Si aplicamos en el integrando del lado derecho de la ecuación (4.16) la fórmula de adición de argumentos para el coseno,

$$\cos(a + b) = \cos(a) \cos(b) - \sin(a) \sin(b) \quad (4.17)$$

y combinamos esto con las siguientes identidades asociadas a las funciones de Bessel [111]

$$\cos(z \sin(\theta)) = J_0(z) + 2 \sum_{n=1}^{\infty} J_{2n}(z) \cos(2n\theta), \quad (4.18)$$

y

$$\sin(z \sin(\theta)) = 2 \sum_{n=0}^{\infty} J_{2n+1}(z) \cos((2n + 1)\theta), \quad (4.19)$$

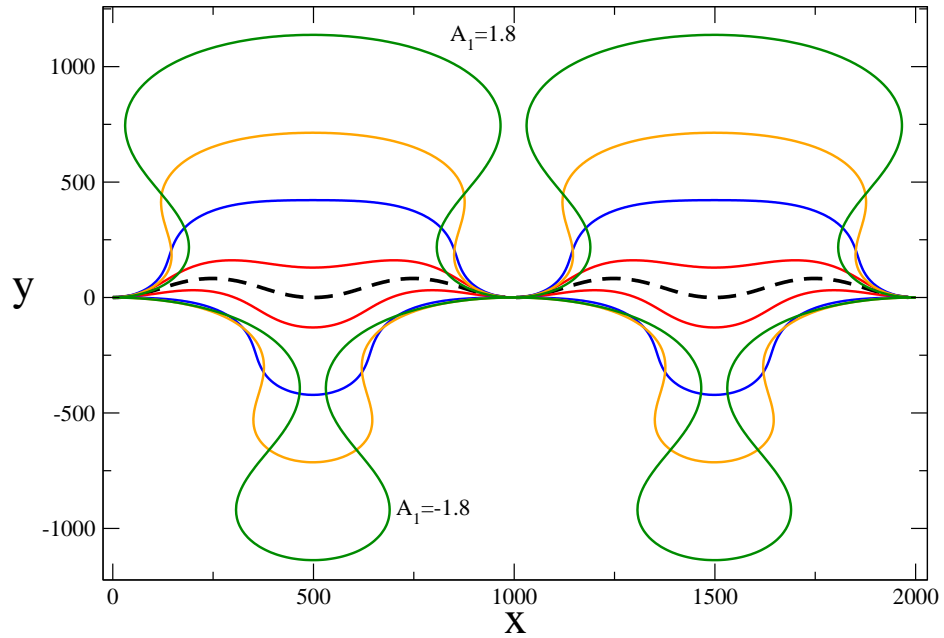


Figura 4.9: Curvas generadas por el seno de dos componentes armónicas para un valor fijo del parámetro $A_2 = 0,5$ y un espectro de valores para A_1 . Cada gráfico es generado con un valor de $\lambda_x = 1000$. La línea entrecortada corresponde al caso simétrico, es decir $A_1 = 0$.

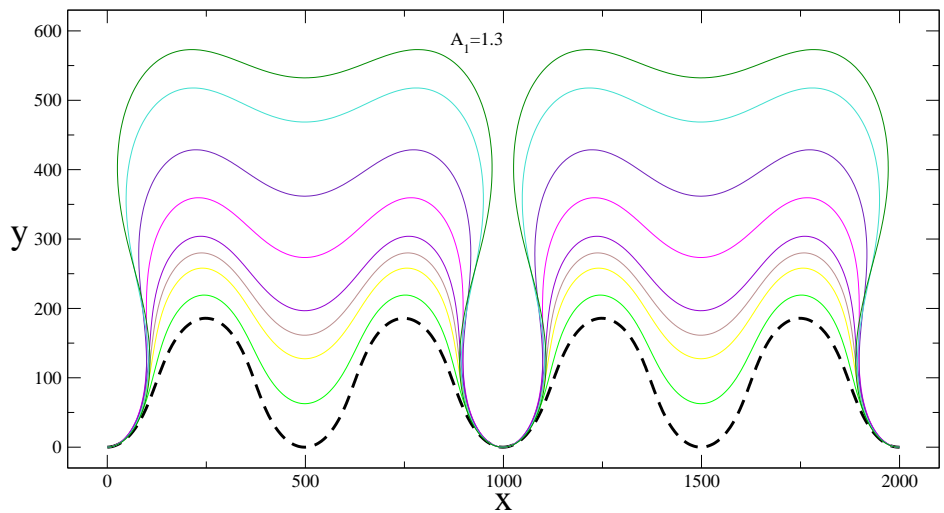


Figura 4.10: Curvas generadas por el seno de dos componentes armónicas para un valor fijo del parámetro $A_2 = 1,0$ y un espectro de valores para A_1 . Cada gráfico es generado con un valor de $\lambda_x = 1000$. La línea entrecortada corresponde al caso simétrico, es decir $A_1 = 0$.

donde J_i representa la función de Bessel de primera especie y orden i , la ecuación (4.16) puede reescribirse de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \lambda_x = \int_0^{\lambda_s} \left(\left[J_0(A_1) + 2 \sum_{n=1}^{\infty} J_{2n}(A_1) \cos(2nk_s s) \right] \times \right. \\ \left. \left[J_0(A_2) + 2 \sum_{n=1}^{\infty} J_{2n}(A_2) \cos(2n(2k_s s)) \right] - \right. \\ \left. \left[2 \sum_{n=0}^{\infty} J_{2n+1}(A_1) \sin((2n+1)k_s s) \right] \times \right. \\ \left. \left[2 \sum_{n=0}^{\infty} J_{2n+1}(A_2) \sin((2n+1)2k_s s) \right] \right) ds. \end{aligned} \quad (4.20)$$

Usando que:

$$\left(\sum_{i=k_0}^k a_i \right) \left(\sum_{j=n_0}^n b_j \right) = \sum_{i=k_0}^k \sum_{j=n_0}^n a_i b_j, \quad (4.21)$$

podemos desarrollar los productos de sumatorias de la ecuación (4.20), con lo que resulta:

$$\begin{aligned} \lambda_x = \int_0^{\lambda_s} \left(J_0(A_1)J_0(A_2) + 2J_0(A_1) \sum_{n=1}^{\infty} J_{2n}(A_2) \cos(4nk_s s) + \right. \\ \left. 2J_0(A_2) \sum_{m=1}^{\infty} J_{2m}(A_1) \cos(2mk_s s) + \right. \\ \left. 4 \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} J_{2n}(A_1)J_{2m}(A_2) \cos(2nk_s s) \cos(4mk_s s) - \right. \\ \left. 4 \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} J_{2n+1}(A_1)J_{2m+1}(A_2) \sin((2n+1)k_s s) \sin(2(2m+1)k_s s) \right) ds. \end{aligned} \quad (4.22)$$

Al estar integrando en una longitud de onda λ_s podemos hacer uso de las relaciones de ortogonalidad de las funciones trigonométricas:

$$\int_0^{\lambda_s} \cos(2nk_s s) \cos(4mk_s s) = \delta_{n,2m}$$

$$\int_0^{\lambda_s} \sin((2n+1)k_s s) \sin(2(2m+1)k_s s) = \delta_{2n+1,2(2m+1)}$$

donde $\delta_{i,j}$ representa la función delta de Kronecker, con lo cual, la ecuación (4.22) puede escribirse de manera compacta como:

$$\lambda_x = \lambda_s F(A_1, A_2), \quad (4.23)$$

siendo

$$F(A_1, A_2) = J_0(A_1)J_0(A_2) + 2 \sum_{n=1}^{\infty} J_{4n}(A_1)J_{2n}(A_2). \quad (4.24)$$

En el caso de curvas GS con una única componente, la interfaz (concretamente su componente $y(s)$) presentaba exactamente un máximo y un mínimo local en cada período. En el caso de curvas GS de dos componentes, la estructura de los extremos locales de $y(s)$ es ligeramente más compleja. En efecto, si analizamos la forma diferencial para $y(s)$

$$dy = \sin \left(A_1 \sin \left(\frac{2\pi}{\lambda_s} s \right) + A_2 \sin \left(2 \left(\frac{2\pi}{\lambda_s} s \right) \right) \right) ds, \quad (4.25)$$

podemos observar que para $s = \lambda_s/2$, va a existir un punto crítico, es decir:

$$dy = \sin \left(A_1 \sin (\pi) + A_2 \sin (2\pi) \right) ds = 0, \quad (4.26)$$

luego, para evaluar si es un máximo o mínimo analizamos la derivada segunda

$$\begin{aligned} \frac{d^2y}{ds^2} = \cos \left(A_1 \sin \left(\frac{2\pi}{\lambda_s} s \right) + A_2 \sin \left(2 \left(\frac{2\pi}{\lambda_s} s \right) \right) \right) \times \\ \left(\frac{2\pi}{\lambda_s} A_1 \cos \left(\frac{2\pi}{\lambda_s} s \right) + 2 \frac{2\pi}{\lambda_s} A_2 \cos \left(2 \left(\frac{2\pi}{\lambda_s} s \right) \right) \right), \end{aligned} \quad (4.27)$$

que evaluada en $s = \lambda_s/2$ queda

$$\frac{d^2y}{ds^2} = \frac{2\pi}{\lambda_s} \left(-A_1 + 2A_2 \right), \quad (4.28)$$

lo que nos indica que si $(-A_1 + 2A_2) < 0$, en el punto $s = \lambda_s/2$ la componente y presentará un máximo, y por lo tanto $y(\frac{\lambda_s}{2})$ se corresponde con la amplitud de la curva, donde por amplitud entendemos diferencia entre el máximo y el mínimo global. Pero de ser $(-A_1 + 2A_2) > 0$ o equivalentemente $\frac{A_1}{2} < A_2$ el punto $s = \lambda_s/2$ corresponderá a un mínimo local, con lo cual $y(\frac{\lambda_s}{2})$ no va a coincidir con el valor de la amplitud de la curva. El comportamiento descrito se ilustra en la figura 4.11. Conviene notar a esta altura, que no todos los valores de los parámetros A_1, A_2 de la ecuación (4.3) representan interfaces

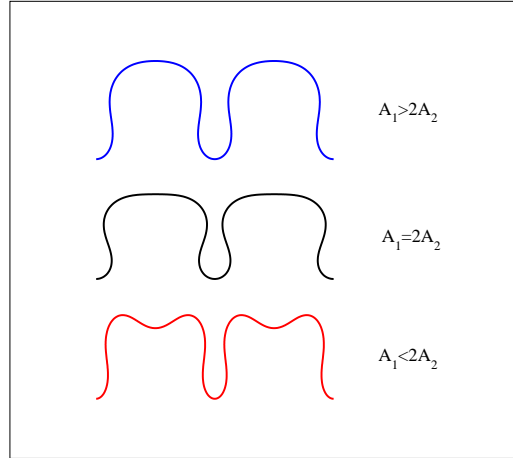


Figura 4.11: Aparición de extremos locales adicionales para la componente y al incrementarse el valor del parámetro A_2 por encima del valor umbral $\frac{A_1}{2}$.

con sentido físico. Así, de toda la familia de funciones GS dependiente de los parámetros (A_1, A_2) , las únicas que pueden representar interfaces realistas (en el sentido de representar la superficie de cierto sustrato) y, por lo tanto, las relevantes en este trabajo de Tesis, son aquellas que pertenecen a una región acotada del espacio (A_1, A_2) . Esta región (determinada numéricamente) se muestra en la figura 4.12.

4.3. Evolución temporal de los parámetros

Como mostramos anteriormente (figura 4.4), los resultados numéricos nos muestran que un patrón que presenta alta razón de aspecto desarrolla, por el flujo de difusión superficial y transcurrida una etapa transitoria, una forma característica que puede ser descrita, con muy buena aproximación, por una curva generada por el seno de dos componentes. Más aún, la evidencia numérica también nos muestra que una vez que la interfaz adopta dicha morfología, la mantiene durante el resto del proceso de decaimiento.

Como el conocimiento de los valores de los parámetros A_1, A_2 y λ_s son suficientes para definir unívocamente una curva GS de dos componentes, uno podría tomar una “foto” del perfil del sistema y ajustar una curva generada por el seno de dos componentes y obtener una aproximación con parámetros A_1, A_2 y λ_s , luego dejar transcurrir un breve lapso de tiempo $(\delta\tau)$ y repetir el esquema obteniendo una aproximación para la segunda foto esta vez con parámetros A'_1, A'_2 y λ'_s . De esta manera, las dos curvas que estamos ajustando corresponden a la morfología de un mismo patrón en dos instantes de

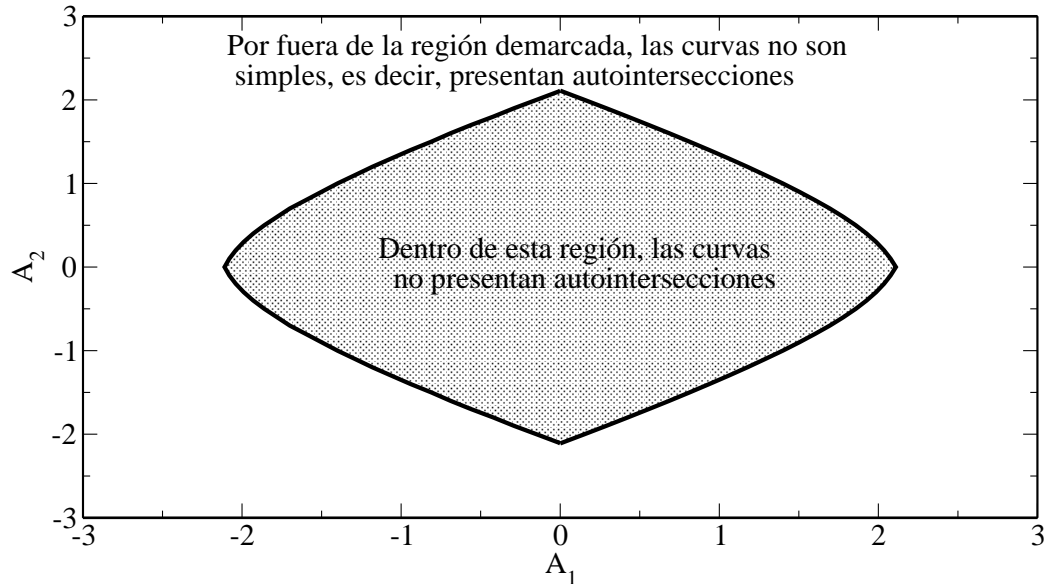


Figura 4.12: Región, en el espacio de parámetros A_1 - A_2 , dentro de la cual las curvas asociadas representan interfaces con sentido físico.

tiempo diferentes. Nos interesa entonces estudiar como es la dependencia de los parámetros $A_1(\tau)$, $A_2(\tau)$ y $\lambda_s(\tau)$ con el tiempo τ .

4.3.1. Derivación de las ecuaciones

Para obtener la evolución temporal de los tres parámetros que describen unívocamente una curva GS de dos componentes ($A_1(t)$, $A_2(t)$ y $\lambda_s(t)$), vamos a necesitar, en principio, tres relaciones que involucren tales parámetros y que nos permitan obtener un sistema cerrado. La primera de estas relaciones puede obtenerse a partir del hecho de que el flujo de difusión superficial preserva la naturaleza periódica de la interfaz, por lo tanto, imponiendo condiciones de borde periódicas sobre la ecuación de Mullins, buscamos soluciones periódicas en las que λ_x permanezca constante en el tiempo. Teniendo esto en cuenta, reescribamos la ecuación (4.23) como:

$$\lambda_s(t) = \frac{\lambda_x}{F(A_1(t), A_2(t))}. \quad (4.29)$$

Esta ecuación nos dice que para un dado valor fijo de λ_x , a partir del conocimiento de la dependencia temporal de A_1 y A_2 , podemos obtener la dependencia temporal de λ_s .

Si derivamos la ecuación (4.29) respecto del tiempo y usamos la relación de recurrencia $2J'_n(z) = J_{n-1}(z) - J_{n+1}(z)$ para las funciones de Bessel (fórmula

31.18 en [114]) obtenemos una relación que nos será de utilidad más adelante:

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_s}{dt} = -\frac{\lambda_s^2}{\lambda_x} & \left[-J_1(A_1)J_0(A_2)A'_1 - J_0(A_1)J_1(A_2)A'_2 + \right. \\ & \sum_{j=1}^{\infty} \left(J_{2j-1}(A_2)J_{4j}(A_1)A'_2 + J_{2j}(A_2)J_{4j-1}(A_1)A'_1 - \right. \\ & \left. \left. J_{2j+1}(A_2)J_{4j}(A_1)A'_2 - J_{2j}(A_2)J_{4j+1}(A_1)A'_1 \right) \right], \end{aligned} \quad (4.30)$$

donde A'_i denota la derivada de $A_i(t)$ respecto de t .

Una segunda relación entre los coeficientes puede obtenerse evaluando la ecuación (3.38) en un período de la curva GS de dos componentes. En tal caso resulta, $L(t) = \lambda_s(t)$ y, usando que $\theta_{ss} = C_s$, podemos escribir la ecuación (3.38) como:

$$\frac{d\lambda_s}{dt} = -8K\pi^4 \left(\frac{A_1^2(t) + 16A_2^2(t)}{\lambda_s^3(t)} \right). \quad (4.31)$$

Por otro lado, podemos obtener una tercer relación entre los coeficientes, escribiendo la ecuación de Mullins en términos de $\theta(s, t)$, es decir, reemplazando la ecuación de Whewell para una curva de dos componentes (4.3) en la ecuación (3.7). De este modo, se obtiene:

$$\begin{aligned} -2k_s^2 & \left(A_1A'_1 + A_1A'_2 \left(\sin(k_s s) \sin(2k_s s) + \cos(k_s s) \cos(2k_s s) \right) - \right. \\ & A_1^2 \frac{1}{\lambda_s} \frac{d\lambda_s}{dt} \cos^2(k_s s) - 4A_1A_2 \frac{1}{\lambda_s} \frac{d\lambda_s}{dt} \cos(k_s s) \cos(2k_s s) + \\ & A_2A'_1 \left(4 \sin(k_s s) \sin(2k_s s) + 2 \cos(k_s s) \cos(2k_s s) \right) + 4A_2A'_2 - \\ & \left. 4A_2^2 \frac{1}{\lambda_s} \frac{d\lambda_s}{dt} \cos^2(2k_s s) \right) = Kk_s^6 \left(A_1^2 + 64A_2^2 + A_1A_2 \left(34 \cos(k_s s) \cos(2k_s s) + \right. \right. \\ & \left. \left. 20 \sin(k_s s) \sin(2k_s s) \right) - A_1^4 \cos^4(k_s s) - 64A_2^4 \cos^4(2k_s s) - \right. \\ & \left. 14A_1^3A_2 \cos^3(k_s s) \cos^2(2k_s s) - 60A_1^2A_2^2 \cos^2(k_s s) \cos^2(2k_s s) - \right. \\ & \left. \left. 104A_2^3A_1 \cos^3(2k_s s) \cos(k_s s) \right). \end{aligned} \quad (4.32)$$

Esta ecuación pone en evidencia que las curvas GS de dos componentes no son soluciones exactas de la ecuación de Mullins, ya que no podemos eliminar el

parámetro s , lo cual es contradictorio con la suposición de que los parámetros A_1, A_2 y λ_s son independientes de s . No obstante, observemos que $\frac{d\lambda_s}{dt}$ es una cantidad global y, que por lo tanto, las contribuciones totales por parte de cada uno de los términos de la ecuación (4.32) que dependen de s pueden ser aproximados, reemplazando valores locales (es decir, dependientes de s) por valores promediados en un período, donde por promediado nos referimos al sentido ordinario del promediado de funciones del cálculo, es decir: $\langle f \rangle = \frac{1}{\lambda_s} \int_0^{\lambda_s} f(s) ds$. Entonces, si aplicamos este procedimiento a (4.32) obtenemos:

$$\frac{d\lambda_s}{dt} \simeq \left\langle \frac{d\lambda_s}{dt} \right\rangle = \frac{2\lambda_s}{A_1^2(t) + 4A_2^2(t)} \left(A_1(t)A_1'(t) + 4A_2(t)A_2'(t) + Kk_s^4 \left(A_1^2(t) + 64A_2^2(t) - \frac{3}{8}A_1^4(t) - 24A_2^4(t) - 15A_1^2(t)A_2^2(t) \right) \right). \quad (4.33)$$

Luego, eliminando $\frac{d\lambda_s}{dt}$ de las ecuaciones (4.30), (4.31) y (4.33) e introduciendo las siguientes definiciones a modo de facilitar la notación

$$P(A_1, A_2) = -J_1(A_1)J_0(A_2) + \sum_{n=1}^{\infty} J_{2n}(A_2) \left(J_{4n-1}(A_1) - J_{4n+1}(A_1) \right), \quad (4.34)$$

$$Q(A_1, A_2) = -J_0(A_1)J_1(A_2) + \sum_{n=1}^{\infty} J_{4n}(A_1) \left(J_{2n-1}(A_2) - J_{2n+1}(A_2) \right), \quad (4.35)$$

$$O(A_1, A_2) = k_s^4 \left(\frac{1}{8}A_1^4 + 8A_2^4 + 10A_1^2A_2^2 - A_1^2 - 64A_2^2 \right), \quad (4.36)$$

$$T(A_1, A_2) = \frac{1}{2}k_s^4 \left(A_1^2 + 16A_2^2 \right) F(A_1, A_2), \quad (4.37)$$

obtenemos las ecuaciones de evolución temporal para los parámetros A_1 y A_2 como:

$$A_1'(t) = K \left(\frac{OQ - 4TA_2}{QA_1 - 4PA_2} \right) \quad (4.38)$$

y

$$A_2'(t) = K \left(\frac{TA_1 - PO}{QA_1 - 4PA_2} \right). \quad (4.39)$$

Las ecuaciones (4.38-4.39) junto con la ecuación (4.29) forman un conjunto completo de ecuaciones de evolución para los parámetros que describen las

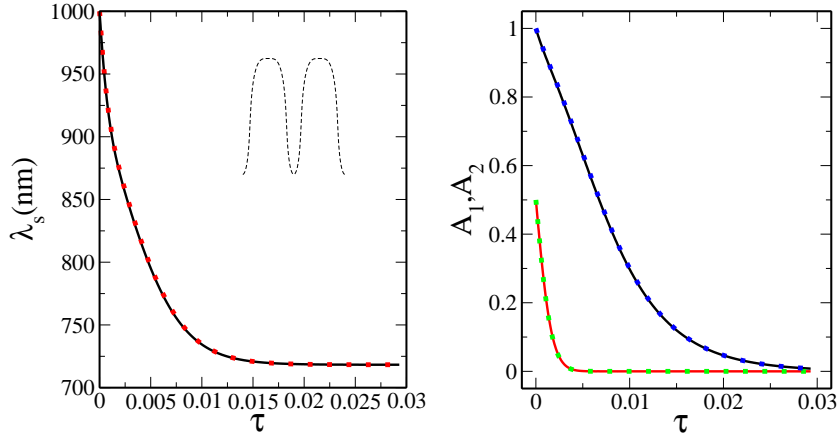


Figura 4.13: Comparación entre predicciones analíticas (líneas de puntos) y resultados numéricos (líneas continuas) de la evolución temporal de λ_s (izquierda) y de los parámetros A_i (a la derecha) para una curva inicial GS de dos componentes con parámetros $\lambda_s = 1000 \text{ nm}$, $A_1 = 1,0$ y $A_2 = 0,5$.

curvas GS de dos componentes. Es importante tener en mente que estas ecuaciones son aproximaciones a la evolución real del flujo de difusión superficial, ya que durante el proceso utilizado para obtener (4.38-4.39) usamos la aproximación establecida en la ecuación (4.33), además de que, como mostramos anteriormente, las curvas GS de dos componentes no son soluciones exactas de la ecuación de Mullins.

4.3.2. Validación del esquema

Para probar la precisión con que el conjunto de ecuaciones obtenido describe la evolución de curvas GS de dos componentes en procesos de difusión superficial, contrastamos las predicciones teóricas con resultados numéricos (obtenidos a partir de la integración numérica de la ecuación de Mullins) para una amplia variedad de patrones iniciales. Consideremos en primer lugar el caso de la evolución de λ_s, A_1 y A_2 para un patrón GS de dos componentes con valor de parámetros iniciales $\lambda_s = 1000 \text{ nm}$, $A_1 = 1,0$ y $A_2 = 0,5$. En la figura 4.13 puede observarse un acuerdo excelente entre las simulaciones numéricas (línea continua) y las predicciones teóricas (línea de puntos) y lo mismo sucede para valores de los parámetros $A_1 = 0,5$ y $A_2 = 0,5$ (con $\lambda_s = 1000 \text{ nm}$), lo cual se muestra en la figura 4.14. Del mismo modo, encontramos muy buen acuerdo entre simulaciones numéricas y resultados teóricos para una variedad de casos en los cuales los valores iniciales de A_1 y A_2 fueron restringidos al rango ($\sim 0,5, \sim 1,0$).

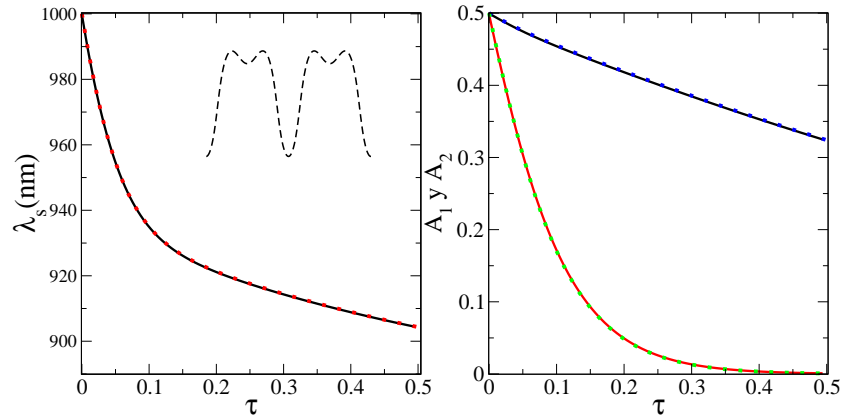


Figura 4.14: Comparación entre las predicciones analíticas (líneas de puntos) y los cálculos numéricos (líneas continuas) de la evolución temporal de λ_s (izquierda), y de los parámetros A_i (a la derecha) para una curva inicial GS de dos componentes con parámetros $\lambda_s = 1000$ nm, $A_1 = A_2 = 0,5$. En el gráfico de la izquierda, en línea entrecortada, se indica la forma del patrón inicial correspondiente a dichos parámetros.

El acuerdo sigue siendo válido para casos en que el parámetro A_1 es inicialmente menor que A_2 , lo cual se grafica en la figura 4.15. En esta figura, resalta el hecho de que el parámetro de asimetría A_2 , aún en casos en que inicialmente es mayor que el parámetro A_1 , decae mucho más rápidamente que este último.

No obstante, si observamos el caso en que uno de los parámetros presenta un valor inicial pequeño, la diferencia entre los resultados teóricos y numéricos se incrementa de manera notable. Esto puede observarse a modo de ejemplo en la figura 4.16, donde los valores iniciales para los parámetros usados fueron $A_1 = 1,5$ y $A_2 = 0,1$ y $A_1 = 1,3$ y $A_2 = 0,3$, respectivamente. En estos gráficos, si bien el comportamiento global es aparentemente muy bueno, si se observa con mayor resolución la zona en que el parámetro A_2 se aproxima a cero (ver recuadro del vértice superior derecho en las figuras 4.16, queda en evidencia que la aproximación analítica presenta un comportamiento anómalo o singular. Notar que cuando $A_2 \rightarrow 0$ es esperable que las curvas teóricas se acoplen de manera suave con las soluciones GS con simetría de inversión discutidas en el capítulo anterior, los cuales muestran un excelente acuerdo con los resultados numéricos para valores de $A_1 = 1,5$ y $A_2 = 0$. Para comprender el origen de este comportamiento singular, es decir, entender por qué la aproximación se deteriora cuando uno de los parámetros se aproxima a cero, debemos estudiar como es el comportamiento del denominador ($QA_1 - 4PA_2$) de las ecuaciones (4.38-4.39) para valores de los parámetros

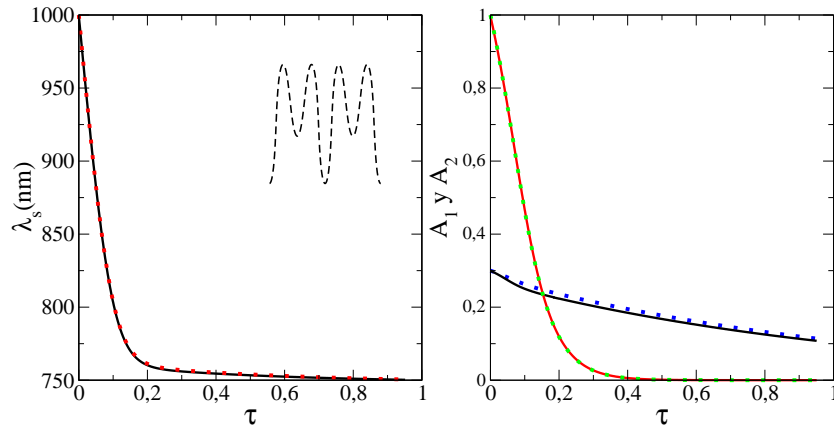


Figura 4.15: Comparación entre las predicciones analíticas (líneas de puntos) y los resultados numéricos (líneas continuas) de la evolución temporal de λ_s (izquierda), y de los parámetros A_i (a la derecha) para un caso en que el coeficiente (A_2) del segundo armónico es inicialmente mayor que el correspondiente al primer armónico. Parámetros $\lambda_s = 1000$ nm, $A_1 = 0,3$ y $A_2 = 1,0$. A la izquierda, se muestra (en línea entrecortada) la forma del patrón inicial correspondiente a estos parámetros.

cercanos al origen.

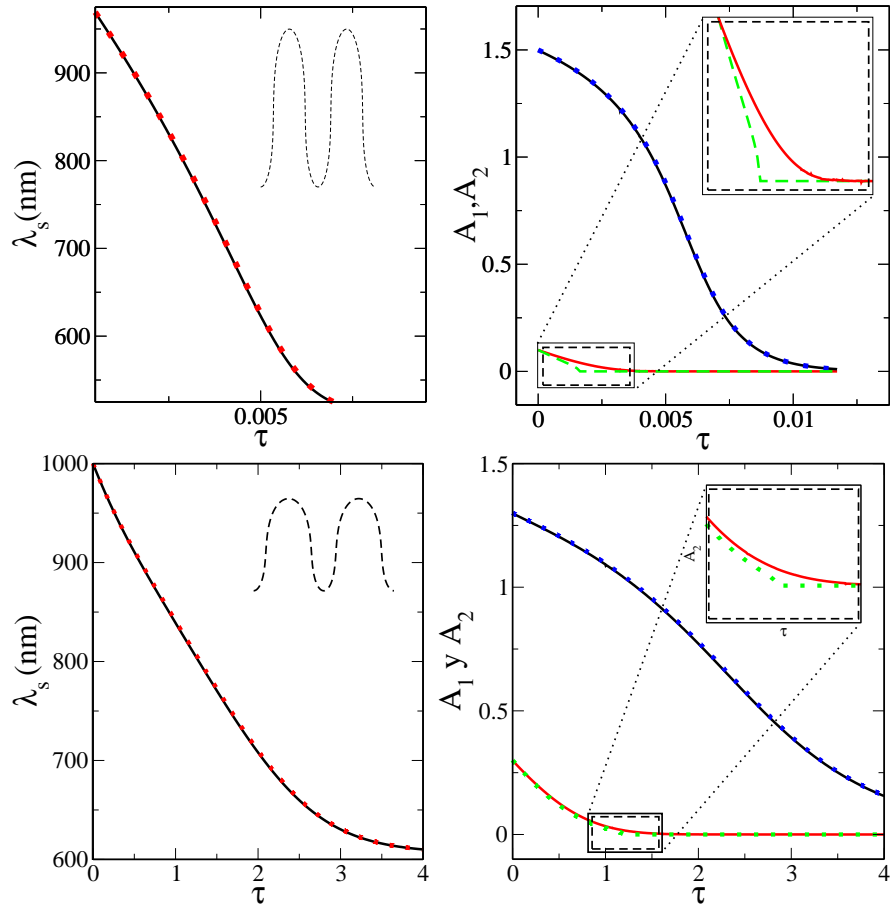


Figura 4.16: Casos en los que la comparación entre las predicciones analíticas (líneas de puntos) y los resultados numéricos (líneas continuas) de la evolución temporal de λ_s (izquierda) y de los parámetros A_i (a la derecha) para una curva inicial GS de dos componentes deja de ser buena para todo tiempo. Los parámetros de estas simulaciones son $\lambda_s = 1000$ nm, $A_1 = 1,5$ y $A_2 = 0,1$ (arriba), y $A_1 = 1,3$ y $A_2 = 0,3$ (abajo). Se puede observar que las curvas teóricas correspondientes al parámetro A_2 presentan en ambos casos un comportamiento muy diferente al de la curva numérica cuando $A_2 \rightarrow 0$.

4.3.3. Ecuaciones de evolución corregidas

Realizando una simple expansión de Taylor en las dos variables A_1 y A_2 , obtenemos que el denominador a primer orden se comporta como

$$(QA_1 - 4PA_2) \sim \frac{3}{2}A_1A_2, \quad (4.40)$$

lo que implica que, para evitar singularidades, el factor A_1A_2 debería estar presente en todos los términos de las correspondientes expansiones en serie de Taylor (centradas en el origen) de los numeradores de las ecuaciones (4.38-4.39). De no suceder esto, es decir, si en los numeradores de las ecuaciones (4.38-4.39) existen términos constantes o términos que contengan sólo uno de los parámetros A_1 , A_2 , se tendría que en el límite $(A_1, A_2) \rightarrow (0, 0)$ tales ecuaciones van a divergir. Para verificar si este es precisamente el caso, realicemos entonces la expansión de Taylor para cada uno de los numeradores, $(OQ - 4TA_2)$ y $(TA_1 - PO)$. Los primeros términos de sus respectivos desarrollos son, incluyendo términos que involucren derivadas de hasta orden 9:

$$\begin{aligned} (OQ - 4TA_2) \simeq & -\frac{3}{2}A_1^2A_2 + \frac{29}{16}A_1^4A_2 - \frac{49}{16}A_1^2A_2^3 - \frac{751}{768}A_1^6A_2 + \\ & \frac{1465}{384}A_1^4A_2^3 - \frac{1729}{384}A_1^2A_2^5 + \frac{1}{6}A_2^7 + \frac{3199}{10240}A_1^8A_2 - \frac{98813}{46080}A_1^6A_2^3 - \\ & \frac{51397}{9216}A_1^4A_2^5 - \frac{16339}{6144}A_1^2A_2^7 - \frac{17}{96}A_2^9 + \dots \end{aligned} \quad (4.41)$$

$$\begin{aligned} (TA_1 - PO) \simeq & -24A_1A_2^2 + 31A_1^3A_2^2 + 34A_1A_2^4 - \frac{1}{384}A_1^7 - \\ & \frac{2325}{128}A_1^5A_2^2 - \frac{517}{12}A_1^3A_2^4 + \frac{175}{8}A_1A_2^6 + \frac{17}{6144}A_1^9 + \frac{98647}{15360}A_1^7A_2^2 - \\ & \frac{569407}{23040}A_1^5A_2^4 - \frac{15679}{576}A_1^3A_2^6 + \frac{815}{96}A_1A_2^8 + \dots \end{aligned} \quad (4.42)$$

A partir de estos desarrollos, podemos notar que los primeros términos que dependen sólo de una variable, y que por ende van a generar singularidades, en ambos casos, son de orden A_i^7 . El hecho de que estas contribuciones singulares aparezcan recién en términos de grado 7, explica por qué la aproximación no corregida presenta en muchos casos muy buen acuerdo con las simulaciones numéricas a pesar de la presencia de tales contribuciones singulares. Si evaluamos el desarrollo (4.41) en tanto para $A_1 = 0$ como para

$A_2 = 0$, obtenemos

$$(OQ - 4TA_2)_{A_1=0} \simeq \frac{1}{6}A_2^7 - \frac{17}{96}A_2^9 + \dots \quad (4.43)$$

$$(OQ - 4TA_2)_{A_2=0} = 0, \quad (4.44)$$

mientras que evaluando el desarrollo (4.42) sucesivamente en $A_1 = 0$ y en $A_2 = 0$ resulta

$$(TA_1 - PO)_{A_1=0} = 0 \quad (4.45)$$

$$(TA_1 - PO)_{A_2=0} \simeq -\frac{1}{384}A_1^7 - \frac{17}{6144}A_1^9 + \dots \quad (4.46)$$

A partir del análisis de estas expresiones se puede verificar que, precisamente, debido a la aproximación introducida en (4.33) la expresión $(OQ - 4TA_2)$ presenta un término singular que depende sólo de A_2 y que denominaremos $C_1(A_2)$, mientras que la cantidad $(TA_1 - PO)$ presenta una contribución singular dependiente sólo de A_1 a la que llamaremos $C_2(A_1)$. A partir de tales definiciones, estas cantidades están dadas por $C_1(A_2) = (OQ - 4TA_2)_{A_1=0}$ y $C_2(A_1) = (TA_1 - PO)_{A_2=0}$. Evaluando estas expresiones usando las definiciones de las cantidades O,Q,T y P dadas más arriba podemos encontrar formas explícitas para C_1 y C_2 :

$$C_1(A_2) = -8 \left(\frac{2\pi}{\lambda_x} \right)^4 J_0^4(A_2)A_2^2 (4A_2J_0(A_2) + J_1(A_2)(A_2^2 - 8)), \quad (4.47)$$

$$C_2(A_1) = \frac{1}{2} \left(\frac{2\pi}{\lambda_x} \right)^4 J_0^4(A_1)A_1^2 \left(A_1J_0(A_1) + 2J_1(A_1)\left(\frac{1}{8}A_1^2 - 1\right) \right). \quad (4.48)$$

Evidentemente, para obtener un conjunto de ecuaciones para la evolución de los parámetros que se comporten correctamente cuando estos se aproximan al origen, debemos eliminar las contribuciones singulares de los numeradores de las ecuaciones (4.38-4.39). A partir del análisis realizado, resulta claro que basta restar las contribuciones singulares en sendos numeradores. Procediendo de este modo, arribamos al siguiente sistema:

$$A_1'(t) = K \left(\frac{OQ - 4TA_2 - C_1(A_2)}{QA_1 - 4PA_2} \right), \quad (4.49)$$

$$A_2'(t) = K \left(\frac{TA_1 - PO - C_2(A_1)}{QA_1 - 4PA_2} \right). \quad (4.50)$$

Mediante este sistema de ecuaciones de evolución corregidas (4.49-4.50), vamos a realizar nuevamente la comparación de los resultados teóricos y numéricos, tomando como condiciones iniciales las mismas en las cuales anteriormente habíamos detectado el comportamiento singular (concretamente, para el par de condiciones iniciales $(A_1 = 1,5, A_2 = 0,1)$ y $(A_1 = 1,3, A_2 = 0,3)$). Como puede observarse en los gráficos de la figura 4.17, el acuerdo entre cada par de curvas es excelente, y el comportamiento singular desapareció por completo.

4.4. Resultados numéricos

Una vez obtenido el conjunto de ecuaciones corregidas para la evolución de los parámetros (4.49-4.50), compararemos la dependencia temporal predicha con estas ecuaciones respecto de la evolución real. Aquí, por supuesto, con el término *evolución real* nos referimos a aquella obtenida por medio de la integración numérica de la ecuación de Mullins (1.1). Vale la pena remarcar nuevamente que, debido al carácter aproximado de las ecuaciones de evolución (4.49-4.50), es necesario establecer en que casos la descripción de estas ecuaciones es válida, es decir, suficientemente precisa.

En la figura 4.18 se comparan resultados analíticos y numéricos de la evolución de los parámetros $A_1(\tau)$, $A_2(\tau)$ y $\lambda_s(\tau)$ de tres perfiles cuya formas iniciales son curvas generadas por el seno de dos componentes con un valor inicial de $\lambda_s = 1000$ nm para todos los casos y los siguientes valores iniciales de los parámetros A_1 y A_2 : I) $A_1 = 1,0, A_2 = 0,3$ (figura 4.18, fila I), II) $A_1 = 1,3, A_2 = 0,5$ (figura 4.18, fila II) y III) $A_1 = 1,5, A_2 = 0,6$ (figura 4.18, fila III). Las curvas obtenidas en un caso y en el otro son prácticamente indistinguibles, lo que nos dice que el acuerdo entre las predicciones y la evolución real es excelente. Es asimismo importante remarcar que los patrones iniciales utilizados para hacer esta comparación presentan en todos los casos, una razón de aspecto relativamente alta, y ninguno de ellos presenta simetría de inversión, lo que puede ser observado en la columna (c) de la figura 4.18.

Más allá de la precisión con la que podamos describir la evolución de los parámetros, debemos prestar atención a la relación que existe entre las variaciones en el espacio de parámetros respecto de las variaciones en los perfiles de las interfaces correspondientes. Es decir, ¿cuanto difieren dos perfiles generados por el seno, dado que sus respectivos parámetros A_1, A_2 difieren en $\delta A_1, \delta A_2$? Si observamos en detalle el caso de la curva con valores iniciales $A_1 = 1,5$ y $A_2 = 0,6$ (figura 4.18, fila III), podemos observar que existen pequeñas desviaciones entre ambas curvas.

Haciendo entonces una ampliación de esta figura y, fijando tres tiempos

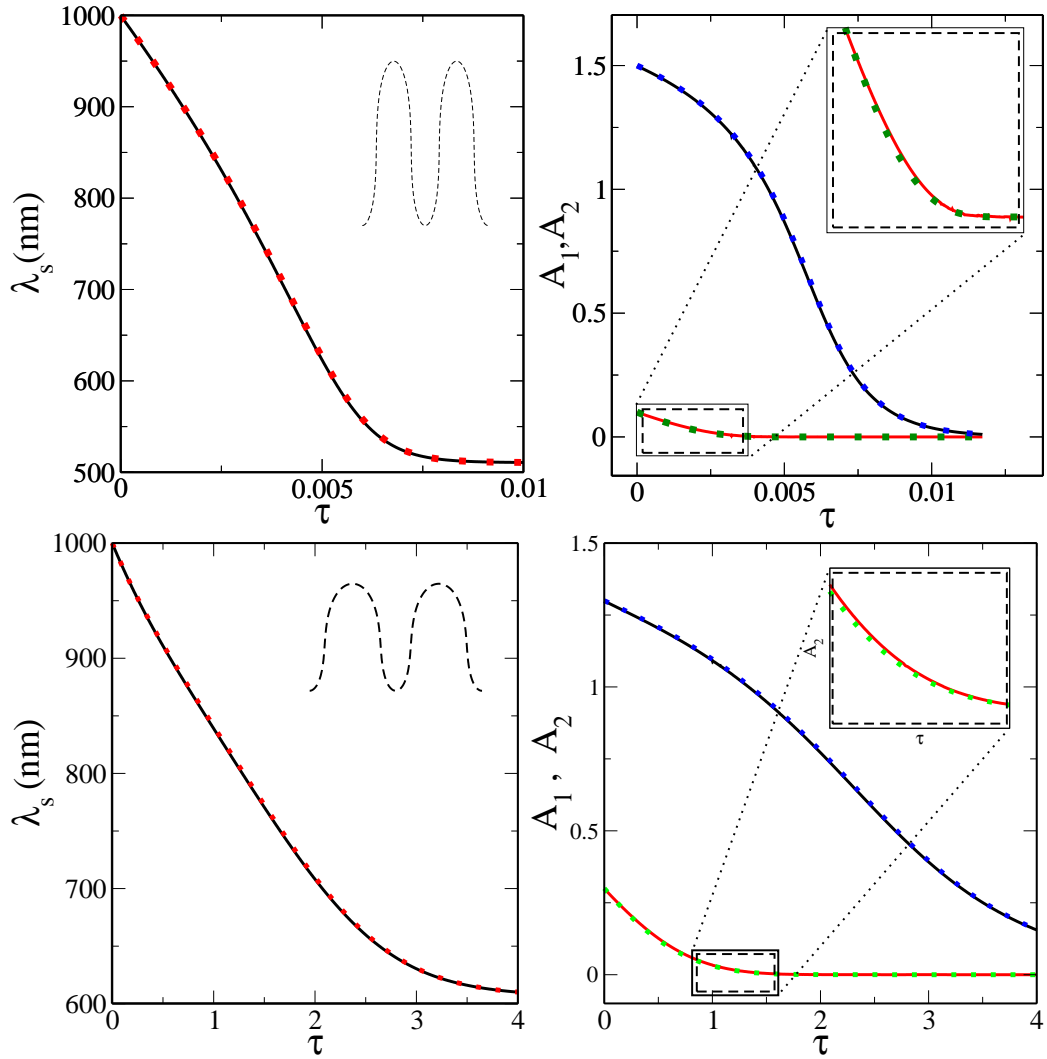


Figura 4.17: Evolución temporal de los parámetros λ_s (izquierda) y A_i (derecha), usando las ecuaciones corregidas (4.49-4.50) (línea entrecortada) contrastados con los resultados de la integración numérica de la ecuación de Mullins (línea continua), tomando las condiciones iniciales en las que antes detectamos un comportamiento singular, es decir $(A_1 = 1,5, A_2 = 0,1)$ (cuadros en la parte superior), y $(A_1 = 1,3, A_2 = 0,3)$ (cuadros en la parte inferior).

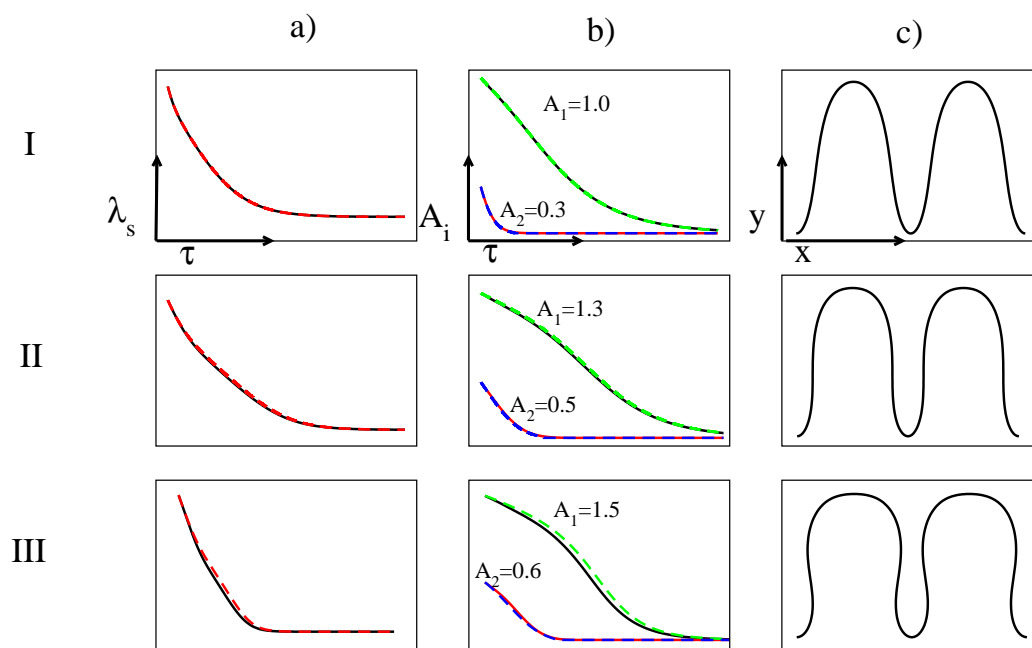


Figura 4.18: Evolución temporal del parámetro λ_s (columna (a)) y de los parámetros A_i (columna (b)) usando las ecuaciones corregidas (4.49-4.50) (líneas de puntos) contrastados con los resultados de la integración numérica de la ecuación de Mullins (línea continua), para tres patrones GS con alta razón de aspecto y condiciones iniciales diferentes I, II y III (columna (c)).

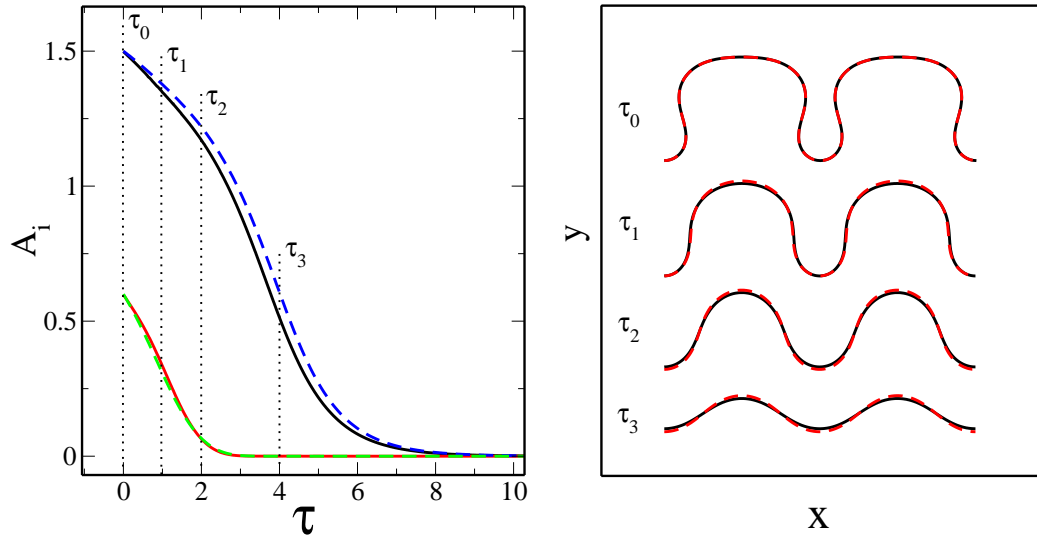


Figura 4.19: Correlación entre diferencias de los parámetros $A_i(\tau)$ y los perfiles asociados para simulaciones numéricas (línea continua) y predicciones teóricas (línea entrecortada).

sucesivos posteriores a la condición inicial (τ_1, τ_2, τ_3) para los cuales la diferencia entre las dos caracterizaciones se hace evidente (a la izquierda de la figura 4.19), graficamos los perfiles generados por el seno utilizando los parámetros $A_1(\tau_i), A_2(\tau_i)$ de la simulación numérica y $A'_1(\tau_i), A'_2(\tau_i)$ de la predicción analítica para cada uno de los tiempos τ_i . Se puede observar (a la derecha de la figura 4.19) que los perfiles de ambas aproximaciones asociados a los valores de τ_i indicados en el gráfico de la izquierda, son prácticamente idénticos incluso en el caso en que la diferencia en el espacio de las fases $A_1 - A_2$ es relativamente grande (τ_3).

Luego de realizar un amplio muestreo comparativo en diferentes puntos del espacio de parámetros, hemos encontrado, como regla general, que para valores de los parámetros iniciales $|A_1| \lesssim 1,5$ y $|A_2| \lesssim 0,6$ el acuerdo entre las dos aproximaciones es muy bueno. A medida que se incrementa alguno de los valores iniciales de los parámetros, la aproximación teórica pierde precisión. Para tales casos, debemos restringir nuestro análisis a la integración numérica de la ecuación de Mullins.

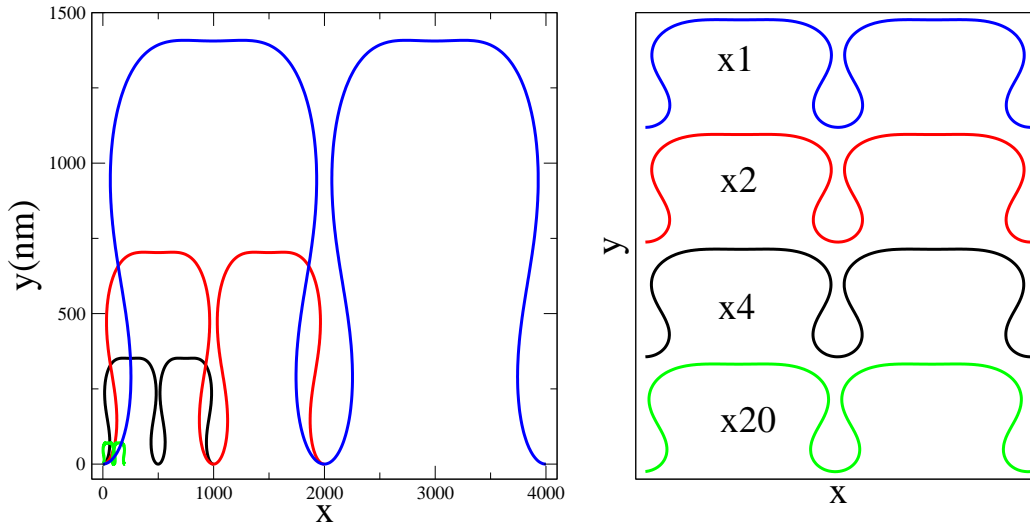


Figura 4.20: Morfología de las curvas GS en función de λ_x para valores de los parámetros $A_1 = 1,5$ y $A_2 = 0,8$. A la izquierda, cuatro curvas GS de dos componentes, con valores para $\lambda_x = 100, 500, 1000$ y $2000nm$. A la derecha, las mismas curvas multiplicadas por el factor de escala que se muestra dentro de cada curva.

4.5. Trayectorias en el espacio de parámetros

A partir de la ecuación (4.23), resulta evidente que al fijar valores para los parámetros A_1 y A_2 , la morfología de la curva generada por el seno se va a mantener invariante ante un cambio en los parámetros λ_s o λ_x . La figura 4.20 muestra cuatro curvas GS de dos componentes, con valores de los parámetros $A_1 = 1,5$ y $A_2 = 0,8$, y valores para $\lambda_x = 100, 500, 1000$ y $2000nm$. Para facilitar la visualización de tal invariancia, a la derecha de la misma figura, se reescalaron las tres de menor valor de λ_x multiplicando ambos ejes por el factor que se indica en la misma. Es decir, un punto en el espacio de los parámetros (A_1, A_2) identifica unívocamente la morfología característica de una curva GS de dos componentes. Este hecho, nos permite avanzar en la comprensión del proceso de decaimiento de patrones a través del análisis de la evolución de sus trayectorias en el espacio de los parámetros (A_1, A_2) , ya que tales trayectorias van a ser también invariantes ante cambios de escala.

En la figura 4.21 se pueden observar las trayectorias en el espacio (A_1, A_2) durante la evolución (obtenidas mediante la integración numérica de la ecuación de Mullins) de varias interfaces cuyas formas iniciales eran curvas generadas por el seno de dos componentes (líneas entrecortadas). Los valores

iniciales de los parámetros de cada curva están indicados con un círculo. Vale la pena destacar que, en todos los casos mostrados, el parámetro A_2 decae más rápidamente que A_1 (esto se manifiesta en la figura 4.21 en el hecho de que todas las trayectorias parecen “pegarse” al eje A_1 , es decir, a la recta $A_2 = 0$), indicando que las curvas GS de dos componentes se vuelven simétricas con mayor rapidez que con la que decae su amplitud, lo cual es consistente con lo que observamos en las gráficas de la evolución temporal de los parámetros $A_i(\tau)$.

La trayectoria de línea continua mostrada en la figura 4.21 es la obtenida tomando los dos primeros armónicos de la descomposición de Fourier para la evolución de un patrón inicial rectangular, con alta razón de aspecto, que se simuló mediante la integración numérica de la ecuación de Mullins. El lazo cerrado que se observa al comienzo de la trayectoria, está asociado al tiempo transitorio que le lleva al perfil, adoptar la forma de una curva generada por el seno. Fuera de este lazo, se observa que el resto de la trayectoria tiene el mismo comportamiento cualitativo que el resto de las trayectorias de la figura 4.21, lo que es consistente con el hecho de que, luego de un tiempo transitorio, los perfiles evolucionan como una curva GS de dos componentes.

Desde el punto de vista de las aplicaciones, los patrones de alta razón de aspecto que en general se pueden fabricar mediante técnicas relativamente accesibles (particularmente en la industria de la microelectrónica), como ser el “etching” químico, típicamente son patrones rectangulares. En este marco, nos interesa discutir cual es la relevancia del comportamiento encontrado para las trayectorias de curvas GS en el caso de interfaces iniciales rectangulares, que representan los casos de mayor interés práctico.

A partir del comportamiento de la trayectoria obtenida partiendo de un patrón inicial rectangular con alta razón de aspecto indicada en línea continua en la figura 4.21, es natural preguntarse si, partiendo de un cierto patrón rectangular de alta razón de aspecto como condición inicial, somos capaces de inferir a que trayectoria del espacio de parámetros se va a unir. Para intentar responder esta cuestión, grafiquemos las trayectorias en el espacio de parámetros para patrones iniciales rectangulares (con período λ_x) de columnas de altura H y ancho T . Se observan en el figura 4.22 las trayectorias obtenidas con una serie de patrones rectangulares (en líneas de colores), así como una serie de trayectorias calculadas analíticamente correspondientes a interfaces iniciales dadas por curvas generadas por el seno de dos componentes. Analizando el comportamiento de las trayectorias en el espacio de los parámetros que se muestra en la figura 4.22, resulta natural preguntarnos si es posible encontrar dos de estos perfiles, con columnas de diferentes dimensiones (H_1, T_1) y (H_2, T_2) , cuyas trayectorias en el espacio de parámetros se

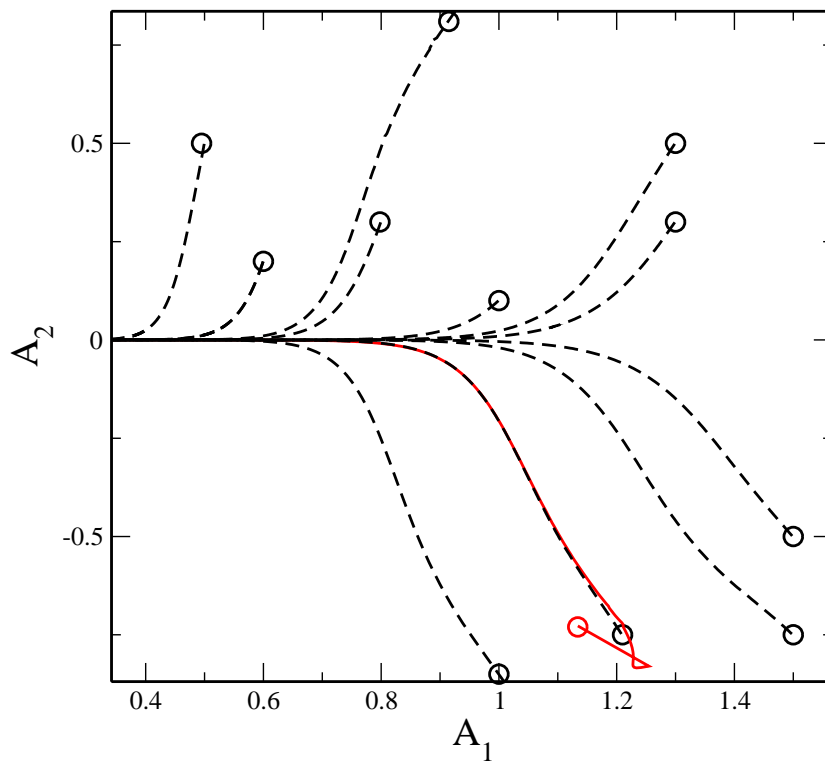


Figura 4.21: Trayectorias en el espacio (A_1, A_2) durante la evolución de diferentes interfaces cuyas formas iniciales son curvas generadas por el seno de dos componentes (los valores iniciales para los parámetros están indicados con círculos). La trayectoria indicada con una línea continua corresponde a un patrón inicial rectangular con alta razón de aspecto.

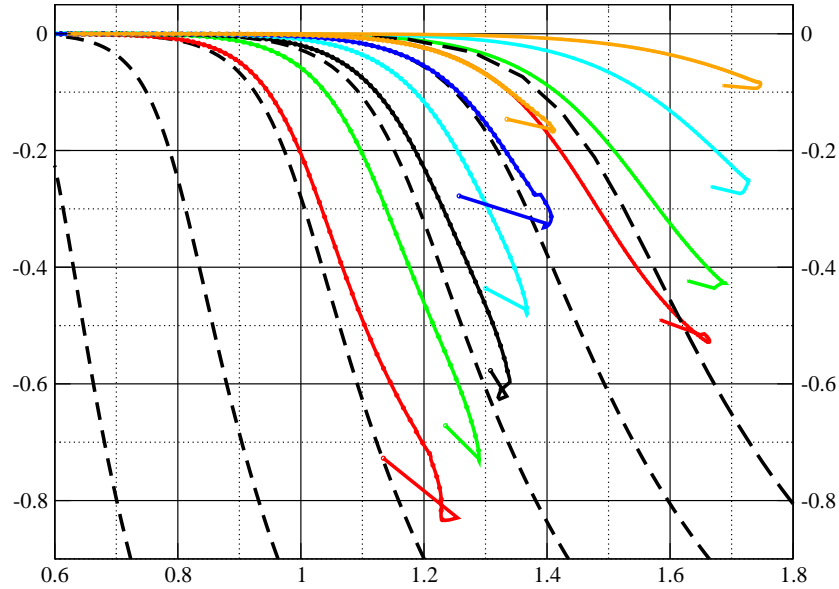


Figura 4.22: Trayectorias en el espacio (A_1, A_2) para diferentes curvas con condiciones iniciales rectangulares de alta razón de aspecto. Las trayectorias indicadas con líneas entrecortadas corresponden a la evolución analítica de distintas curvas GS de dos componentes.

unan luego de un cierto lapso de tiempo, y, en tal caso, si tales trayectorias continúan de ese modo.

La figura 4.23 pone de manifiesto que la respuesta es afirmativa: En la figura 4.23(a) se pueden ver tres trayectorias identificadas con I, II y III cuyos valores de (H, T) indicados en nm son $(150, 730)$, $(100, 657)$ y $(200, 400)$. Claramente, las trayectorias II y III se unen luego de un primer estadio temporal, mientras que la trayectoria I sigue un camino diferente. Las condiciones iniciales asociadas a cada una de las trayectorias se muestran en la figura 4.23 (b) y, sobre cada curva, se ha escrito la razón de aspecto ε de las columnas rectangulares definida como $\frac{H_i}{T_i}$. Resulta destacable el hecho de que, a pesar de que las trayectorias de los patrones II y III inicialmente presentan valores muy diferentes de razón de aspecto, son estas las que se unen y no las que presentan valores mas cercanos como son las trayectorias I y II. Para enfatizar las diferencias entre las trayectorias, grafiquemos el perfil correspondiente a las tres curvas, para un mismo valor de A_1 (por ejemplo el valor marcado con línea de puntos en la figura 4.23 (a)). Esto muestra que para las trayectorias II y III (y para el valor de A_1 elegido) los patrones son prácticamente indistinguibles (figura 4.23 (c)), mientras que un patrón completamente diferente (observar que tal patrón es prácticamente simétrico) se puede ver para

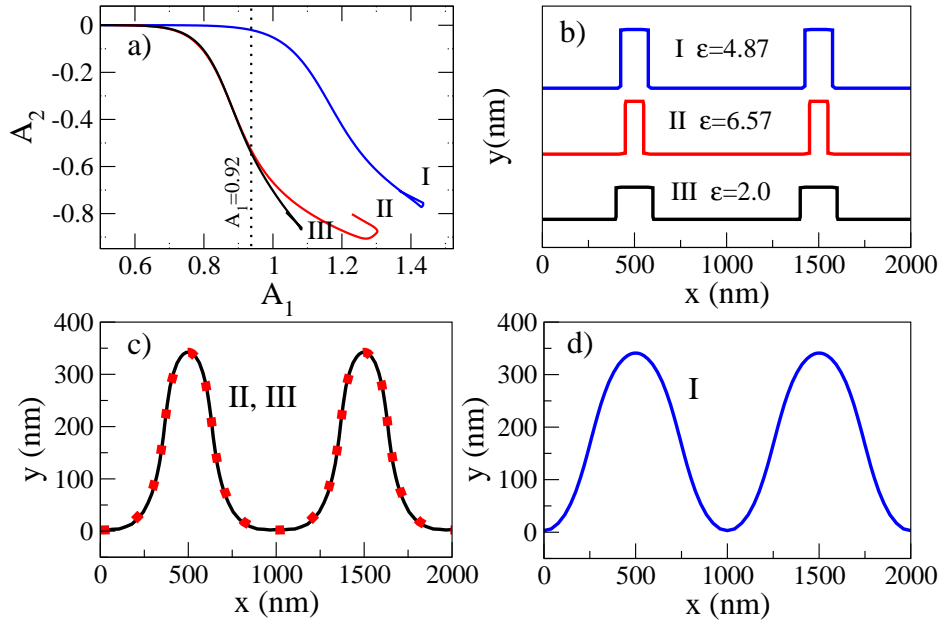


Figura 4.23: (a) Trayectorias en el espacio de los parámetros (A_1, A_2) para tres condiciones iniciales (identificadas por I, II y III); (b) Perfiles iniciales; (c) y (d): Forma adoptada por los perfiles I, II y III para un valor fijo de $A_1 = 0,92$ (ver línea de puntos en (a)).

la trayectoria I (figura 4.23 (d)).

4.6. Clases morfológicas

Si extendemos el resultado encontrado arriba acerca de la coalescencia de las trayectorias en el espacio de parámetros asociadas a dos patrones rectangulares diferentes al caso de mas de dos trayectorias, podemos hablar de la existencia de *clases* o *familias* de patrones rectangulares que, una vez transcurrida la etapa transitoria, comparten una misma trayectoria en el espacio de parámetros (A_1, A_2) . Vamos a denominar a estos grupos de trayectorias como *clases morfológicas*. Luego, si tomamos una trayectoria asociada a una curva GS de dos componentes arbitraria en el espacio de parámetros (A_1, A_2) , podemos encontrar un conjunto considerable de patrones inicialmente rectangulares distintos cuyas trayectorias en este espacio colapsen sobre la curva elegida.

Dado que cada trayectoria en el espacio de parámetros esta asociada a una clase, y que tales trayectorias constituyen una familia de curvas dependiente de un parámetro continuo, es evidente que el número de clases es infinito. Además, existen infinitos patrones rectangulares dentro de cada clase. Esto se puede comprender fácilmente, teniendo en cuenta que el conjunto de patrones rectangulares de periodo fijo constituye una familia de interfaces que depende de dos parámetros continuos, como son la altura y el ancho de sus columnas.

Para ejemplificar este hecho, en las curvas de la figura 4.24, mostramos tres conjuntos diferentes de patrones inicialmente rectangulares que, luego de su respectivo lapso de tiempo característico, colapsan en tres clases morfológicas diferentes. Esto implica que si tomamos dos patrones iniciales rectangulares distintos pero pertenecientes a una misma clase morfológica, ambos van a adoptar, luego de cierto lapso de tiempo que en general va a ser distinto para cada patrón, la misma morfología. En otras palabras, cada patrón perteneciente a una de estas clases, una vez transcurrida la etapa transitoria, va a atravesar por la misma secuencia morfológica que cualquier otro patrón perteneciente a esa misma clase. Desde un punto de vista práctico, sería importante conocer, al menos de manera aproximada, a cuál de estas clases morfológicas pertenece un dado patrón rectangular con alta razón de aspecto y periodo λ_x cuyas columnas tengan altura H y ancho T . Resulta conveniente introducir las variables normalizadas: $H_N = H/\lambda_x$ para la altura y $T_N = \frac{T - \frac{\lambda_x}{2}}{\lambda_x}$ para el ancho de las columnas, siendo $0 \leq T \leq \lambda_x$. Las curvas de la figura 4.25 (obtenidas a partir de integrar numéricamente la ecuación de Mullins para una gran cantidad de condiciones iniciales con forma de patrones rectangulares) representan, en términos de los parámetros normalizados H_N y T_N , las dimensiones de las columnas de los patrones iniciales rectangulares que pertenecen a una misma clase. Con esta información, podemos

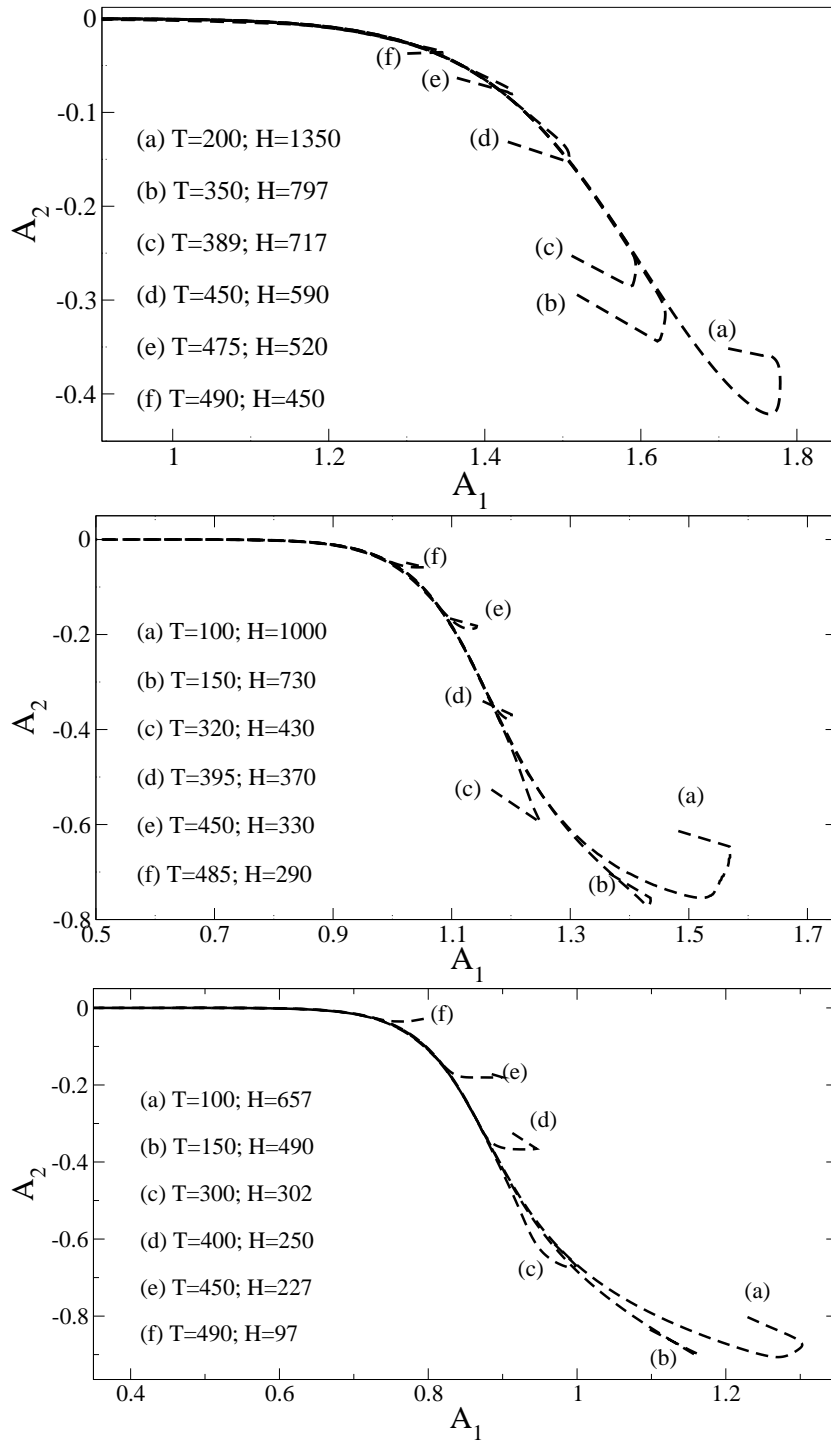


Figura 4.24: Colapso de las trayectorias de diferentes patrones iniciales rectangulares en el espacio de parámetros. Los valores indicados corresponden a la altura de la columna (H) y su ancho (T), ambos expresados en nm .

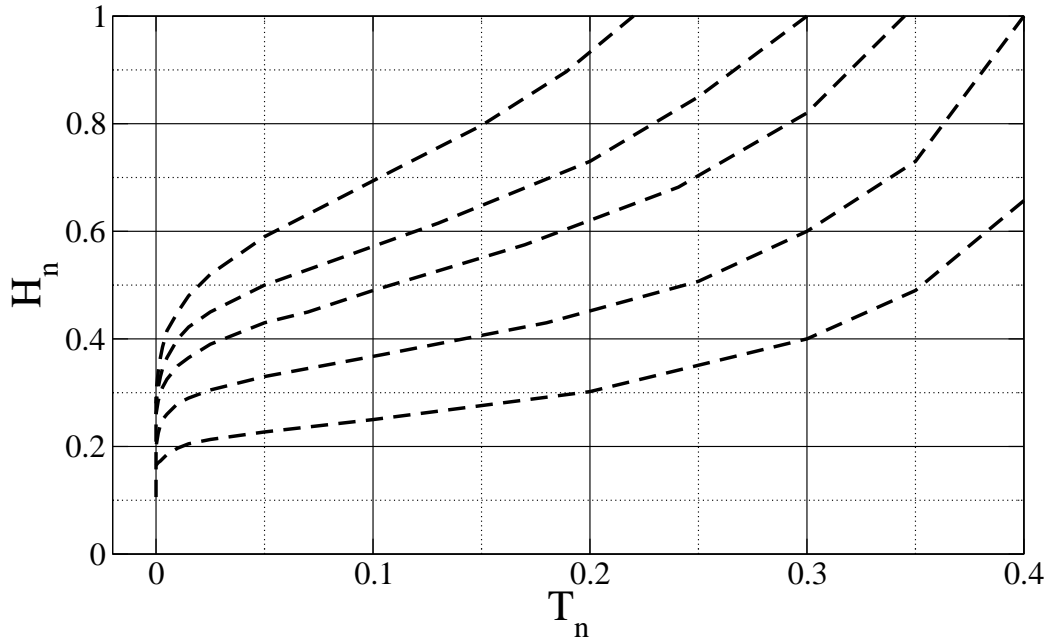


Figura 4.25: Los patrones rectangulares con alta razón de aspecto cuyos parámetros normalizados H_n y T_n yacen sobre una misma curva, pertenecen a la misma clase morfológica.

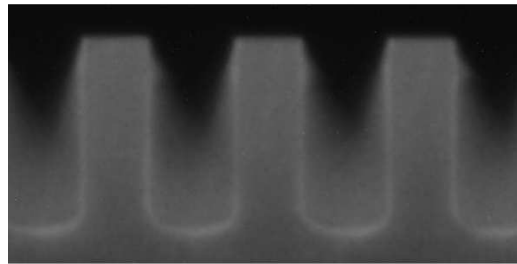
ahora pensar en la situación práctica de tener un patrón inicial rectangular de parámetros λ_x , H y T , con ellos calcular los parámetros normalizados H_N y T_N , y recurriendo a la figura 4.25, estimar la clase a la que nuestro perfil pertenece. Conociendo la clase morfológica a la que pertenece un dado patrón rectangular, nos permite obtener información *a priori* (es decir, *antes* de realizar el tratamiento térmico) sobre que clase de morfologías pueden y cuales no pueden ser obtenidas con una muestra dada durante el tratamiento térmico.

4.7. Comparación con resultados experimentales

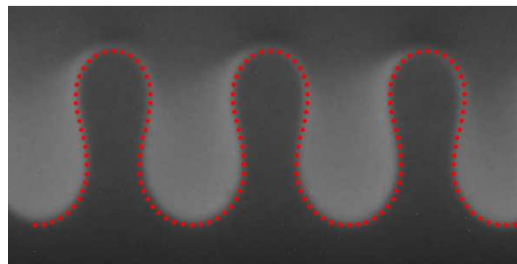
En configuraciones experimentales reales, los tratamientos térmicos se realizan en condiciones de atmósfera y temperatura muy controladas, por lo que no resulta sencillo seguir los cambios morfológicos *in situ*, como para obtener información detallada de la evolución temporal de los parámetros principales de la muestra. Por el contrario, a lo sumo se han reportado resultados experimentales que muestran imágenes de la interfaz en un número

limitado (típicamente entre 4 y 6) de estadios durante el proceso de decaimiento por difusión superficial [34, 24]. Tal información lamentablemente es insuficiente para realizar una minuciosa comparación con los resultados presentados aquí. No obstante, al menos en lo que respecta a los aspectos morfológicos del decaimiento por difusión superficial de estructuras de alta razón de aspecto, podemos comparar tales resultados experimentales con algunas de nuestras predicciones. En particular, testaremos nuestra hipótesis de que, luego de cierto lapso, la morfología obtenida al realizar tratamientos térmicos de alta temperatura con estructuras de alta razón de aspecto, puede ser descrita con muy buena precisión mediante curvas generadas por el seno con dos componentes. En efecto, podemos observar en las figuras 4.26 y 4.27 imágenes obtenidas con un microscopio electrónico de barrido (usualmente denominadas “imágenes SEM”, donde la sigla se refiere a *scanning electron microscope*) de los perfiles obtenidos al realizar un recocido térmico a muestras de silicio con alta razón de aspecto bajo condiciones de ultra alto vacío [113]¹. Los patrones iniciales (4.26(a) y 4.27(a)) son aproximadamente rectangulares con cierto grado de asimetría con respecto a transformaciones de inversión. Sobre tales imágenes SEM hemos superpuesto (líneas de puntos rojos en las figuras) los ajustes realizados mediante curvas generadas por el seno de dos componentes. Basta una inmediata inspección de los ajustes mostrados en las figuras 4.26 y 4.27 para corroborar que, en todos los casos analizados, las curvas ajustadas muestran un excelente acuerdo con las experimentales.

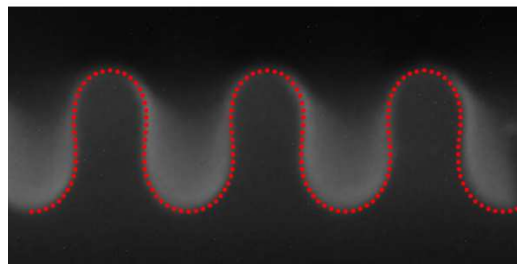
¹Las imágenes SEM fueron tomadas por el grupo del Dr. Koichi Sudoh *et al.* en el Instituto de Investigaciones Científicas e Industriales de la Universidad de Osaka, Japón.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.26: Imagen obtenida con un microscopio electrónico de barrido sobre una muestra de silicio cuyo perfil inicial es (aproximadamente) rectangular, con un periodo de $1600nm$ (a). Se muestra la evolución al aplicarle un recocido a temperatura de $1100^{\circ}C$ luego de $5s$ (b) y $10s$ (c). En puntos rojos se muestra el ajuste realizado mediante una curva generada por el seno de dos componentes.

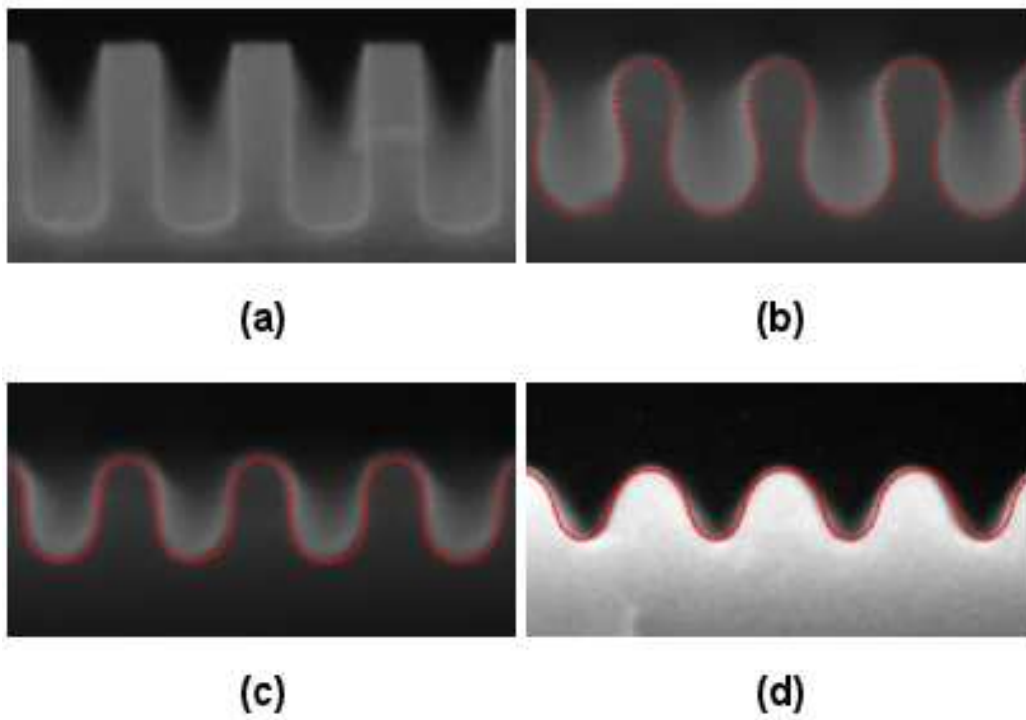


Figura 4.27: Imagen obtenida con un microscopio electrónico de barrido sobre una muestra de silicio con un perfil inicial (aproximadamente) rectangular y un periodo de 1200nm (a). Se muestra la evolución al aplicarle un recocido a temperatura de 1100°C luego de 5s (b), 10s (c) y 15s (d). Nuevamente realizamos un ajuste mediante curvas generadas por el seno de dos componentes las cuales están representadas por las líneas de puntos rojos.

4.8. Resumen y conclusiones parciales

En este capítulo hemos mostrado cómo la morfología obtenida por el decaimiento debido a la acción de corrientes de difusión superficial de una amplia clase de patrones que presentan alta razón de aspecto puede ser expresada, luego de un tiempo transitorio, como curvas generadas por el seno de dos componentes con parámetros dependientes del tiempo. Mediante un estudio analítico, y realizando diversas aproximaciones, hemos arribado a un sistema cerrado de ecuaciones de evolución para dichos parámetros. Luego de realizar una extensa comparación con resultados numéricos, hemos verificado que este sistema de ecuaciones (4.49-4.50) nos proveen de una descripción muy precisa para la evolución cinética de una amplia clase de patrones con alta razón de aspecto, en situaciones que difieren considerablemente de las condiciones para las cuales la aproximación de la teoría lineal de difusión superficial (bajo la denominada “aproximación de bajas pendientes”) es aplicable. Por medio de un estudio sistemático del comportamiento de las trayectorias en el espacio de parámetros, mostramos la existencia de patrones rectangulares con alta razón de aspecto de diferentes dimensiones geométricas, cuyas trayectorias se unen luego de un primer estadio temporal. Este hecho nos permitió definir clases de patrones rectangulares que comparten una misma trayectoria en el espacio de parámetros. Al compartir una misma trayectoria, dos patrones que pertenecen a la misma clase van a tener, luego de un breve lapso, formas muy similares, aún cuando sus formas iniciales puedan ser muy distintas. Desde un punto de vista opuesto, podemos decir que un patrón dado cuya forma es descripta por una curva GS de dos componentes, puede ser obtenido al aplicar tratamientos térmicos sobre una gran variedad de patrones iniciales rectangulares distintos, pero pertenecientes a una misma clase.

Como cada trayectoria en el espacio de parámetros esta asociada a una clase, y siendo que tales trayectorias constituyen una familia de curvas dependiente de un parámetro continuo, el número de clases resulta infinito. Asimismo, como el conjunto de patrones rectangulares de periodo fijo constituye una familia de interfaces que depende de dos parámetros continuos, dentro de cada clase quedan agrupados una infinidad de tales patrones.

Agrupar los patrones rectangulares con alta razón de aspecto en clases relacionadas morfológicamente puede ser de utilidad en algunas aplicaciones de las técnicas de recocido a altas temperaturas sobre este tipo de patrones así como también pueden contribuir en el diseño y optimización de experimentos relacionados a este campo ya que provee *a priori* el conocimiento de que tipo de morfologías pueden ser obtenidas y cuales no durante el proceso de decaimiento por difusión superficial de un dado patrón inicial. Esperamos

que estos resultados promuevan aún más la investigación experimental en este campo.

Por último, hemos podido corroborar las predicciones obtenidas del análisis realizado en el presente capítulo respecto de las propiedades morfológicas de los patrones durante su evolución comparando con resultados experimentales obtenidos por otros grupos de investigación. En efecto, ajustando curvas del tipo GS de dos componentes a diversos perfiles de estructuras de Silicio de alta razón de aspecto que fueron sometidos a tratamientos térmicos de alta temperatura, obtuvimos en todos los casos un grado de aproximación muy bueno.

Capítulo 5

Simulaciones con Modelos Discretos

En los capítulos anteriores, los resultados obtenidos fueron desarrollados tanto mediante simulaciones numéricas como analíticamente, pero en ambos casos tratando a la materia como un medio continuo. En el presente capítulo, nos proponemos como objetivo comparar los resultados previos obtenidos en dicha aproximación con simulaciones de esta clase de sistemas pero empleando dos métodos alternativos que incorporan de manera intrínseca la naturaleza discreta de la materia, como son: la Dinámica Molecular y el método de Monte Carlo Cinético. Como ya hemos descrito en el capítulo 2, mientras que la dinámica molecular nos ofrece una descripción más realista de los procesos simulados, tiene la limitación de permitir explorar escalas de tiempo (para el caso de simulaciones típicas consistiendo de unas pocas decenas de miles de átomos) muy cortas, de no más de unos pocos nanosegundos en el caso típico. Por el contrario, las simulaciones que hemos realizado aplicando el método de Monte Carlo Cinético, y cuyos resultados discutiremos a lo largo del presente capítulo, no están parametrizadas para ningún material en particular (básicamente debido a la sobresimplificación de los modelos empleados para las energías de activación), pero a cambio nos permiten explorar sistemas con mayor número de partículas y durante intervalos de tiempo más prolongados. Teniendo en cuenta estas características, hemos realizado simulaciones en sistemas de dos y tres dimensiones, para una amplia variedad de condiciones iniciales, esperando de esta manera complementar el conocimiento obtenido con el modelado de este tipo de sistemas mediante el método continuo.

En primer lugar, nos interesa comparar los resultados obtenidos al considerar nuestros sistemas como medios continuos con los obtenidos aplicando modelos discretos, cuya esencia es totalmente distinta, y observar que resulta-

dos son recuperados (y en que medida) y cuales no. Este estudio comparativo no es solo relevante por las diferentes metodologías empleadas, sino por el hecho de que las simulaciones presentadas en este capítulo, tanto en el caso de Dinámica Molecular como las referidas al método de Monte Carlo Cinético, caen naturalmente (como consecuencia directa del hecho de trabajar con sistemas de, a lo sumo, unas pocas decenas de miles de partículas, por restricciones en nuestras capacidades computacionales) en sistemas en la escala del nanómetro, escala que no solo tiene un intrínseco interés, sino que es una escala para la cual la hipótesis de considerar la materia como un medio continuo no es válida en principio. Por otra parte, la mayor parte de los resultados expuestos hasta aquí estuvieron referidos a sistemas isótropos y efectivamente bidimensionales (en el sentido que eran aplicables a sistemas tridimensionales solo si estos sistemas eran invariantes ante traslaciones a lo largo de cierto eje), mientras que los métodos empleados en este capítulo nos permitirán considerar sistemas tridimensionales más generales así como observar algunos efectos de la anisotropía asociada a la estructura cristalina de las muestras consideradas.

En lo que respecta a las simulaciones realizadas empleando el método de Monte Carlo Cinético, hemos considerado distintos modelos (sobresimplificados) de energías de activación, comparando que tan dependientes son los resultados obtenidos con la elección de los distintos modelos. Por su parte, las simulaciones de Dinámica Molecular que presentamos aquí se centran en el estudio de nanoestructuras de Au. La elección del material ha estado principalmente motivada por el hecho de que se trata de un material que ha sido ampliamente estudiado (en lo que respecta a sus propiedades en la nanoescala) por el grupo de investigación en el cual se desarrolló el presente trabajo de Tesis (Grupo de Nanoscopías y Físicoquímica de Superficies del INIFTA).

Por otra parte, estas simulaciones mediante modelos discretos nos permitirán analizar de un modo natural situaciones que en el modelo continuo llevaban a “interfaces no físicas” (como, por ejemplo, la formación de huecos, de regiones inconexas, etc.). En la mayor parte de las simulaciones realizadas, utilizamos estructuras de tipo patrón periódico rectangular, con el fin de comparar con los resultados presentados en los capítulos anteriores. Como ya hemos mencionado, este tipo de patrones son, en general, los que presentan el mayor interés desde el punto de vista de las aplicaciones, ya que se trata de estructuras que pueden fabricarse con relativa facilidad con las técnicas actuales.

Una parte de este estudio tiene un carácter cualitativo, en el sentido que se compararán las propiedades morfológicas de los sistemas simulados con los métodos discretos con las correspondientes a los sistemas continuos, que hemos detallado en los capítulos previos. No obstante, también se comple-

mentará dicho estudio realizando comparaciones cuantitativas de los datos obtenidos con los diferentes enfoques. Para poder realizar tal comparación cuantitativa entre los resultados de los diferentes modelos, debemos establecer cuales son las cantidades relevantes que tienen una interpretación común y simple para todos los modelos estudiados. Una de estas cantidades comunes a todos los sistemas considerados es la relación entre la longitud (superficie) de la interfaz de un dado sistema bidimensional (tridimensional) respecto de la longitud (superficie) mínima de la interfaz, es decir, aquella correspondiente al estado estacionario (notar que esta relación aplicada a una curva generada por el seno corresponde a la definición de sinusidad de la curva, como vimos en el capítulo 3). Efectivamente, el estudio de la evolución temporal de esta relación es físicamente relevante y tiene pleno sentido en todos los sistemas estudiados. De manera análoga, la amplitud y la razón de aspecto de una dada estructura representan ejemplos de cantidades que tienen pleno sentido en todos los modelos considerados, por lo que también nos brindan la posibilidad de realizar comparaciones cuantitativas entre los modelos.

Aunque el cálculo del área o de la longitud de una dada interfaz es inmediato en el caso continuo, en el caso de los modelos discretos, primero debemos definir *que es* la interfaz, es decir que condiciones debe cumplir una partícula para que consideremos que pertenece a la interfaz y no al seno del material. Una vez hecho esto, resulta natural asumir al área como proporcional al número total de partículas que se encuentren sobre la superficie. Por otro lado, las dimensiones del sistema van a jugar un papel fundamental respecto de la precisión que requiera la comparación ya que, cuanto más grande sea el sistema, mayor cantidad de partículas formarán la interfaz, reduciendo de este modo la importancia relativa de los errores de truncamiento propios de la discretización (en el sentido que cantidades tales como la razón de aspecto de, por ejemplo, una estructura tipo caja se representan a través de un número real en el continuo, mientras que en el caso discreto, la estructura cristalina las confina a ser un cociente de enteros). No obstante, tampoco podemos dejar de lado el costo computacional que implica un sistema con un mayor número de partículas, por lo tanto, nuevamente nos encontramos en la situación de buscar un equilibrio en las dimensiones del sistema para obtener resultados que, por un lado, sean lo suficientemente precisos para que puedan ser útiles al momento de hacer las comparaciones y, al mismo tiempo, no excedan la capacidad de cálculo con la que contamos de manera de que los tiempos de simulación sean viables. En este contexto, para poder simular sistemas tan similares como sea posible a lo que fueron estudiados utilizando el método continuo, mantuvimos las proporciones simuladas por el modelo continuo mediante un factor de escala, procurando que el núme-

ro total de partículas fuera manejable (desde el punto de vista de nuestros recursos computacionales), para cada una de las técnicas empleadas.

5.1. Simulaciones con el método de Monte Carlo Cinético

En la presente sección, estudiaremos la evolución temporal de sistemas nanoestructurados mediante simulaciones realizadas por el método de Monte Carlo. Como hemos visto en el capítulo 2, para el estudio de las propiedades cinéticas de un dado sistema, es menester emplear la variante denominada “método de Monte Carlo Cinético”. En vista de los resultados expuestos en los capítulos 3 y 4, surge naturalmente la cuestión de hasta que punto este tipo de modelado nos va a permitir observar los aspectos más notables obtenidos en el marco del estudio con variables continuas. En particular, nos proponemos estudiar si el modelado discreto de patrones de alta razón de aspecto bajo la acción del proceso de difusión superficial reproduce características tales como la presencia de puntos multivaluados en sus primeros estadios, o como es el comportamiento, diferencias y similitudes, entre patrones con y sin simetría de tipo pico-valle. Además, se estudiará la respuesta de tales sistemas ante cambios en los modelos de activación de energía implementados.

El programa utilizado para realizar las simulaciones mediante el método de Monte Carlo Cinético, fue enteramente desarrollado en el grupo en el que se llevó a cabo la presente Tesis en el lenguaje de programación C. Este lenguaje, fue creado entre 1969 y 1973 por Dennis M. Ritchie (como una evolución del lenguaje previo “B”) en los laboratorios Bell, originalmente para el desarrollo del sistema operativo UNIX [115]. Debido a su versatilidad, su potencia y eficiencia, este lenguaje ha sido utilizado para generar tanto pequeñas aplicaciones como sistemas operativos completos, un buen ejemplo de ello es el propio sistema operativo Linux. Con el tiempo, se ha vuelto uno de los lenguajes más utilizados para todo tipo de programas, debido a que C es un lenguaje de programación que ofrece simplicidad sintáctica, muy intuitiva para aquellas personas familiarizadas con la notación matemática, estructuras sencillas y un buen conjunto de operadores. No es un lenguaje de muy alto nivel [116], en el sentido que logra hacer manejo del hardware con facilidad, y más bien es un lenguaje pequeño, sencillo y no está especializado en ningún tipo de aplicación. No obstante, existe una gran cantidad de bibliotecas de funciones disponibles de forma gratuita, que permiten, agregar funcionalidad a los programas, ya sea soporte gráfico, cálculo de funciones especiales [78] ,

etc. lo cual le concede a este lenguaje un campo de aplicación ilimitado. Otro punto de gran importancia, es su portabilidad. Existe una amplia variedad de compiladores de C incluidos en prácticamente todos los sistemas operativos empleados actualmente, lo cual permite que el código fuente pueda ser compilado en cualquiera de los entornos disponibles sin problemas.

5.1.1. Amplitudes de transición entre eventos

Se realizaron simulaciones mediante el método de Monte Carlo Cinético en sistemas de dos y tres dimensiones. En el caso bidimensional, el sistema consistió en una red triangular de longitudes L_x y L_y (medidas en unidades discretas, en términos de distancias características a la red), sobre cuyos vértices se sitúan las partículas, las cuales pueden difundir, mediante eventos de “salto” hacia vértices vecinos desocupados. Por su parte, en el caso tridimensional se emplearon retículos con estructura cristalina centrada en las caras (*fcc*) con tamaños L_x , L_y y L_z a lo largo de cada eje cartesiano. Como la mayor parte de las características de la implementación son similares en los casos 2D y 3D, por simplicidad a continuación describiremos en mayor detalle la implementación correspondiente al caso bidimensional.

Cada sitio de la red tiene dos posibles estados: ocupado o vacío. Una partícula en el sitio (i, j) (siendo $1 \leq i \leq L_x, 1 \leq j \leq L_y$) puede difundir a cualquiera de sus seis vecinos de la red en un dado evento. La dinámica del sistema es conservativa, en el sentido que se mantiene constante el número total de partículas N_T durante todo el proceso de evolución. Las condiciones de contorno impuestas fueron en todos los casos, periódicas en la dirección del eje x y abiertas en la dirección del eje y lo que implica la existencia de “bordes” en el sistema, constituidos por las líneas $j = 1$ y $j = L_y$, a las cuales denominaremos como borde inferior y superior respectivamente.

Denominaremos por E_b la energía de interacción entre dos partículas primeras vecinas y asumiremos que las partículas en contacto con el borde inferior tienen dos vecinos ocupados adicionales (simulando de esta manera el sustrato). Dado que, en general, nos hemos limitado a simulaciones de materiales compactos en contacto con el borde inferior en los que el efecto de la evaporación de partículas es nulo o al menos de muy baja intensidad, el borde superior no juega ningún papel esencial, por lo que no lo consideraremos en lo que sigue, como si el sistema fuera efectivamente semi-infinito.

Si definimos el número de ocupación de la red por n_{ij} , siendo este $n_{ij} = 0$ cuando el sitio (i, j) de la red está vacío y $n_{ij} = 1$ cuando el sitio está ocupado,

el Hamiltoniano del sistema puede ser expresado por:

$$H = E_b \sum_{\langle i,j,i',j' \rangle} n_{ij}n_{i'j'} + 2E_b \sum_{i=1}^{L_x} n_{i1}, \quad (5.1)$$

donde $\langle \dots \rangle$ indica una suma limitada a los primeros vecinos, mientras que la última sumatoria tiene en cuenta la contribución energética de la interacción con el sustrato (borde inferior).

La dinámica de procesos térmicamente activados, siguiendo a Weinberg *et al.* [70], puede ser descripta por la amplitud de transición

$$\omega_e(c_i, c_f) \propto \exp[-E^{act}(c_i, c_f)/k_B T], \quad (5.2)$$

siendo k_B la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta y E^{act} la barrera de energía que tiene que superar una partícula para pasar de una configuración inicial c_i a una nueva configuración c_f . Del mismo modo que sucede con otros algoritmos como el de Kawasaki [117] o el de Glauber [118], ampliamente utilizados en simulaciones de Monte Carlo de este tipo de sistemas, la probabilidad de transición dada por la ecuación (5.2) satisface la condición de balance detallado para un estado de equilibrio de Boltzmann pero con la ventaja de que, en este caso, ω_e es la probabilidad de éxito de cruzar una barrera térmicamente activada, lo cual es una cantidad físicamente bien definida.

Los valores de energía utilizados para la barrera de activación $E^{act}(c_i, c_f)$ se obtuvieron utilizando dos modelos diferentes. Por un lado, consideramos un modelo en donde la energía de activación depende sólo de la energía del estado inicial, es decir, $E^{act} = E_i$, independientemente de la energía del estado final. Vale la pena mencionar que, a pesar de ser evidentemente sobresimplificado, este modelo ha sido muy utilizado por diversos autores [68, 119, 120] como una primera aproximación. A este modelo de energía de activación lo denominaremos, para abreviar, con la sigla EINI. Además hemos considerado un modelo (al que denominaremos con la sigla EARM) que basa la obtención de las energías de activación en asociar a cada partícula situada en cualquier nodo de la red cierto potencial armónico, como el que se grafica en la figura 5.1. En este modelo de potencial, se introduce el parámetro ζ que denominaremos coordenada de salto y, de esta manera, las expresiones para el potencial pueden escribirse como

$$E_i(\zeta) = \frac{k}{2}\zeta^2 + E_i^0, \quad (5.3)$$

y

$$E_f(\zeta) = \frac{k}{2}(\zeta - a)^2 + E_f^0, \quad (5.4)$$

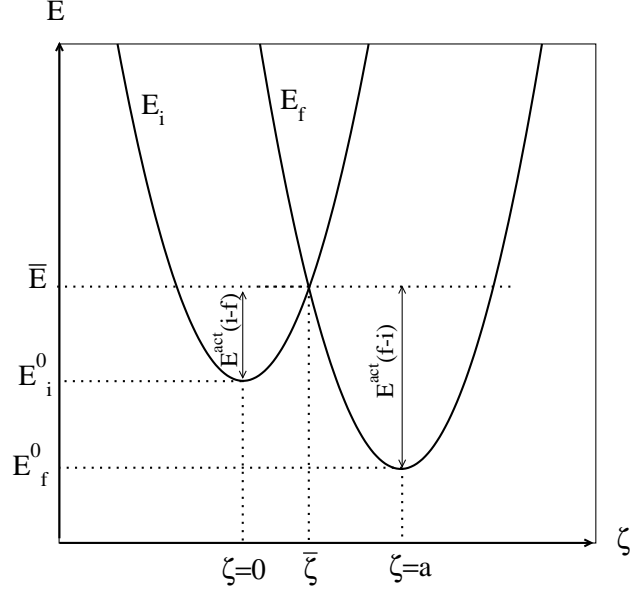


Figura 5.1: Modelo basado en potenciales armónicos para la obtención de las energías de activación para las posibles transiciones.

donde k es la constante característica de los pozos de potencial, a es la distancia entre primeros vecinos de la red y E_i^0, E_f^0 son los mínimos de energía potencial dados por las ecuaciones (5.3) y (5.4). Estos valores corresponden a la energía que se deduce del Hamiltoniano dado en la ecuación (5.1), dando para una partícula en el sitio (i, j)

$$E^0 = zE_b + 2E_b\delta_{j1}, \quad (5.5)$$

con z igual al número de primeros vecinos ocupados y δ la delta de Kronecker, cuyo valor va a ser cero, salvo que la partícula se encuentre en el borde inferior. Con esto, la energía de activación E_{i-f}^{act} viene dada por la diferencia de energía entre el punto de intersección de las curvas $E_i(\zeta)$ y $E_f(\zeta)$, con E_i^0 .

$$E_{i-f}^{act} = \frac{\epsilon}{2} \left(\frac{E_f^0 - E_i^0}{\epsilon} + \frac{1}{2} \right)^2, \quad (5.6)$$

donde $\epsilon = ka^2$. Para las simulaciones realizadas, utilizamos $a = 0,3$ nm, $\epsilon = 1$ eV y $E_b = -0,1$ eV. El signo negativo de E_b nos asegura el carácter atractivo de las interacciones entre partículas y entre las partículas y el sustrato.

Haciendo uso de lo visto en el capítulo 2 para el método de MCC, para el presente caso un ciclo del algoritmo puede resumirse de la siguiente manera:

- Se identifican todas las posibles transiciones a primeros vecinos del sistema (involucrando eventos difusivos desde un sitio ocupado a uno desocupado)

y sus correspondientes tasas de transición. La tasa de transición de un estado inicial a uno final es de la forma

$$W_{i-f} = \nu_0 \exp \left[\frac{-E_{i-f}^{act}}{k_B T} \right] \quad (5.7)$$

donde ν_0 es la frecuencia efectiva de vibración que, en nuestro caso, tomamos $\nu_0 = 5,2 \times 10^{11} \text{ Hz}$

- Un evento difusivo es seleccionado, eligiendo aleatoriamente entre todos los posibles saltos pesados por su tasa relativa de ocurrencia dada por la ecuación (5.7). Vale la pena destacar es precisamente esta etapa la que consume la mayor parte del tiempo de cálculo.

-Se realiza la transición y se actualiza el sistema.

Cada vez que se completa el ciclo anterior, decimos que se ha realizado una iteración del algoritmo y, cuando de completan N_T iteraciones (siendo N_T el número de partículas del sistema), decimos que transcurrió un “paso temporal” o “tiempo de Monte Carlo” en la simulación. Como ya hemos visto en el capítulo 2, esta definición es arbitraria y, en principio, poco tiene que ver con la variable “tiempo” en un sistema real [71, 70, 121]. De este modo, para completar la información cinética, debemos dar cuenta de la relación entre el tiempo real y el tiempo de un modelo MCC. A tal efecto, consideremos las amplitudes de transición P_μ :

$$P_\mu = \nu_0 \exp \left[\frac{-E_\mu}{k_B T} \right], \quad (5.8)$$

donde μ es un índice que etiqueta todas las posibles transiciones del sistema. Observemos que P_μ va a tener dimensiones de frecuencia y su recíproco, es el tiempo de residencia de la partícula involucrada en dicho evento. Como la probabilidad de transición de cada posible evento es independiente (este es un requisito necesario para poder aplicar el método de MCC), la probabilidad por unidad de tiempo de que el sistema sufra una transición es la suma de todas las amplitudes individuales:

$$P = \sum_{\mu} P_{\mu}, \quad (5.9)$$

siendo entonces $1/P$ el tiempo promedio de residencia del sistema en una configuración específica y por lo tanto, el tiempo asociado a una iteración del algoritmo (recordemos que N_T iteraciones corresponden a un tiempo de Monte Carlo). Sabiendo que $1/P$ es el tiempo promedio asociado a cada iteración, podemos obtener la escala de “tiempo real” en las simulaciones

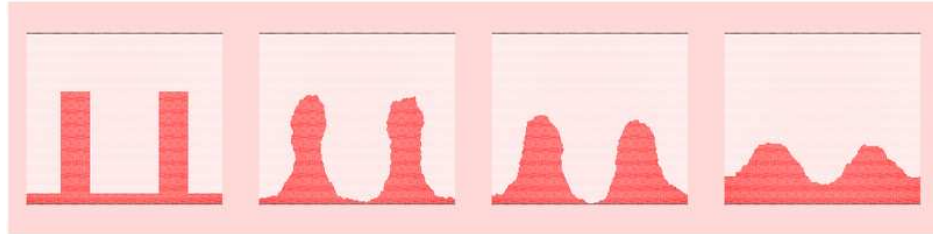


Figura 5.2: Decaimiento en el tiempo de un patrón inicial de alta razón de aspecto simulado por el método de MCC en un sistema 2D utilizando un modelo de activación EARM. En los primeros estadios, se puede ver el desarrollo de regiones multivaluadas en la interfaz, lo cual es consistente con lo observado con el modelo continuo.

mediante el método de MCC, sumando $1/P$ luego de cada iteración a una dada variable, que inicializamos en cero al comienzo de la simulación. La relación entre la escala de tiempo real y la escala de tiempo de Monte Carlo es en muchas ocasiones de carácter no lineal, lo cual deja en evidencia que una conexión precisa entre el tiempo real y el tiempo MC (como el que proveen las simulaciones MCC) es necesaria para hacer estudios cinéticos.

5.1.2. Aspectos morfológicos básicos

Para comprender de manera cualitativa el comportamiento morfológico de este tipo de sistemas simulados mediante el método de MCC en un sistema bidimensional, en la figura 5.2 graficamos el decaimiento debido a la acción del proceso de difusión superficial para una interfaz inicial rectangular que presenta alta razón de aspecto. En la misma, se puede observar que en los primeros estadios del proceso la interfaz desarrolla, de manera espontánea y como consecuencia del proceso de evolución, regiones multivaluadas, y luego decae, en la etapa final del proceso a una forma aproximadamente sinusoidal. Este comportamiento cualitativo es esencialmente el mismo que encontramos en el caso de las simulaciones del modelo continuo.

Mientras que para sistemas 2D ha sido mostrado que los aspectos morfológicos no son demasiado sensibles al hecho de tomar variantes (físicamente plausibles) en los modelos de energía de activación [38] (incluyendo los modelos considerados aquí), en el caso de estructuras 3D, tal tipo de estudio no ha sido llevado a cabo, por lo que hemos realizado diversas simulaciones

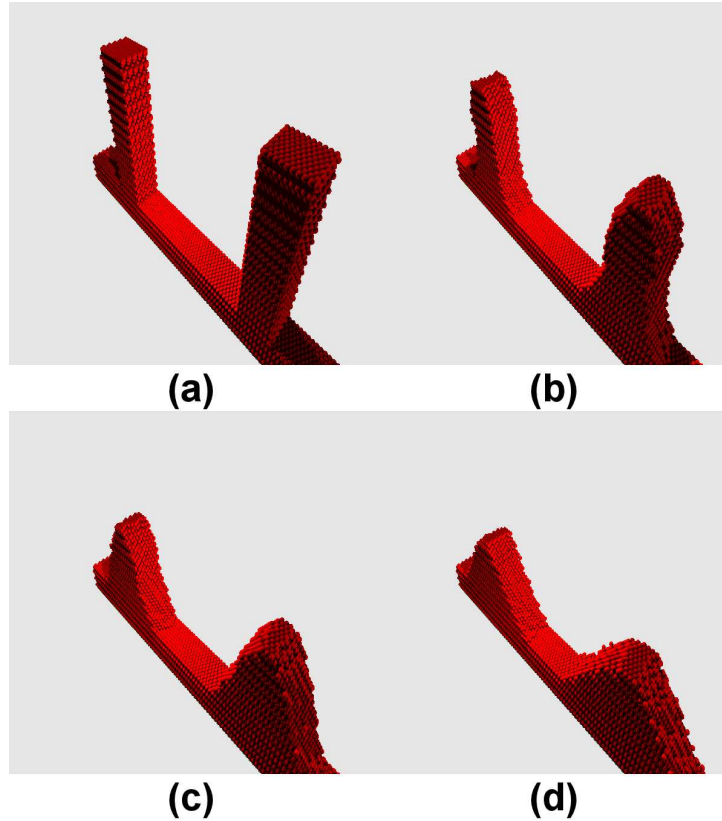


Figura 5.3: Simulación utilizando el método de MCC 3D para la evolución de un patrón inicialmente rectangular y de alta razón de aspecto, empleando el modelo de energía de activación EINI.

a fin de corroborar si este resultado sigue siendo válido, al menos con los dos modelos de energías de activación (EINI y EARM) descriptos arriba. A modo de ejemplo, en las figuras 5.3 y 5.4 se muestra la evolución temporal de dos perfiles rectangulares con alta razón de aspecto, empleando los modelos EINI y EARM respectivamente. Resulta evidente, considerando el tipo de superficie que se genera, la aparición espontánea de regiones multivaluadas, etc., que los principales aspectos morfológicos presentan un comportamiento similar en ambos casos.

Como hemos mencionado al comienzo de esta sección, mediante el modelo MCC implementado en 3D podemos considerar geometrías iniciales distintas de las consideradas hasta aquí. Así alejándonos de lo que son estructuras “tipo patrón”, podemos considerar estructuras iniciales menos simétricas, como la que constituyen un arreglo de columnas de alta razón de aspecto ordenadamente dispuestas sobre cierto sustrato (figura 5.5(a)). En las figuras

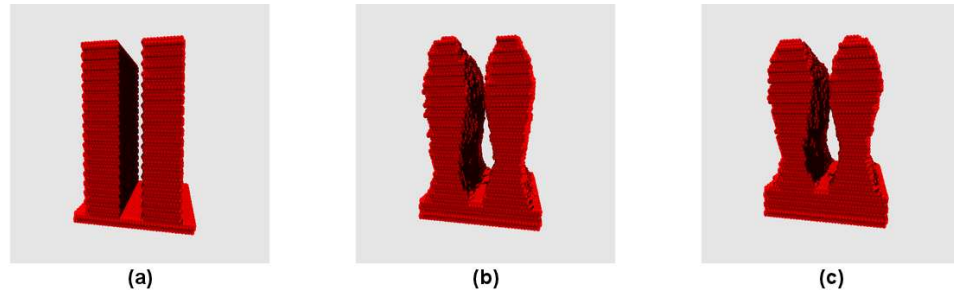
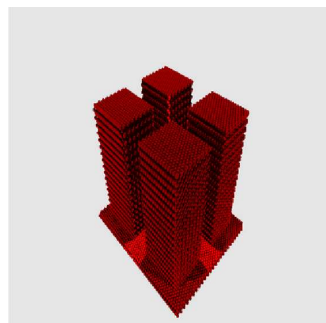
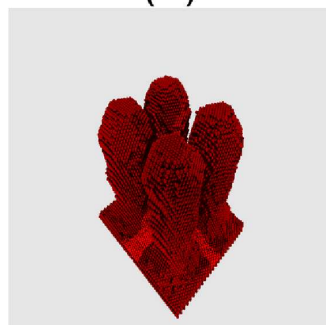


Figura 5.4: Simulación MCC 3D para la evolución de un patrón inicialmente rectangular y de alta razón de aspecto, empleando el modelo de energía de activación EARM.

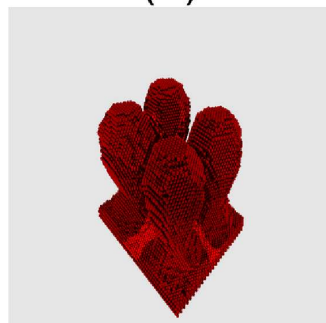
5.5(a),(b) y (c) puede observarse la forma adoptada por la superficie en distintos instantes durante su evolución, destacándose la formación de estructuras tipo “jarrón invertido”, que claramente representan regiones multivaluadas (esto es, tales superficies no pueden pensarse como el gráfico de una función $z = z(x, y)$). Puede observarse en 5.5(c) la formación de cuellos entre tales estructuras. De esta manera, dependiendo de las características geométricas específicas de la superficie inicial, tales como la distancia entre las columnas, sus alturas, etc., pueden obtenerse, por difusión superficial, intrincadas superficies que incluyan túneles, cuellos, etc. También pueden observarse en dicha figura la formación de facetas orientadas según planos cristalinos bien definidos, hecho naturalmente asociado a la anisotropía debida a la estructura cristalina del sistema. Evidentemente, este tipo de morfologías facetadas no se observaron en ningún caso con el modelo continuo, como era de esperar tratándose de un modelo isótropo. Por su parte, en la figura 5.6 consideramos un caso en el que las columnas están formando contactos entre dos superficies. Se puede observar como, gradualmente, tales columnas van adelgazando en su parte central, hasta que comienzan a quebrarse (figura 5.6 (d)), de tal modo que se pierde la conectividad y en el estado final obtenemos dos superficies inconexas. De esta manera, si pensamos a las columnas como contactos metálicos entre dos superficies, dependiendo de los parámetros geométricos del nanocontacto y de que la temperatura sea tal que genere suficiente movilidad superficial, tales contactos pueden romperse por difusión superficial y así el sistema volverse aislante.



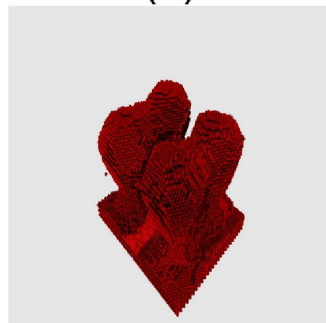
(a)



(b)

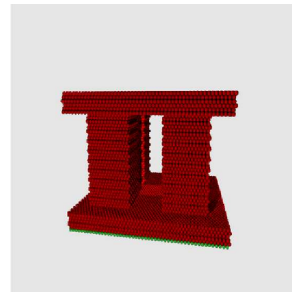


(c)

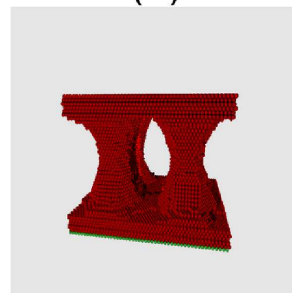


(d)

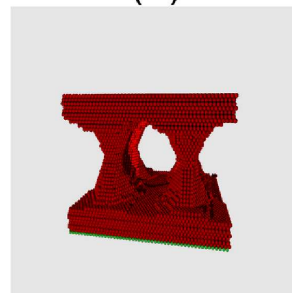
Figura 5.5: Simulación MCC 3D de un arreglo de columnas evolucionando en el tiempo bajo la acción del proceso de difusión superficial utilizando el modelo de energía de activación EARM.



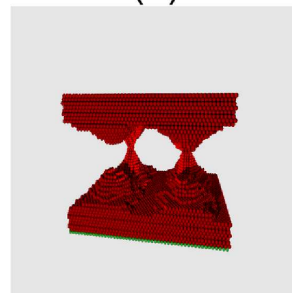
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.6: Las columnas en la estructura inicial hacen de “puentes” entre las superficies superior e inferior. Tales puentes se van estrechando en la parte central hasta finalmente romperse por efecto de la difusión superficial. El modelo de energía de activación empleando fue EARM.

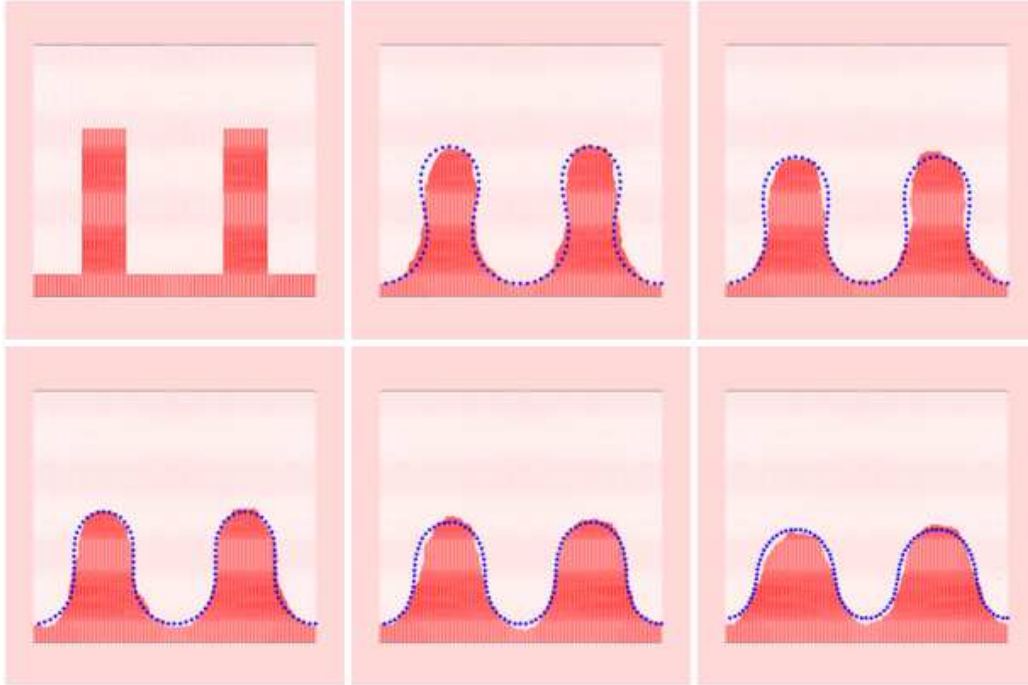


Figura 5.7: Ajuste de la morfología adoptada en sucesivos instantes por un patrón bidimensional (inicialmente rectangular y asimétrico) mediante curvas generadas por el seno de dos componentes (líneas de puntos). Modelo de energía de activación utilizado: EARM.

5.1.3. Comparación con las morfologías del tipo generadas por el seno

Hemos visto en los capítulos previos que, tanto en el caso de patrones simétricos como asimétricos, durante el proceso de evolución por difusión superficial, luego de un breve periodo de tiempo, sus interfaces pueden ser descritas en muy buena aproximación por curvas del tipo generadas por el seno de una y dos componentes respectivamente. En este marco, nos preguntamos si este comportamiento puede observarse en el caso de los sistemas bi- y tridimensionales simulados mediante el método de MCC. Para lo cual ajustamos, mediante un programa de superposición de imágenes, curvas del tipo generadas por el seno de dos componentes a los patrones obtenidos mediante las simulaciones, tanto en el caso 2D (figura 5.7), como en el 3D (figura 5.8). Si bien las fluctuaciones propias de la simulación (siempre presentes en un sistema de partículas a una temperatura no nula) producen diferencias evidentes, se puede notar que, desde un punto de vista cualitativo, las morfologías simuladas y las ajustadas son muy similares.

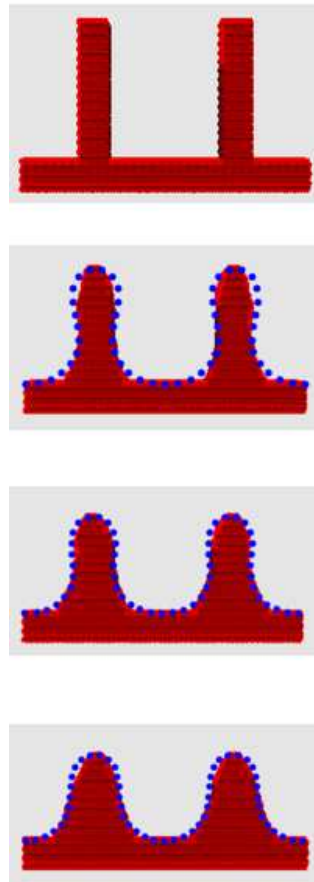


Figura 5.8: Ajuste de la morfología adoptada en sucesivos instantes por un patrón tridimensional (inicialmente rectangular y asimétrico) mediante curvas generadas por el seno de dos componentes (líneas de puntos). Modelo de energía de activación utilizado: EARM.

5.1.4. Aspectos cinéticos y existencia de clases morfológicas

Los resultados de la sección previa nos muestran que la morfología de los patrones evolucionando por difusión superficial mediante el método de MCC, tanto en sistemas 2D como en 3D, puede ser descripta de un modo aceptable por curvas generadas por el seno de dos componentes. No obstante, es natural preguntarse si, más allá de la similitud de los ajustes cualitativos de los perfiles con curvas del tipo generadas por el seno de dos componentes, la dinámica de los sistemas simulados por el método de MCC repite el comportamiento observado en el caso del modelado analítico. Para intentar responder esta cuestión, debemos considerar, desde un punto de vista cuantitativo, la evolución temporal de varios parámetros característicos de las interfaces.

Para el caso de las simulaciones en el continuo, una forma en la que caracterizamos los patrones rectangulares fue a través de la relación altura / ancho de las columnas (4.25). Como ya hemos mencionado, emplear esta relación en el caso de modelos discretos, introducirá una fuente de error generada por las fluctuaciones propias de las simulaciones de sistemas discretos a temperaturas no nulas. Tales fluctuaciones en general no son despreciables, sobre todo teniendo en cuenta que estamos simulando sistemas pequeños (en la escala del nanómetro), por lo que el error relativo asociado es de importante magnitud. Un claro ejemplo de esta dificultad puede ser visualizado en la figura 5.9, observando en cualquiera de los perfiles de dos columnas que, para un mismo instante de tiempo, las alturas de las columnas (que eran idénticas en el estado inicial), pueden diferir notablemente. Queda también en evidencia en la figura 5.9, que tanto la altura como el ancho de cada uno de los patrones va a diferir de manera significativa según el punto o la columna que elijamos para tomar dicha medición. Por ello, debemos buscar una forma alternativa de caracterización aplicable a todos los métodos utilizados. Mediante el programa implementado, calculamos el número de partículas sobre la superficie normalizado por el número de partículas sobre la interfaz en el estado de equilibrio (interfaz totalmente decaída) para cada una de las corridas, en función del tiempo. Esta cantidad puede ser calculada teniendo en cuenta el número de coordinación de cada partícula en el sistema (llamando número de coordinación de una partícula al número de primeros vecinos ocupados que posee), de la siguiente manera: se realiza un conteo de los primeros vecinos de cada átomo y, según ello, el programa decide si esta partícula pertenece al seno del material (si su número de coordinación es mayor que cierto umbral), o a la interfaz (si su número de coordinación es menor o igual que la coordinación umbral). La definición de un valor umbral trata de suavizar el

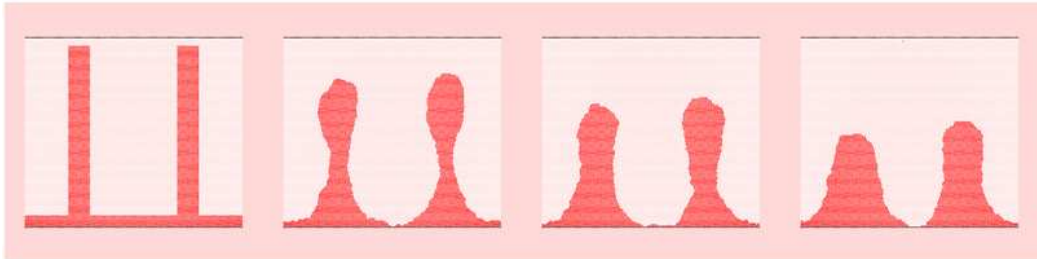


Figura 5.9: Evolución temporal de un sistema de partículas bajo la acción de difusión superficial simulados por el método de MCC 2D utilizando el modelo de energía de activación EARM.

error que puede traer aparejado el hecho de la existencia de vacancias o de superficies escalonadas, que usualmente pueden llevar a una sobreestimación del número de partículas sobre la interfaz. Aunque tal definición no elimina totalmente esta fuente de errores, hemos empleado valores del umbral de coordinación optimizados mediante la comparación con estructuras de área conocida. Luego de realizado el conteo sobre todos los átomos, se normaliza respecto del número de átomos que hay en un plano del sustrato (paralelo al plano xy) de modo que el número de partículas normalizado sea igual a 1 para una interfaz totalmente decaída.

En la figura 5.10 se grafica la evolución temporal del número de partículas normalizado para cinco patrones rectangulares iniciales distintos, en el caso bidimensional. Puede apreciarse, en la figura 5.10 a), la presencia de curvas con pendientes de decaimiento diferentes. Si realizamos un desplazamiento de las mismas respecto del eje temporal, tomando como referencia un tiempo característico, es decir, el punto en donde la curva se estabiliza (cuando la interfaz decae totalmente), puede observarse que las curvas presentadas en la figura 5.10 b) se agrupan en dos conjuntos de curvas, y que en cada uno de estos conjuntos, las curvas quedan prácticamente totalmente superpuestas. Queda manifiesto el desplazamiento temporal que ha sufrido cada curva, en la distancia entre los puntos iniciales (indicados en la figura 5.10 b) con círculos de colores) y el eje vertical.

Realizamos este mismo análisis para el caso de simulaciones tridimensionales, trasladando a cada una de las curvas en el eje temporal del mismo modo que describimos anteriormente. Observamos en la figura 5.11 que después de efectuadas tales traslaciones las curvas nuevamente quedan agrupadas en

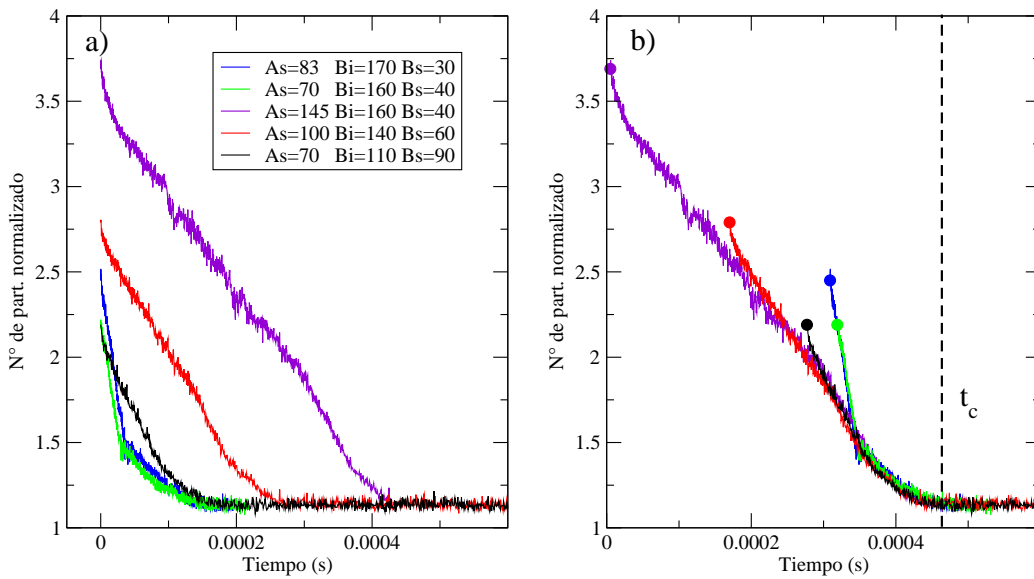


Figura 5.10: Número de partículas normalizado sobre la superficie para 5 corridas de MCC, realizadas con el modelo de energía de activación EARM, a temperatura de 300K. Mientras que en a) se muestran las dependencias originales (todas las simulaciones comienzan a tiempo cero, en b) las curvas han sido desplazadas en el eje temporal, de manera de lograr que coincidan los puntos en donde las curvas se estabilizan. Las cantidades de la leyendas están presentadas en cantidad de partículas, donde A_s representa la altura de la columna, B_s el ancho y B_i la separación entre columnas (puede verificarse en todos los casos $B_s + B_i = \lambda_x = 200$ que fue el número de partículas utilizado para la base del sustrato).

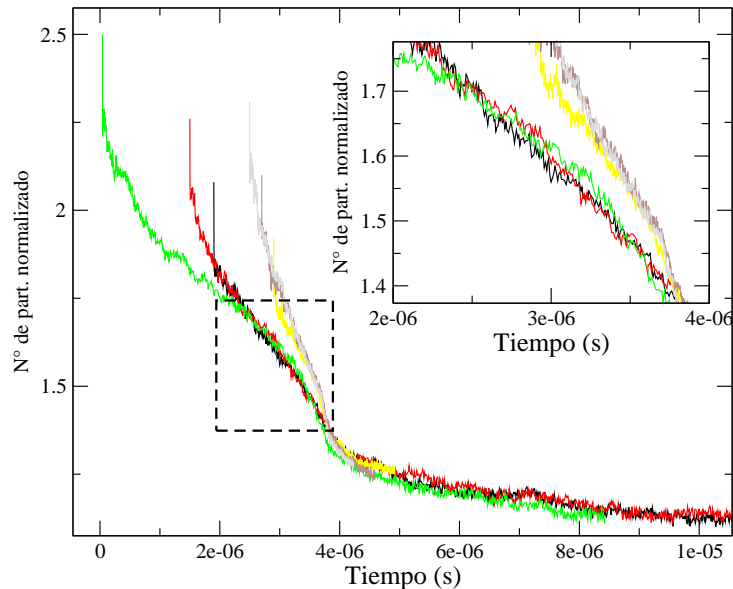


Figura 5.11: Número de partículas normalizado sobre la superficie para 6 simulaciones MCC 3D simuladas con el modelo de energía de activación EARM, a temperatura de 300K. Las curvas han sido desplazadas en el eje temporal a fin de lograr el colapso de todas ellas en el estadio decaído. El recuadro del margen superior derecho, corresponde a la zona delimitada por línea entrecortada. Pueden observarse allí, dos pendientes distintas bien definidas.

dos clases. El comportamiento encontrado para la evolución del número de partículas normalizado sobre la superficie, tanto en el caso 2D como en el 3D, es consistente con el correspondiente comportamiento descrito en el caso del modelo continuo. Esto nos da la pauta de que también en el caso de los sistemas simulados con el método de MCC, podríamos agrupar los patrones rectangulares en lo que hemos denominado clases morfológicas.

Para los patrones perteneciente a una misma clase se espera, por un lado, el colapso de curvas en la evolución de cantidades tales como el área normalizada (como el encontrado en las figuras 5.10 b) y 5.11) y, por otro lado, se espera que atraviesen (en distintos tiempos y una vez transcurrido cierto lapso transitorio) una sucesión de morfologías comunes. Este último comportamiento puede efectivamente observarse en la figura 5.12, donde graficamos los perfiles (en distintas etapas de su evolución) correspondientes a una de las clases encontradas en la figura 5.10 (curvas violeta, roja y negra en la figura 5.10). En la columna de la izquierda se observan las interfaces iniciales y, hacia la derecha, se muestran distintas etapas en la evolución temporal

de su morfología. De manera cualitativa, es posible visualizar en la figura 5.12, luego de un primer estadio de tiempo, las mismas morfologías, con bastante similitud, pueden ser identificadas en las diferentes simulaciones, por supuesto, correspondientes a distintos tiempos. Por ejemplo, específicamente la tercer figura de la primer fila (a) adopta forma similar a la segunda figura de la fila (b), mientras que la tercer figura de esta fila, se asemeja a la segunda figura de la fila (c) y también a la última figura de la fila (a). Los resultados presentados, ponen en evidencia que en las simulaciones de estos sistemas mediante el método de MMC, cuya esencia difiere sustancialmente del modelo continuo, también podemos observar la existencia de lo que denominamos clases morfológicas. Dicha afirmación surge de observar la similitud entre las figuras (a3) y (b2) enmarcadas en verde, y entre las figuras (b3) y (c2) enmarcadas en azul.

Otra forma de comparar el comportamiento encontrado para la evolución de patrones rectangulares mediante el método de MCC y con los resultados obtenidos por el modelo continuo, particularmente en lo que respecta al tema del agrupamiento en clases morfológicas, puede obtenerse si tomamos, por ejemplo, uno de los conjuntos de curvas que se solapan en la figura 5.11 y, calculamos la relación entre sus parámetros normalizados (T_n y H_n) como hicimos en el capítulo 4, para luego graficar tales puntos en la grilla que agrupa patrones de una misma clase (figura 4.25) que fue generada mediante el modelo continuo. Procediendo de esta manera se obtiene, como se muestra en la figura 5.13, un tramo de curva correspondiente a una de las clases identificada en las simulaciones MCC 3D (curva indicada en rojo en la figura 5.13). Si bien tal tramo no coincide exactamente con ninguna de las curvas de la grilla (lo cual es de esperarse, teniendo en cuenta que se trata de modelos de muy distinta naturaleza), el comportamiento del tramo de curva (aunque se trata solo de tres puntos), guarda cierta similitud con el comportamiento de las demás curvas. De este modo, aunque es necesario analizar un mayor número de simulaciones con el método MCC para poder obtener resultados más concluyentes, sí podemos decir que los resultados obtenidos aquí con el método MCC guardan cierto grado de consistencia con los resultados obtenidos con el modelo continuo.

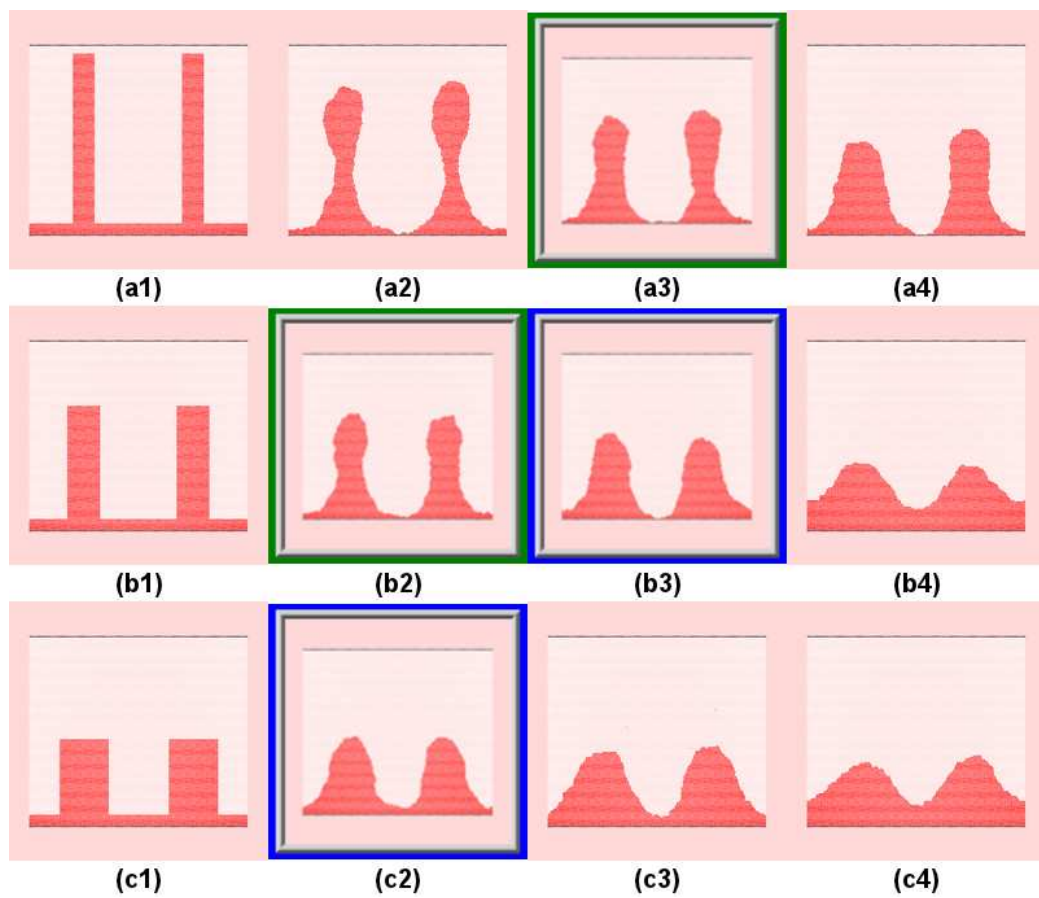


Figura 5.12: Evolución temporal de tres sistemas de partículas bajo la acción del proceso de difusión superficial simulados por el método de Monte Carlo Cinético en 2D, utilizando el modelo de energía de activación EARM. Puede observarse la similitud entre las figuras (a3) y (b2) enmarcadas en verde, y entre las figuras (b3) y (c2) enmarcadas en azul.

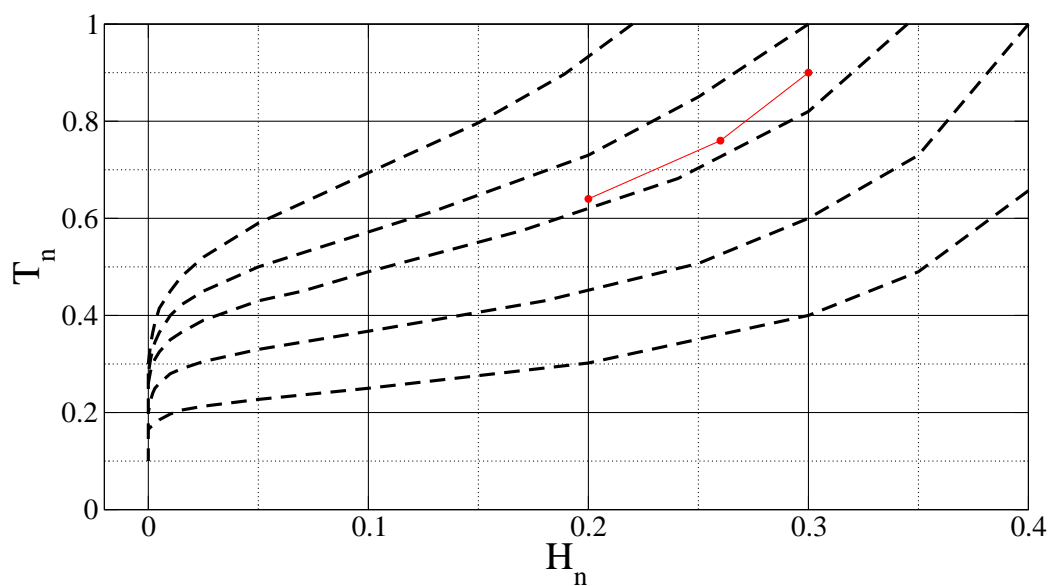


Figura 5.13: Con líneas negras entrecortadas, se indica la grilla de curvas cuyos parámetros pertenecen a una misma clase morfológica, según se obtuvo mediante el modelado en el continuo. En rojo, se indican los parámetros correspondientes a una de las clases encontradas con el método de MCC en 3D.

5.2. Simulaciones con Dinámica Molecular

Para realizar simulaciones de Dinámica Molecular utilizamos el programa de distribución libre XMD [122], el cual fue desarrollado por Jon Rifkin en la universidad de Connecticut. Este programa está escrito en el lenguaje de programación C, bajo licencia GNU ¹ y fue especialmente diseñado para realizar simulaciones con materiales metálicos y/o cerámicos. Este programa permite incluir potenciales de interacción provistos por el Método del Átomo Embebido [97, 98, 99] para describir las interacciones metal-metal, así como potenciales de Stillinger-Weber [123, 124] y Tersoff [125, 126] para describir las interacciones de algunos materiales semiconductores. Merced al hecho de ser un programa de código abierto y distribuido bajo la licencia GNU, es posible agregar distintas funcionalidades a XMD para los fines específicos de los sistemas investigados, mediante el desarrollo de otros programas que complementen a XMD o mediante la modificación del código fuente. Esto permitió por ejemplo, generar una mayor variedad de condiciones iniciales, extraer información adicional de las simulaciones, imponer restricciones especiales, etc.

Entre otras de las características de XMD, se encuentra la posibilidad de realizar procesamientos en paralelo utilizando hilos POSIX. Básicamente, los hilos POSIX (Interfaz de Sistemas Operativos Portátil) son una forma de incrementar el rendimiento de los procesos ya que permiten a una dada aplicación realizar varias tareas a la vez (aprovechando de esta manera la capacidad multihilo que permiten los procesadores actuales), lo cual aumenta la velocidad de cálculo, permitiendo de esta manera simular sistemas mas complejos.

Utilizando XMD, es posible realizar simulaciones a presión constante en aquellos casos en que resulta de interés analizar cambios de volumen del sistema en respuesta a estímulos externos. Esto se logra mediante el método de Andersen [127], o bien mediante un método desarrollado para XMD que esencialmente aplica un reescalo del volumen del sistema (*pressure clamp*) de forma tal de balancear la presión manteniéndola constante. Del mismo modo, también es posible mantener la temperatura constante (el programa permite mantener varios subsistemas a diferentes temperaturas) mediante un algoritmo basado en el reescalo de velocidades. Además, permite imponer vínculos mecánicos especiales a un conjunto de partículas, como por ejemplo forzar a un conjunto de átomos a mantenerse a una distancia fija, o unidos mediante una constante elástica k .

¹La licencia pública general de GNU (GNU GPL), que se utiliza ampliamente en el mundo del software, tiene como objetivo garantizar a sus usuarios la libertad de utilizar, compartir (copiar) y modificar el software: <http://www.gnu.org/licenses>.

Algunos de los comandos mas importantes de una simulación de DM utilizando XMD son:

- **BOX Lx Ly Lz:** Establece las dimensiones de la caja que contiene al sistema, en angstroms.
- **SURFACE off X Y on Z:** El comando SURFACE permite determinar las condiciones de contorno impuestas en cada dirección cartesiana. En este ejemplo, se trata de condiciones periódicas en x e y pero libres en la dirección z .
- **WRITE:** Es utilizado para escribir en los diferentes archivos los datos requeridos.
- **SELECT:** Sirve para seleccionar el conjunto de partículas al cual vamos a aplicar una acción.
- **FIX on:** Mantiene fijas las partículas seleccionadas por el comando SELECT.
- **MASS masa:** Asigna la masa de las partículas seleccionadas en unidades de masa atómicas.
- **ITEMP tempini:** Asigna velocidades aleatorias (con una distribución de Boltzmann) a todas las partículas, de modo que el sistema tenga la temperatura inicial requerida, indicada por tempini.
- **CLAMP temp:** Mantiene fija la temperatura en el valor indicado por temp.
- **DTIME dt:** Fija en dt el tamaño del paso temporal de la simulación, medido en segundos.

Para calcular la energía y las fuerzas que actúan sobre cada átomo, es necesario conocer la cantidad de vecinos que tiene cada uno, lo cual XMD lo realiza mediante un recuento que es almacenado en lo que denomina “lista de vecinos”, que se calcula al comienzo de cada simulación, teniendo en cuenta todos los pares de átomos que distan entre sí una cantidad inferior a los radios de corte definidos por el potencial más el 10 %. Esto asegura que la lista de vecinos va a ser válida hasta que los átomos se muevan lo suficiente como para que se justifique recalculer la lista de vecinos, es decir, cuando dos átomos se mueven más de un 10 %. Cabe destacar que XMD permite (mediante el comando N RANGE) que este valor (10 %) pueda ser modificado de manera arbitraria en caso que el sistema simulado lo amerite.

5.2.1. Parametrización y resultados de las simulaciones

Como hemos mencionado anteriormente, las simulaciones de DM fueron realizadas empleando potenciales provistos por el método del átomo embebido, parametrizados específicamente para el elemento oro.

En general, para conocer el aporte de cada átomo, tanto en términos de la densidad electrónica que corresponde al potencial de embebimiento como el correspondiente al potencial de a pares, se recurre a alguna de las numerosas bases de datos disponibles en Internet para tal fin ².

De la misma manera que en el caso de MCC, se realizaron simulaciones en el ensamble canónico (N,V,T), manteniendo un número de partículas fijo durante todo el proceso evolutivo, así como una temperatura constante en cada simulación. El sustrato está contenido en una caja rectangular de dimensiones (L_x, L_y, L_z) , el cual se dispone paralelamente al plano xy . El sistema tiene condiciones de contorno periódicas en las direcciones x , y y abiertas en la dirección z . En la parte inferior de tal sistema, se mantiene una región con forma de caja de base $L_x \times L_y$ dentro de la cual los átomos se mantienen fijos, simulando el seno del material. Tal región “congelada” evidentemente no es el objeto de nuestro estudio; lo que nos interesa estudiar es lo que sucede por encima de tal región, en particular en las proximidades de la superficie del metal simulado.

En la mayor parte de las simulaciones realizadas, la temperatura se mantuvo en el rango de 700 a 800 K. Esto se debió a que empleando temperaturas menores que 700 K la cinética es muy lenta y, aún con tiempos de cómputo superiores a un mes (aunque el tiempo simulado corresponde a unos pocos nanosegundos!), los sistemas evolucionan muy poco, estando prácticamente congelados; por su parte, el emplear temperaturas demasiado elevadas hacen que el sistema se torne inestable, desplomándose las estructuras como un fluido, con lo que ya no podemos hablar de un sistema que evoluciona bajo difusión superficial como proceso dominante.

²Algunas de las mas conocidas son:

<http://www.ctcms.nist.gov/potentials/>

<http://enpub.fulton.asu.edu/cms/potentials/main/main.htm>

<http://xmd.sourceforge.net/eam.html>

5.2.2. Aspectos morfológicos del decaimiento

Una de las primeras características que observamos al realizar simulaciones de DM con nanoestructuras de alta razón de aspecto es la fuerte dependencia de los resultados obtenidos con la orientación del retículo cristalino respecto del eje de la nanoestructura (llamando de tal manera a la dirección en la cual la estructura de alta razón de aspecto tiene mayor longitud). En efecto, en la figura 5.14 se grafica la evolución por DM de una nanoestructura con una misma morfología inicial (con forma de caja con una arista mucho mayor que las otras dos) pero con dos orientaciones diferentes de su retículo cristalino: en el primer caso, el eje de la nanoestructura es perpendicular a la familia de planos $\{100\}$ y, en el segundo caso el eje es perpendicular a la familia de planos $\{111\}$. Se observa que en el primer de los casos (figuras 5.14 a), b) y c)), el sistema decae rápidamente a una forma elipsoidal manteniendo para todo tiempo la convexidad de su interfaz. En cambio, en el segundo caso, correspondiente a una nanoestructura de alta razón de aspecto cuyo eje es perpendicular a una familia de planos de empaquetamiento compacto $\{111\}$ (figura 5.14 d), e) y f)), se observa que el sistema decae de manera mucho más lenta y estable y, lo que es de mayor importancia para nuestros fines, lo hace atravesando morfologías similares a las observadas hasta aquí en nuestro estudio, tanto en el caso continuo como en el modelado con el método MCC, es decir, con formación de cuellos, pérdida de la convexidad en sus primeros estadios, etc. De esta manera, dado que, a las temperaturas consideradas, las estructuras de alta razón de aspecto cuyos ejes no eran paralelos a la dirección $[111]$ mostraron una fuerte inestabilidad, de aquí en más nos limitaremos a discutir casos de estructuras con ejes paralelos a la dirección $[111]$.

Desde un punto de vista cualitativo, las simulaciones con DM partiendo de condiciones iniciales del tipo patrones rectangulares de alta razón de aspecto mostraron, resultados no solo consistentes con los que obtuvimos con los enfoques anteriormente considerados (modelado en el continuo y con el método de MCC), sino también con resultados experimentales. Por ejemplo, la generación de espacios huecos en el seno de muestras semiconductoras mediante tratamientos térmicos de alta temperatura, representa una técnica bien establecida e importante en la industria microelectrónica [27]. Como muestra la figura 5.15, simulando el proceso de difusión superficial con DM se pueden formar, a partir de patrones iniciales rectangulares, espacios huecos en el seno de los mismos, de modo análogo a lo que ocurre en los sistemas experimentales mencionados.

Retomemos los perfiles que han concentrado nuestro mayor interés, que son aquellos patrones rectangulares de alta razón de aspecto para los que

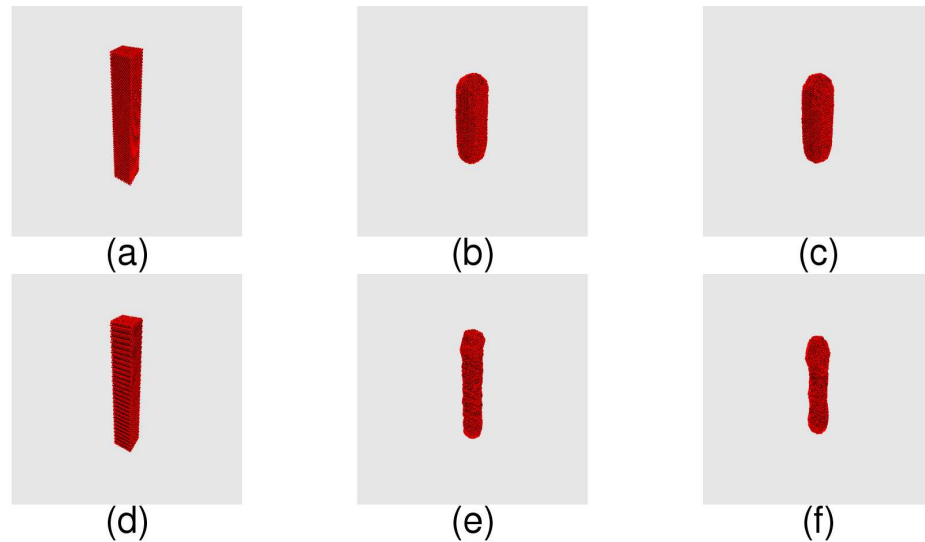


Figura 5.14: Variación en la estabilidad del sistema según las distintas orientaciones del retículo cristalino respecto del eje de la nanoestructura. En las figuras de la parte superior (a,b y c), el eje es paralelo a la dirección $[100]$, mientras que las figuras de abajo (d, e y f) el eje es paralelo a la dirección $[111]$. Ambas simulaciones fueron realizadas a temperatura de 800K.

precisamente no ocurre lo que acabamos de mostrar en la figura 5.15, es decir patrones cuyas paredes no están tan cercanas entre sí como para que se unan dejando huecos en el interior del material ³: como sucede en el caso de las simulaciones MCC, las simulaciones de DM en este tipo de sistemas responden cualitativamente al mismo comportamiento que en el caso de las simulaciones analíticas, como puede verse en la figura 5.16, en donde podemos observar el desarrollo espontáneo de regiones multivaluadas en la etapa intermedia del proceso.

Como en el caso del modelado mediante el método de MCC, nos preguntamos si la morfología de las interfaces generadas, una vez transcurrida la etapa transitoria, pueden ser descriptas, al menos aproximadamente, por medio de curvas generada por el seno de dos componentes. A tal efecto, hemos buscado numéricamente los parámetros de tal familia de curvas que producen mejor ajuste para cada una de las interfaces generadas con DM. Los resultados obtenidos al realizar este procedimiento se muestran en las figuras 5.17 y 5.18, donde puede observarse que el acuerdo entre los perfiles generados mediante MD y las curvas ajustadas es más que aceptable. Esto nos permite dar un

³Notar que la situación análoga a esta en el caso continuo llevaría a una interfaz que desarrolla autointersecciones.

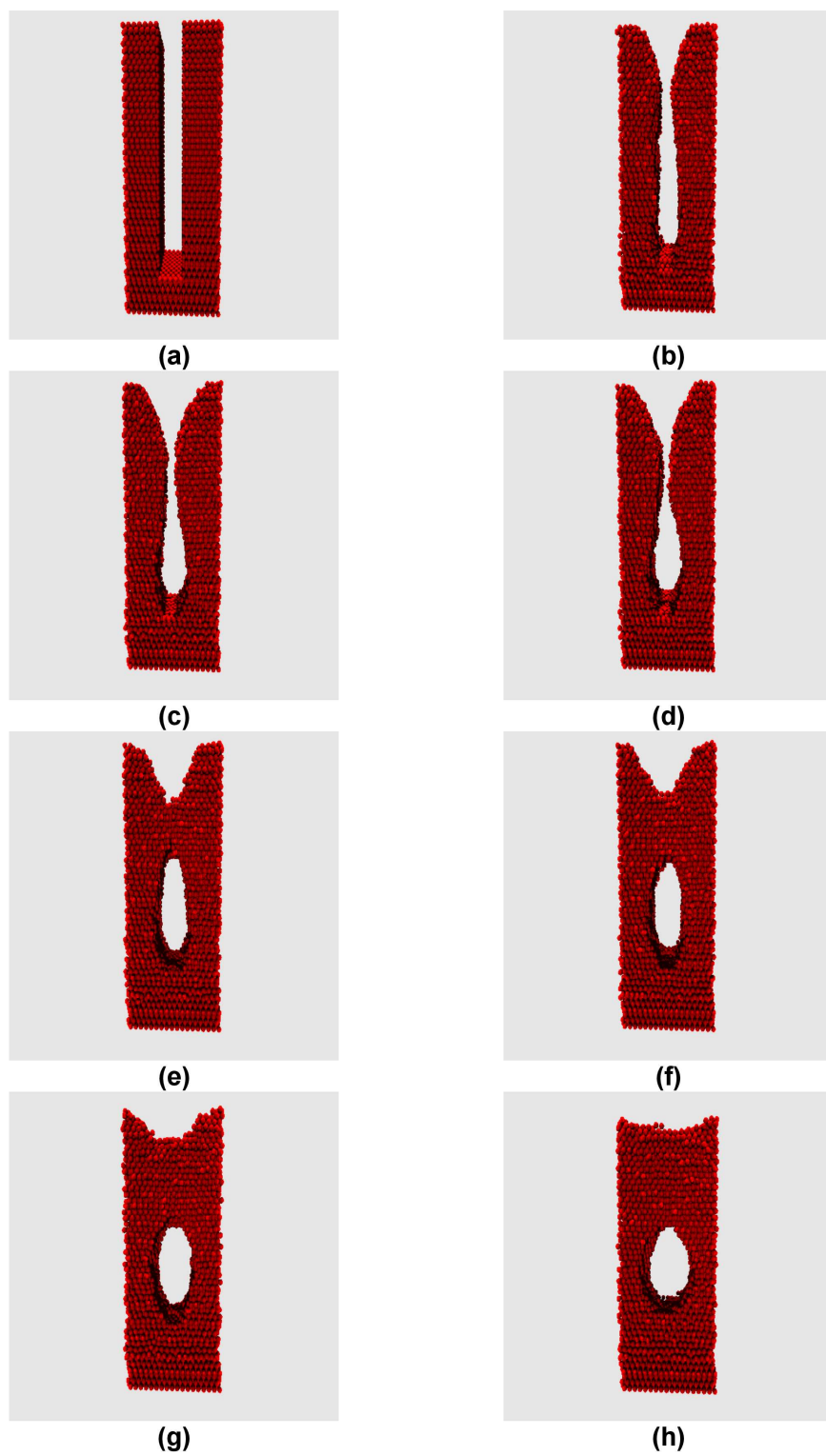


Figura 5.15: Simulación mediante dinámica molecular de la generación de cavidades en el seno de un material (temperatura de 800K).

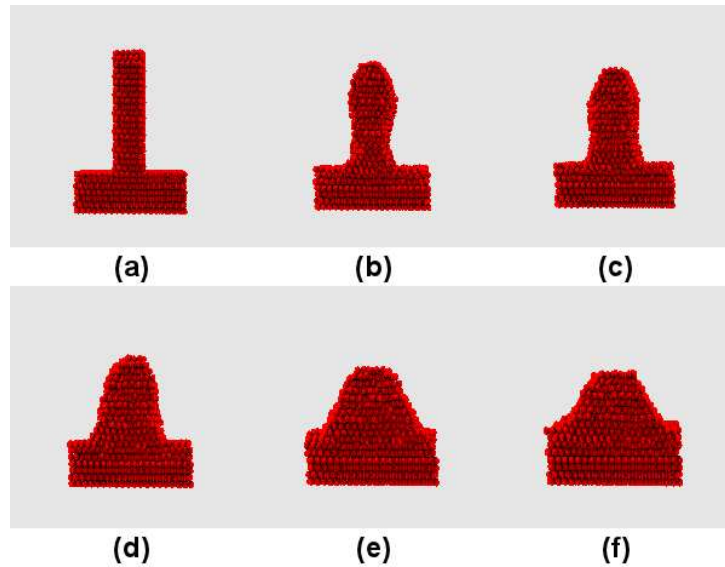


Figura 5.16: Evolución temporal de un patrón inicial de alta razón de aspecto (altura= 27 partículas, ancho= 5 partículas) simulado mediante DM a temperatura de 800K.

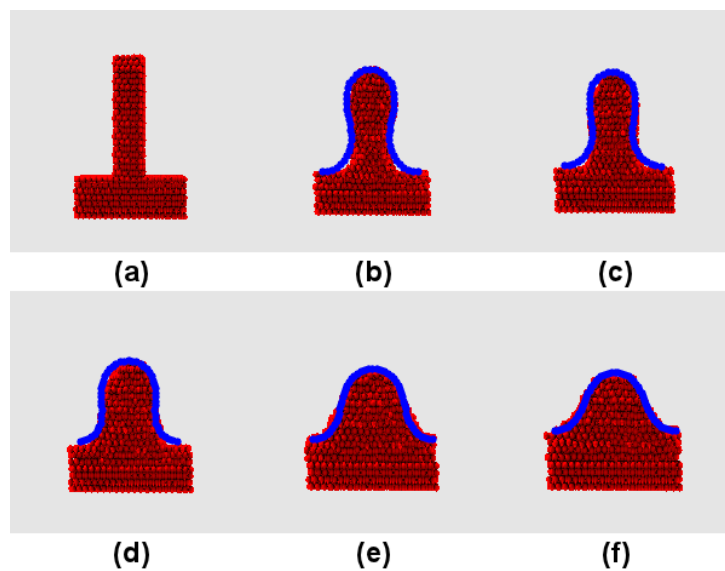


Figura 5.17: Ajuste mediante curvas generadas por el seno de dos componentes a los sucesivos estadios temporales del patrón inicialmente rectangular mostrado en la figura 5.16.

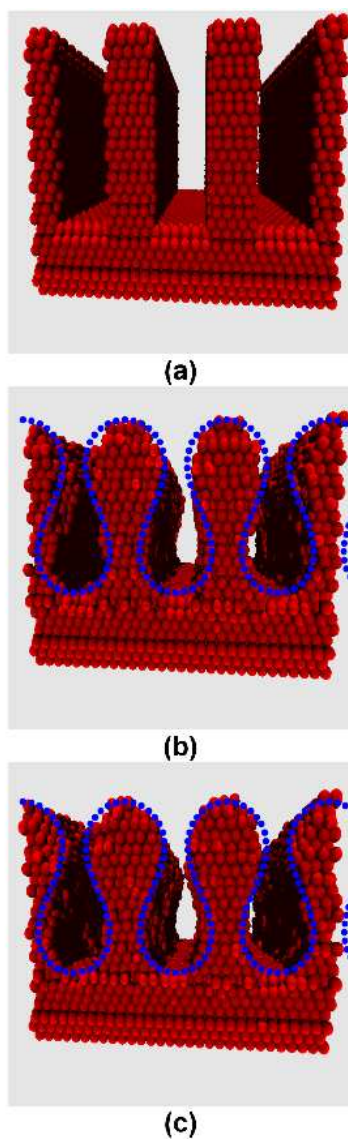


Figura 5.18: Patrón con mas de una onda, ajustado con curvas generadas por el seno de dos componentes para dos estadios tempranos de su evolución (temperatura de 700K).

paso mas hacia el análisis de los aspectos cinéticos de patrones rectangulares simulados mediante el método de dinámica molecular, lo cual es el tema de la siguiente sección.

5.2.3. Aspectos cinéticos del decaimiento y agrupamiento en clases morfológicas

Si bien hemos visto que los resultados anteriores, cualitativamente siguen en la dirección de los resultados encontrados tanto con el modelado continuo como con el método discreto de Monte Carlo, es necesario realizar una comparación cuantitativa de los resultados para lograr una comprensión más profunda de sus diferencias y similitudes.

Para poder obtener el número de átomos normalizado sobre la superficie en el caso de las simulaciones de DM, realizamos un programa en el lenguaje de programación C que, en esencia, es similar al considerado en el caso análogo con el método de MCC, aunque ligeramente más complejo debido a que las distancias entre primeros vecinos en DM no son fijas (se trata de simulaciones “off-lattice”). En efecto, el programa realizado toma en cuenta cual es la distancia media entre átomos primeros vecinos y el número de coordinación medio de los mismos. Luego realiza un conteo de los primeros vecinos de cada átomo y decide, si este pertenece o no a la interfaz, nuevamente usando el concepto de coordinación umbral del mismo modo que discutimos en el contexto de las simulaciones MCC. Tanto la distancia media entre átomos primeros vecinos como el número de coordinación medio pueden ser obtenidos a través del análisis de la función de distribución radial del sistema de partículas, la cual, en un caso típico a modo de ejemplo, se muestra en la figura 5.19. Allí se puede apreciar que las distancias entre primeros vecinos yacen en el intervalo $[0,25 - 0,35]nm$, y, haciendo la integración de la función de distribución radial para este intervalo, obtenemos un número de coordinación promedio ≈ 11 . Sabemos que para un átomo en el seno de una red cristalina del tipo FCC, el número de coordinación es 12 [128, 100] pero, evidentemente, los átomos superficiales van a tener un número de coordinación menor, por lo que podemos hacer uso de esta diferencia para definir cuando un átomo es considerado superficial. Por lo tanto, nuevamente basándonos en resultados de aplicar este método a estructuras de área conocida, tomamos como cota para definir un átomo superficial, una coordinación umbral igual a 10. El programa procede entonces, a tomar la lista de primeros vecinos (distancia menor a 3,5) y cuenta para cada átomo, la cantidad de vecinos que posee, en caso de ser esta menor a 10, este átomo es considerado como perteneciente a la superficie. Luego de realizado el conteo sobre todos los áto-

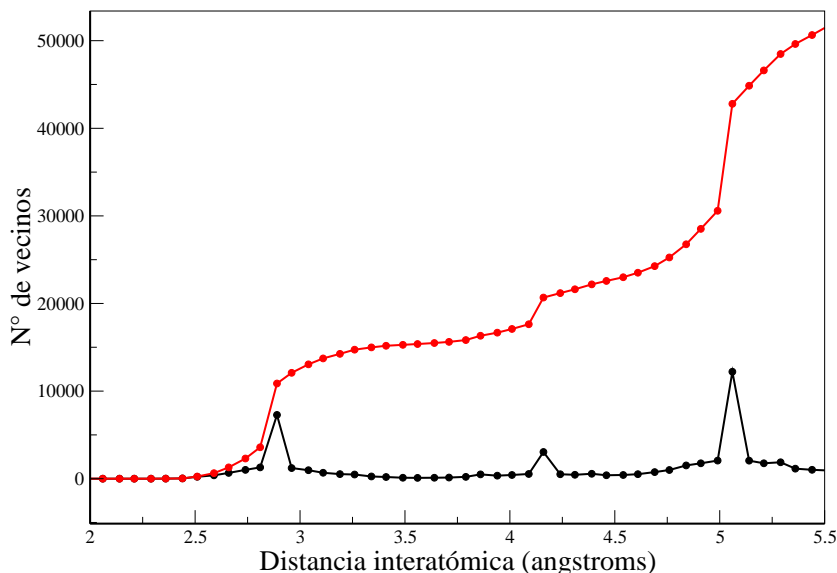


Figura 5.19: Función de distribución radial (curva en negro) y su suma acumulativa (curva en rojo).

mos, se normaliza respecto del número de átomos que hay en un plano del sustrato (paralelo al plano xy) de modo que el área normalizada sea 1 para una interfaz totalmente decaída, y con ello se calcula el número de átomos normalizado sobre la superficie.

Como mencionamos anteriormente, esta es una cantidad importante en nuestro análisis, pues nos permite comparar con los resultados obtenidos aplicando otras metodologías.

En la figura 5.20 se muestra la evolución temporal de esta cantidad para varios patrones que tienen en común el hecho de ser inicialmente rectangulares y de alta razón de aspecto pero que se diferencian en los valores iniciales de sus parámetros geométricos, es decir, en sus alturas, anchuras y separación de sus columnas. Es posible distinguir aquí, que existen curvas cuyo comportamiento (donde por comportamiento nos referimos a la manera en la que decae) es similar, y por lo tanto, podemos reordenar esta información tal como lo hicimos con los modelos continuo y MCC, es decir, mediante la aplicación de traslaciones a las curvas a lo largo del eje temporal. Al trasladar de esta manera las curvas, buscando solapar aquellas curvas que exhiben un comportamiento similar, se obtienen los resultados que se muestran en la figura 5.21. El hecho de que las curvas se puedan agrupar en clases de esta manera es consistente con nuestra definición de clases morfológicas.

Una vez obtenida evidencia acerca de la existencia de clases morfológicas

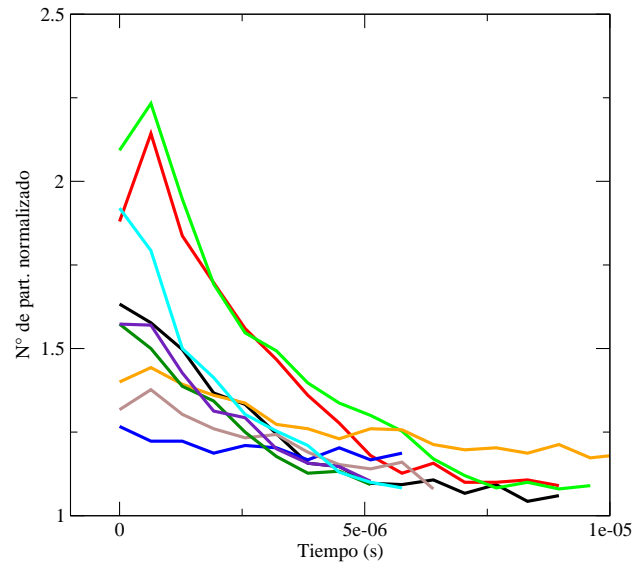


Figura 5.20: Número de átomos en la superficie normalizado para una variedad de patrones inicialmente rectangulares y de alta razón de aspecto pero con diferentes valores para las alturas, anchuras y separación de sus columnas (Datos extraídos de simulaciones de DM a temperatura de 800K).

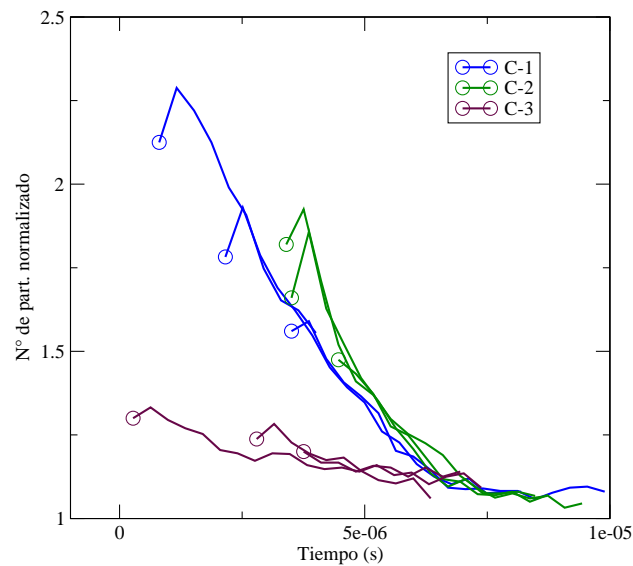


Figura 5.21: Mediante una traslación en el eje temporal de las curvas mostradas en la figura 5.20, se puede ver la evidencia de la existencia de distintas clases morfológicas para el decaimiento por difusión superficial de patrones rectangulares simulados con DM.

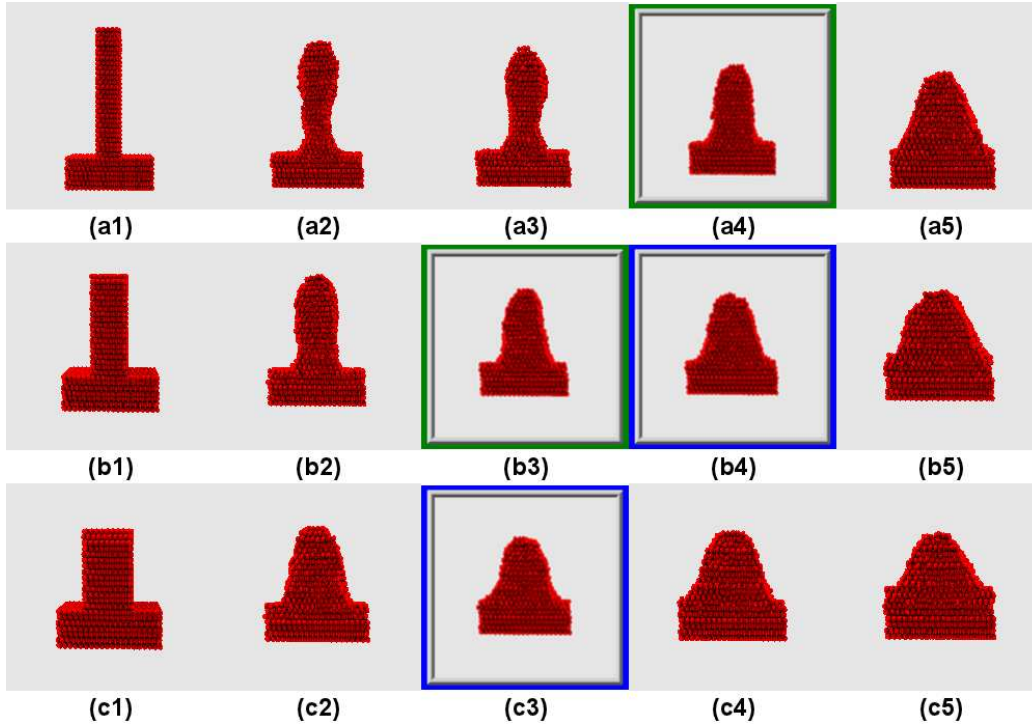


Figura 5.22: Análisis cualitativo de una clase morfológica en DM. Los tres patrones seleccionados pertenecen a la clase $C-1$ de la figura 5.21. Puede notarse la similitud entre la figura (a4) con respecto a la figura (b3) (figuras enmarcadas en verde), como también de la figura (b4) respecto a la figura (c3) (figuras enmarcadas en azul).

en este tipo de sistemas, el siguiente paso es intentar observar las consecuencias concretas de tal clasificación: la posibilidad de encontrar dos o más patrones rectangulares de alta razón de aspecto *inicialmente muy distintos* en lo que se refiere al resto de sus características (los valores de las alturas, anchuras y separación de sus columnas) pero que desarrollen durante su evolución, a partir de cierta etapa, una morfología común. Para precisar esta idea, grafiquemos a modo de ejemplo los perfiles correspondientes a una de las clases morfológicas de la figura 5.21. Los patrones iniciales correspondientes a la figura 5.22 tienen alturas de 27, 21 y 17 átomos, y anchos de 5, 7 y 9 átomos respectivamente y se corresponde a la clase $C-1$ de la figura 5.21 la cual se grafica en color azul. Puede observarse en la figura 5.22, que una vez transcurrido el periodo transitorio, las figuras correspondientes a las distintas simulaciones presentan (en instantes distintos) morfologías semejantes entre sí en gran medida. Tal es el caso de la figura (a4) con respecto a la figura (b3), o de la figura (b4) respecto a la figura (c3).

5.3. Conclusiones y resumen de los resultados principales

En el presente capítulo hemos presentado resultados que muestran la evolución temporal de la morfología de diversas estructuras bajo el proceso de difusión superficial en patrones de alta razón de aspecto, simuladas por los métodos discretos de Dinámica Molecular (en 3D) y de Monte Carlo Cinético (en 2D y 3D).

Las simulaciones mediante el método de MCC fueron realizadas empleando amplitudes de transición de acuerdo con la ecuación de Arrhenius, empleando dos modelos simplificados para la obtención de las energías de activación. En uno de ellos la energía de activación solo depende de la energía del estado inicial (EINI), mientras que el otro se basa en el empleo de potenciales armónicos (EARM). En el caso del método de MCC 3D, observamos que los resultados obtenidos para los modelos de energía de activación EINI y EARM, al igual que ocurre en el caso 2D que ya había sido estudiado en la literatura, son cualitativamente similares desde el punto de vista de sus propiedades morfológicas.

Mediante el método de MCC se simularon sistemas tridimensionales formados por arreglos de columnas de alta razón de aspecto. A partir del análisis de dichas simulaciones pudimos observar la rica gama de morfologías y otras características que exhiben estos sistemas, como ser la formación de cuellos, túneles, coalescencia y rompimiento de estructuras, pérdida de convexidad, etc.

Las simulaciones de Dinámica Molecular fueron realizadas utilizando potenciales del Método del Átomo Embebido para el elemento Au, con temperaturas entre 700 y 800 K. Se realizaron simulaciones sobre estructuras de alta razón de aspecto con una orientación tal de su estructura cristalina que los ejes de las estructuras fueran paralelos a la dirección [111], debido a que la elección de estructuras con diferentes orientaciones mostraron una fuerte inestabilidad. Con este tipo de configuración se pudieron reproducir resultados tanto de simulaciones con otras técnicas de este tipo de sistemas como resultados experimentales, como ser el desarrollo de estructuras con espacios huecos en el seno de los materiales, importantes en la industria microelectrónica.

En lo que concierne al decaimiento de nanoestructuras rectangulares de alta razón de aspecto, tanto en el caso de las simulaciones realizadas mediante el método de MCC como en las de DM se observaron aspectos morfológicos cualitativamente muy similares a los encontrados con el modelo continuo, como ser el desarrollo de regiones multivaluadas y la pérdida de la convexi-

dad. Desde una óptica más cuantitativa, en ambos casos pudimos observar que, luego de un breve periodo transitorio que depende de las características morfológicas de cada patrón, los perfiles de tales interfaces pueden ser ajustados, con muy buena aproximación, mediante curvas generadas por el seno de 2 componentes, en total acuerdo con las predicciones que surgieron del análisis del modelo continuo. La emergencia “natural” de este tipo de curvas en sistemas discretos refuerza la importancia de este tipo de curvas y nos incentiva a seguirlas estudiando.

Realizamos además, tanto con el método de MCC como en el caso de DM, un análisis sistemático del comportamiento de la evolución temporal del área normalizada de las interfaces y mostramos que, para distintas condiciones iniciales rectangulares de alta razón de aspecto, tales comportamientos se pueden agrupar en clases morfológicas, tal como ocurre en el caso del modelado continuo. A partir de la consideración de las morfologías obtenidas durante la evolución de varios patrones pertenecientes a una misma clase, pudimos verificar que, a partir de cierta etapa, estos desarrollan una morfología común, a pesar de ser inicialmente muy distintos. Aunque en el marco de este trabajo de Tesis se realizaron una gran cantidad de simulaciones referidas a este punto, estas solo cubrieron algunos miembros de un reducido número de clases. En este sentido, resulta necesario, en futuros trabajos sobre esta temática, realizar un número aún mayor de simulaciones de manera tal de abarcar más casos y hacer un barrido más exhaustivo del espacio de parámetros, para así complementar el estudio realizado aquí.

En resumen, a partir de los estudios comparativos realizados en el presente capítulo se encontró que, a pesar de las diferencias inherentes a la discretización, la cristalinidad, etc., los principales resultados obtenidos en el modelado con variables continuas pudieron también ser observados en las simulaciones tanto de Dinámica Molecular como en las del método de Monte Carlo Cinético, en una gran variedad de condiciones.

Capítulo 6

Sumario y conclusiones

En el presente trabajo de Tesis hemos realizado un estudio multienfoque acerca de las propiedades cinéticas y morfológicas de micro/nano-estructuras de alta razón de aspecto (es decir, con un tamaño considerablemente mayor a lo largo de una dimensión espacial que en las restantes) evolucionando por el proceso de difusión superficial. Tratándose de un proceso térmicamente activado, la difusión superficial desempeña un papel central en las aplicaciones de diversos tratamientos térmicos de alta temperatura. No obstante, en el caso de nanosistemas, la difusión superficial puede tener efectos apreciables aún a temperatura ambiente, por lo que este proceso también puede afectar la estabilidad de tales nanosistemas. En efecto, en sistemas submicrométricos y a temperaturas por debajo (y no muy cercanas) a la temperatura de fusión del material, el proceso de difusión superficial es el mecanismo de transporte de materia dominante, respecto de otros procesos que pueden contribuir, como ser los procesos de evaporación-condensación y de difusión en volumen. El hecho de que focalicemos nuestro estudio al caso de estructuras de alta razón de aspecto tiene una doble motivación: desde el punto de vista teórico, representan sistemas que desarrollan durante su evolución una rica variedad de morfologías y a los cuales no se les pueden aplicar los modelos lineales de difusión superficial; desde el punto de vista de las aplicaciones, las estructuras de alta razón de aspecto (principalmente de materiales semiconductores) tienen una creciente importancia en la industria microelectrónica, dado que combinan una gran área superficial con un reducido volumen, requisitos indispensables a medida que la tecnología avanza en el grado de miniaturización de los dispositivos. En particular, las transformaciones morfológicas inducidas por tratamientos térmicos están siendo actualmente empleadas como novedosas técnicas (por ejemplo, la generación de cavidades en el seno de un sustrato de silicio), útiles en diversas etapas de la fabricación de cierta clase de dispositivos. El estudio realizado en este trabajo de Tesis es multi-

enfoque en el sentido de que, para describir una misma clase de sistemas, se emplearon técnicas tanto de integración numérica e investigación analítica tratando al material como un medio continuo, así como métodos de simulación computacional del tipo Monte Carlo Cinético y Dinámica Molecular, los cuales tienen en cuenta intrínsecamente la estructura atómica del material. En este contexto, independientemente del estudio específico de los sistemas abordados, uno de los desafíos planteados al presente trabajo de Tesis, era lograr, al menos en cierta medida, complementar entre ellas estas metodologías tan diversas y poder realizar comparaciones sistemáticas a través de cantidades accesibles desde todas las metodologías, particularmente en aquellas situaciones para las cuales actualmente aún no contamos con resultados en sistemas experimentales reales, o bien tales resultados son insuficientes para estudios cuantitativos detallados.

En la primer etapa de este estudio, realizamos simulaciones computacionales en el caso de sistemas bidimensionales. Tales simulaciones consistieron esencialmente en la integración numérica de la ecuación de Mullins, que describe la evolución de interfaces por difusión superficial en materiales isótropos. El primer paso fue validar el algoritmo empleado (comparando los resultados respecto de la retracción de puntas agudas de interfaces tipo cuña con resultados analíticos publicados en la literatura), particularmente aplicado a la evolución de interfaces de alta razón de aspecto. Una vez validado el modelo numérico, se procedió a realizar un estudio cualitativo de las propiedades morfológicas del decaimiento de patrones periódicos de alta razón de aspecto. Uno de los rasgos más destacables de tal proceso de decaimiento es que las interfaces generan regiones multivaluadas durante su evolución, por lo que la descripción usual de la interfaz, interpretada como la gráfica de cierta función $y = y(x)$, deja de ser viable. En este marco, propusimos descripciones alternativas que permiten trabajar de manera natural con interfaces multivaluadas, como son las representaciones intrínsecas basadas en las ecuaciones de Cesaro y de Whewell (que definen la interfaz a través de la dependencia con el parámetro longitud de arco de la curvatura y del ángulo tangencial, respectivamente). En primera instancia, consideramos el caso de patrones que presentan simetría de inversión. Realizamos un análisis de Fourier de la curvatura como función del parámetro longitud de arco para la evolución temporal de estos patrones, lo cual nos condujo al resultado importante de que, una vez transcurrido un primer estadio transitorio, la curvatura resultaba ser una función sinusoidal del parámetro longitud de arco. Tales curvas se denominan curvas *generadas por el seno* (GS), que, notablemente, se habían empleado con anterioridad en la literatura en estudios hidrológicos, para describir las formas típicas de los meandros de ciertos ríos. Por otra parte, es importante resaltar que esta misma morfología se observa duran-

te el decaimiento obtenido al partir de una amplia variedad de condiciones iniciales, como ser patrones sinusoidales, triangulares, trapezoidales, etc.

Luego de esta caracterización morfológica, propusimos soluciones de la forma de curvas generadas por el seno con amplitud y longitud de arco en una onda dependientes del tiempo y encontramos expresiones analíticas para tales dependencias. Aunque estas expresiones no son soluciones exactas de la ecuación de Mullins, pudimos comprobar numéricamente que son excelentes aproximaciones a lo largo de todo el rango de valores de los parámetros considerados, que, por otro lado, es el rango en el que los parámetros generan curvas físicamente realistas, en el sentido que no presentan autointersecciones. De esta manera, pudimos predecir con gran precisión la morfología que adopta una curva que inicialmente es del tipo generada por el seno en cualquier instante de su evolución. También mostramos como se puede aplicar esta aproximación a una amplia clase de patrones de alta razón de aspecto que no sean del tipo GS, ya que, luego de un pequeño intervalo de tiempo transitorio que depende de la geometría inicial específica de cada patrón, la evolución cinética de éstos converge a la cinética de una curva GS, para la cual nuestra solución teórica representa una aproximación excelente. Comparamos estos resultados con aproximaciones previas basadas en una parametrización diferente, y resulta evidente que el marco que proveen las curvas GS es más robusto y presenta mucha mayor precisión en la predicción de la evolución temporal de cantidades tales como la amplitud o la longitud de las interfaces.

En una segunda etapa, generalizamos el tratamiento anterior para abarcar los casos de patrones sin simetría de inversión. Realizamos un primer estudio morfológico de patrones inicialmente rectangulares (que ciertamente son el tipo de patrones más relevantes en las aplicaciones) y, nuevamente, analizando el espectro de Fourier de su curvatura en función del tiempo, observamos que en este caso, los coeficientes que dominaban eran los dos primeros. Dicho comportamiento da cuenta de que, una vez transcurrida la etapa transitoria, la morfología de los patrones puede ser descrita, con buena aproximación, por una curva generada por el seno generalizada, esta vez conteniendo dos componentes armónicas. Por medio de simulaciones numéricas, mostramos como estas curvas ajustan de manera muy precisa a patrones de alta razón de aspecto y sin simetría de inversión que evolucionan en el tiempo bajo la acción del proceso de difusión superficial. Por otra parte, mediante la aplicación de propiedades generales de la ecuación de Mullins y realizando una serie de aproximaciones encontramos, de manera analítica, un sistema cerrado de ecuaciones aproximadas para describir la evolución temporal de los tres parámetros que caracterizan a las curvas generadas por el seno de dos componentes. Estudiamos sistemáticamente el comportamiento de las trayectorias

que describen las curvas en el espacio de parámetros, dejando en evidencia la existencia de casos en los que patrones rectangulares de alta razón de aspecto que presentan diferencias significativas en sus parámetros geométricos, tienen trayectorias que colapsan luego de un primer estadio temporal. Esto nos permitió clasificar a los patrones rectangulares según la trayectoria a la que se unían y agruparlos en lo que definimos como clases morfológicas, lo cual significa que todos los patrones que pertenezcan a una misma clase, por mas que inicialmente sean muy diferentes, luego de un breve lapso de tiempo van a adoptar formas muy similares (claro que a distintos instantes de tiempo). Existe un número infinito de clases morfológicas (cada una de ellas podría ser etiquetada por un parámetro continuo), y cada clase agrupa a su vez un número infinito de patrones rectangulares (lo cual puede entenderse fácilmente notando que los patrones rectangulares con un mismo período dependen de dos parámetros continuos: la altura y el ancho de sus columnas). Desde el punto de vista de las aplicaciones, esto significa que podemos generar un mismo patrón con forma de curva GS de dos componentes partiendo de diversos patrones rectangulares, con tal que ellos pertenezcan a la misma clase. En este sentido, agrupar los patrones rectangulares con alta razón de aspecto en clases relacionadas morfológicamente puede ser de utilidad en algunas aplicaciones de los tratamientos térmicos de altas temperaturas sobre este tipo de patrones, así como también pueden contribuir en el diseño y optimización de experimentos relacionados a este campo ya que provee información *a priori* sobre que tipo de morfologías pueden ser obtenidas y cuales no pueden ser obtenidas durante el proceso de decaimiento por difusión superficial de un dado patrón inicial.

Por otra parte, comparamos nuestros resultados referidos a los aspectos morfológicos de la evolución de estructuras de alta razón de aspecto por difusión superficial, ajustando curvas del tipo GS de dos componentes a interfaces experimentales obtenidas al someter estructuras de Silicio a tratamientos térmicos de alta temperatura, obteniéndose un grado de aproximación muy bueno.

No obstante, al no existir estudios de este tipo en la literatura (al menos hasta donde llega nuestro conocimiento), con una resolución temporal suficiente como para comparar de modo cuantitativamente detallado con los resultados obtenidos en lo que concierne a los aspectos cinéticos del decaimiento, y con el fin de comparar los resultados obtenidos en la aproximación de considerar la materia como medio continuo, realizamos simulaciones de esta clase de sistemas empleando dos métodos alternativos que incorporan de modo intrínseco la naturaleza discreta de la materia, como son la Dinámica Molecular y el método de Monte Carlo Cinético.

En el caso del método de Monte Carlo Cinético, realizamos simulaciones

en sistemas de dos y tres dimensiones con amplitudes de transición que satisfacen la ecuación de Arrhenius, empleando dos modelos simplificados para la obtención de las energías de activación asociadas a las posibles transiciones en el sistema. En uno de ellos, la energía de activación solo depende de la energía del estado inicial (EINI), mientras que el otro se basa en el empleo de potenciales armónicos (EARM). A partir de tales simulaciones, pudimos verificar que los resultados obtenidos en el caso 3D con los modelos de energía de activación EINI y EARM son cualitativamente similares desde el punto de vista de sus propiedades morfológicas, del mismo modo que ocurre en el caso 2D que ya había sido estudiado en la literatura. Mediante el método de Monte Carlo Cinético se simularon sistemas tridimensionales formados por arreglos de columnas de alta razón de aspecto, con lo que pudimos observar la rica gama de morfológicas que exhiben estos sistemas y que espontáneamente son generadas por la propia evolución, como ser la formación de cuellos, túneles, coalescencia y rompimiento de estructuras, pérdida de convexidad, etc.

Las simulaciones de Dinámica Molecular fueron realizadas utilizando potenciales del Método del Átomo Embebido para el elemento Au, con temperaturas entre 700 y 800 K. Se realizaron simulaciones sobre estructuras de alta razón de aspecto con una orientación tal de su estructura cristalina que los ejes de las estructuras fueran paralelos a la dirección [111], debido a que la elección de estructuras con diferentes orientaciones mostraron una fuerte inestabilidad. Con este tipo de configuración, pudimos reproducir resultados experimentales llevados a cabo por otros autores, como ser, el desarrollo de estructuras con espacios huecos en el seno de los materiales, importantes en la industria microelectrónica.

En lo que respecta al decaimiento por difusión superficial de nanoestructuras rectangulares de alta razón de aspecto, tanto en el caso de las simulaciones realizadas mediante el método de Monte Carlo Cinético como en las de Dinámica Molecular se observaron aspectos morfológicos cualitativamente muy similares a los encontrados con el modelo continuo, como ser el desarrollo de regiones multivaluadas y la pérdida de la convexidad. Desde un punto de vista más cuantitativo, logramos ajustar con buena aproximación (considerando la naturaleza discreta de ambos métodos) las interfaces para tiempos posteriores al transitorio inicial por curvas generadas por el seno de dos componentes, en total acuerdo con las predicciones que surgieron del análisis del modelo continuo.

Tanto mediante el método de Monte Carlo Cinético como con Dinámica Molecular, realizamos un análisis sistemático del comportamiento de la evolución temporal del área normalizada de las interfaces y mostramos que, para distintas condiciones iniciales rectangulares de alta razón de aspecto, tales comportamientos se pueden agrupar en clases morfológicas, del mismo modo

que fue observado en el caso del modelado continuo. A partir de la consideración de las morfologías obtenidas durante la evolución de varios patrones pertenecientes a una misma clase, pudimos verificar que, a partir de cierta etapa, estos desarrollan una morfología común, a pesar de ser inicialmente muy distintos. Aunque en el marco de este trabajo de Tesis se realizaron una gran cantidad de simulaciones referidas a este punto, estas solo cubrieron algunos miembros de un reducido número de clases. En este sentido, resulta necesario, en futuros trabajos sobre esta temática, realizar un número aún mayor de simulaciones de manera tal de abarcar más casos y hacer un barrido más exhaustivo del espacio de parámetros, para así complementar el estudio realizado aquí.

El hecho de haber obtenido una descripción matemática precisa (tanto para interfaces con y sin simetría de inversión) de la evolución morfológica de micro/nanoestructuras de alta razón de aspecto, puede resultar relevante pensando en las posibles aplicaciones de este tipo de sistemas a la nanociencia y a la nanotecnología. En efecto, esta descripción podría ser utilizada para predecir distintas características de una variedad de dispositivos que utilizan este tipo de estructuras y que, en alguna instancia de su fabricación, son sometidos a tratamientos térmicos o a condiciones de temperatura tales que el proceso de difusión superficial adquiere un papel dominante, ya sea para transformar la morfología de las estructuras como para producir materiales con nuevas formas y, por lo tanto, nuevas propiedades. Por otra parte, en el presente trabajo de Tesis empleamos diversas técnicas para simular un mismo tipo de sistema, incluyendo tanto modelos que tratan a la materia como un medio continuo, como modelos discretos en su esencia, como es el caso de la Dinámica Molecular y el método de Monte Carlo Cinético. El hecho de haber podido comparar los resultados de uno y otro tipo de modelado, analizar sus diferencias y similitudes, así como reproducir en todos ellos los rasgos más salientes de los aspectos cinéticos y morfológicos de la evolución, representa en sí mismo un aspecto destacable. En este marco, creemos que los resultados del presente trabajo de Tesis pueden resultar relevantes tanto desde el punto de vista teórico, sirviendo de puntapié inicial a futuros desarrollos en el modelado de este tipo de sistemas, como desde el punto de vista experimental, utilizando estos resultados como una ayuda en el diseño y la caracterización de micro/nano-estructuras que en alguna instancia de su fabricación son sometidas a transformaciones morfológicas debidas al proceso de difusión superficial.

Bibliografía

- [1] G. L. Timp, *Nanotechnology*. New York: Springer-Verlag, 1999.
- [2] M. Mariscal, O. Oviedo, and E. Leiva, “On the selective decoration of facets in metallic nanoparticles,” *Journal of Materials Research*, vol. 27, no. 14, pp. 1777–1786, 2012.
- [3] M. Chen and D. W. Goodman, “Catalytically active gold on ordered titania supports,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 37, pp. 1860–1870, 2008.
- [4] M. Abdelsalam, P. N. Bartlett, J. J. Baumberg, S. Cintra, T. Kelf, and A. Russell, “Electrochemical sers at a structured gold surface,” *Electrochemistry Communications*, vol. 7, no. 7, pp. 740–744, 2005.
- [5] B. Hvolbæk, T. V. W. Janssens, B. S. Clausen, H. Falsig, C. H. Christensen, and J. K. Nørskov, “Catalytic activity of Au nanoparticles,” *Nano Today*, vol. 2, no. 4, pp. 14–18, 2007.
- [6] P. Fortina, L. J. Kricka, S. Surrey, and P. Grodzinski, “Nanobiotechnology: the promise and reality of new approaches to molecular recognition,” *Trends in Biotechnology*, vol. 23, no. 4, pp. 168 – 173, 2005.
- [7] A. N. Shipway, E. Katz, and I. Willner, “Nanoparticle arrays on surfaces for electronic, optical, and sensor applications,” *ChemPhysChem*, vol. 1, no. 1, pp. 18–52, 2000.
- [8] R. G. Bushko, *Future of Health Technology*. Amsterdam, The Netherlands: IOS Press, 2002.
- [9] P. K. Jain, X. Huang, I. H. El-Sayed, and M. A. El-Sayed, “Noble metals on the nanoscale: Optical and photothermal properties and some applications in imaging, sensing, biology, and medicine,” *Accounts of Chemical Research*, vol. 41, no. 12, pp. 1578–1586, 2008.

- [10] O. Azzaroni, M. Fonticelli, G. Benítez, P. Schilardi, R. Gago, I. Caretti, L. Vázquez, and R. Salvarezza, “Direct nanopatterning of metal surfaces using self-assembled molecular films,” *Advanced Materials*, vol. 16, no. 5, pp. 405–409, 2004.
- [11] E. Cortes, N. G. Tognalli, A. Fainstein, M. E. Vela, and R. C. Salvarezza, “Ag-modified au nanocavity sers substrates,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, pp. 7469–7475, 2009.
- [12] M. Aryal, K. Trivedi, and W. W. Hu, “Nano-confinement induced chain alignment in ordered p3ht nanostructures defined by nanoimprint lithography,” *ACS nano*, vol. 3, no. 10, pp. 3085–3090, 2009.
- [13] X. Zhang, E. M. Hicks, J. Zhao, G. C. Schatz, and R. P. Van Duyne, “Electrochemical tuning of silver nanoparticles fabricated by nanosphere lithography,” *Nano Letters*, vol. 5, no. 7, pp. 1503–1507, 2005.
- [14] M. Kolb, R. Ullmann, and T. Will, “Nanofabrication of small cooper clusters on gold(111) electrodes by a scanning tunneling microscope,” *Science*, vol. 275, p. 1097, 1997.
- [15] N. Luque, M. D. Pópolo, and E. Leiva, “Monte carlo simulation of cluster growth in surface defects induced by the tip of a scanning tunnelling microscope,” *Surface Science*, vol. 571, no. 1-3, pp. L319–L324, 2004.
- [16] M. F. Castez, M. H. Fonticelli, O. Azzaroni, R. C. Salvarezza, and H. G. Solari, “Pattern preserving deposition: Experimental results and modeling,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, p. 123104, 2005.
- [17] G. Andreasen, P. L. Schilardi, O. Azzaroni, and R. C. Salvarezza, “Thermal annealing of patterned metal surfaces,” *Langmuir*, vol. 18, p. 10430, 2002.
- [18] W. W. Mullins, “Theory of thermal grooving,” *J. Appl. Phys.*, vol. 28, p. 333, 1957.
- [19] W. W. Mullins, “Flattening of a nearly planar solid surface due to capillarity,” *J. Appl. Phys.*, vol. 30, p. 77, 1959.
- [20] C. Herring in *Physics of Powder Metallurgy* (W. E. Kingston, ed.), New York: McGraw-Hill Book Company, Inc, 1951.
- [21] S. Tanaka, C. C. Umbach, and J. M. Blakely, “Fabrication of bi-periodic sinusoidal structures on silicon,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 68, pp. 1966–1969, Apr 1996.

- [22] A. L. Barabasi and H. E. Stanley, *Fractal concepts in surface growth*. Cambridge: Cambridge University Press, 1995.
- [23] J. Lapujoulade, “The roughening of metal surfaces,” *Surf.Sci.Rep.*, vol. 20, p. 191, 1994.
- [24] M.-C. M. Lee, W.-C. Chiu, T.-M. Yang, and C.-H. Chen, “Monolithically integrated low-loss silicon photonic wires and three-dimensional tapered couplers fabricated by self-profile transformation,” *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 19, p. 191114, 2007.
- [25] K. Sudoh, H. Iwasaki, R. Hiruta, H. Kuribayashi, and R. Shimizu, “Void shape evolution and formation of silicon-on-nothing structures during hydrogen annealing of hole arrays on si(001),” *Journal of Applied Physics*, vol. 105, no. 8, p. 083536, 2009.
- [26] M. Bopp, P. Coronel, J. Bustos, C. Pribat, P. Dainesi, T. Skotnicki, and A. Ionescu, “Silicon nanostructuring for 3d bulk silicon versatile devices,” *Microelectronic Engineering*, vol. 86, no. 4-6, pp. 885 – 888, 2009.
- [27] I. Mizushima, T. Sato, S. Taniguchi, and Y. Tsunashima, “Empty-space-in-silicon technique for fabricating a silicon-on-nothing structure,” *Applied Physics Letters*, vol. 77, no. 20, pp. 3290–3292, 2000.
- [28] R. Hiruta, H. Kuribayashi, S. Shimizu, K. Sudoh, and H. Iwasaki, “Evolution of surface morphology of si-trench sidewalls during hydrogen annealing,” *Applied Surface Science*, vol. 237, no. 1-4, pp. 63 – 67, 2004.
- [29] M.-C. Lee and M. Wu, “Thermal annealing in hydrogen for 3-d profile transformation on silicon-on-insulator and sidewall roughness reduction,” *Microelectromechanical Systems, Journal of*, vol. 15, pp. 338 – 343, april 2006.
- [30] G. Bracco and D. Cavanna, “Decay of nanoripples on au(111) studied by he atom scattering,” *Phys. Rev. B*, vol. 76, p. 033411, Jul 2007.
- [31] M. E. T. Molaes, A. G. Balogh, T. W. Cornelius, R. Neumann, and C. Trautmann, “Fragmentation of nanowires driven by rayleigh instability,” *Applied Physics Letters*, vol. 85, no. 22, pp. 5337–5339, 2004.
- [32] Y. Sun, B. Mayers, T. Herricks, and Y. Xia, “Polyol synthesis of uniform silver nanowires: A plausible growth mechanism and the supporting evidence,” *Nano Letters*, vol. 3, no. 7, p. 955, 2003.

- [33] S. Karim, M. E. Toimil-Molares, A. G. Balogh, W. Ensinger, T. W. Cornelius, E. U. Khan, and R. Neumann, “Morphological evolution of au nanowires controlled by rayleigh instability,” *Nanotechnology*, vol. 17, pp. 5954–5959, 2006.
- [34] J. Nakamura, K. Sudoh, and H. Iwasaki, “Evolution of one-dimensional gratings with high aspect ratios on si(001) surfaces by high-temperature annealing,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 46, no. 11, pp. 7194–7197, 2007.
- [35] K. Sudoh, H. Iwasaki, H. Kuribayashi, R. Hiruta, and R. Shimizu, “Numerical study on shape transformation of silicon trenches by high-temperature hydrogen annealing,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 43, no. 9A, pp. 5937–5941, 2004.
- [36] M. F. Castez, R. C. Salvarezza, and H. G. Solari, “Modeling growth from the vapor and thermal annealing on micro- and nanopatterned substrates,” *Phys. Rev. E*, vol. 73, pp. 011607–1–011607–12, 2006.
- [37] M. F. Castez and E. V. Albano, “Modeling the decay of nanopatterns: A comparative study between a continuum description and a discrete monte carlo approach,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 12, pp. 4606–4613, 2007.
- [38] M. F. Castez and E. V. Albano, “Kinetic monte carlo study on the decay of two-dimensional nanostructures: Influence of the activation energy of diffusion on kinetic and morphological properties,” *Phys. Rev. E*, vol. 78, p. 031601, 2008.
- [39] M. F. Castez and R. C. Salvarezza, “Modeling thermal decay of high-aspect-ratio nanostructures,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, p. 053103, 2009.
- [40] D. E. Wolf and J. Villain, “Growth with surface diffusion,” *Europhys. Lett.*, vol. 13, pp. 389–394, 1990.
- [41] S. D. Sarma and P. Tamborenea, “A new universality class for kinetic growth: one-dimensional molecular beam epitaxy,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 66, p. 325, 1991.
- [42] S. Clarke and D. Vvedensky, “Origin of reflection high-energy electron-diffraction intensity oscillations during molecular-beam epitaxy: A computational modeling approach,” *Physical Review Letter*, vol. 58, pp. 2235–2238, 1987.

-
- [43] P. Tamborenea and S. D. Sarma, “Surface-diffusion-driven kinetic growth on one dimensional substrates,” *Phys. Rev. E*, vol. 48, pp. 2575–2594, 1993.
- [44] M. W. P. Smilauer and D. Vvedensky, “Reentrant layer-by-layer growth: A numerical study,” *Physical Review B*, vol. 47, pp. 4119–4122, 1993.
- [45] R. A. Johnson, “Analytic nearest-neighbor model for fcc metals,” *Phys. Rev. B*, vol. 37, p. 3924, 1988.
- [46] M. P. J. Krug and M. Siegert, “Surface diffusion currents and the universality classes of growth,” *Physical Review Letter*, vol. 70, pp. 3271–3274, 1993.
- [47] M. Siegert and M. Plischke, “Instability in surface growth with diffusion,” *Phys. Rev. Lett*, vol. 68, pp. 2035–2038, 1992.
- [48] S. Paik and S. D. Sarma, “Numerical simulation of surface diffusion on a rigid substrate,” *Chemical Physics Letters*, vol. 135, no. 1–2, pp. 128 – 132, 1987.
- [49] R. Cantrell and P. Clancy, “A computational study of surface diffusion of c60 on pentacene,” *Surface Science*, vol. 602, no. 22, pp. 3499 – 3505, 2008.
- [50] F. Baletto, C. Mottet, and R. Ferrando, “Molecular dynamics simulations of surface diffusion and growth on silver and gold clusters,” *Surface Science*, vol. 446, no. 1–2, pp. 31 – 45, 2000.
- [51] G. Thomas, *Cálculo: varias variables*. Cálculo, Pearson Educación, 2006.
- [52] J. R. Pastor, P. P. Calleja, and C. A. Trejo, *Análisis Matemático, Octava Edición*. Buenos Aires: Editorial Kapelusz S. A., 1969.
- [53] C. Poole and F. Owens, *Introducción a la Nanotecnología*. Editorial Reverté, 2007.
- [54] M. F. Castez, “Generalized fourier analysis for nanopatterns with overhangs,” *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 89, no. 2, p. 28001, 2010.
- [55] M. F. Castez, “Surface-diffusion-driven decay of patterns: beyond the small slopes approximation,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 22, no. 34, p. 345007, 2010.

- [56] M. F. Castez, P. C. dos Santos Claro, P. L. Schilardi, G. Andreassen, and R. C. Salvarezza, “Surface relaxation of high-aspect-ratio nanostructures: Theory and experiments,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 114 (10), pp. 4603–4610, 2010.
- [57] W. J. K. y Larry L. Smarr, *Supercomputing and the Transformation of Science*. New York: Scientific American Library, 1993.
- [58] “New dimensions in simulation,” *Special issue, Physics World*, vol. 9, pp. 29–48, 1996.
- [59] G. Moore, “Cramming more components onto integrated circuits,” *Electronics.*, vol. 38, no. 8, 1965.
- [60] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller, “Equation of state calculations by fast computing machines,” *J. Chem. Phys.*, vol. 21, p. 1087, 1953.
- [61] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*. Oxford science publications, Oxford University Press, USA, 1989.
- [62] G. Ciccotti, D. Frenkel, and I. R. Mcdonald, eds., *Simulation of Liquids and Solids: Molecular Dynamics and Monte Carlo Methods in Statistical Mechanics*. North-Holland, Amsterdam, 1987.
- [63] K. Binder, *Monte Carlo methods in statistical physics / with contributions by K. Binder ... [et al.] ; edited by K. Binder*. Springer-Verlag, Berlin ; New York :, 1979.
- [64] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery, *Numerical recipes in C (2nd ed.): the art of scientific computing*, ch. 4, p. 129. New York, NY, USA: Cambridge University Press, 1992.
- [65] U. F. Mayer, “Numerical solutions for the surface diffusion flow in three space dimensions,” *Computational and Applied Mathematics*, vol. 20, pp. 361–379, 2001.
- [66] L. Leithold, *The calculus with analytic geometry*. Harper & Row, 1986.
- [67] D. W. Heermann, *Computer Simulation Methods*. Heidelberg: Springer-Verlag, 1989.
- [68] N. Combe, P. Jensen, and A. Pimpinelli, “Changing shapes in the nanoworld,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, p. 110, 2000.

- [69] Y. G. Yang, R. A. Johnson, and H. N. G. Wadley, "A monte carlo simulation of the physical vapor deposition of nickel," *Acta mater.*, vol. 45, pp. 1455–1468, 1997.
- [70] H. C. Kang and W. H. Weinberg, "Dynamic monte carlo with a proper energy barrier: Surface diffusion and two-dimensional domain ordering," *J. Chem. Phys.*, vol. 90, p. 2824, 1989.
- [71] H. C. Kang and W. H. Weinberg, "Kinetics of precursor-mediated ordering of two-dimensional domains," *Phys. Rev. B*, vol. 38, pp. 11543–11546, Dec 1988.
- [72] B. J. Alder and T. E. Wainwright, "Studies in molecular dynamics. i. general method," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 31, no. 2, pp. 459–466, 1959.
- [73] R. Malshe, M. D. Ediger, L. Yu, and J. J. de Pablo, "Evolution of glassy gratings with variable aspect ratios under surface diffusion," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 134, no. 19, p. 194704, 2011.
- [74] C.-Y. Chung and Y.-C. Chung, "Molecular dynamics simulation of nano-scale fe–al thin film growth," *Material Letters*, vol. 60, pp. 1063–1067, 2006.
- [75] H. Huang, G. H. Gilmer, and T. D. de la Rubia, "An atomistic simulator for thin film deposition in three dimensions," *Journal of Applied Physics*, vol. 84, no. 7, pp. 3636–3649, 1998.
- [76] B. J. Alder and T. E. Wainwright, "Phase transition of a hard sphere system," *Journal of Chemical Physics*, vol. 27, p. 1208, 1957.
- [77] T. Wainwright, B. Alder, L. L. Laboratory, and B. R. L. University of California, *Molecular dynamics computations for the hard sphere system*. University of California Radiation Laboratory, 1958.
- [78] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery, *Numerical recipes in C (2nd ed.): the art of scientific computing*. New York, NY, USA: Cambridge University Press, 1992.
- [79] M. Spivak, *Calculus*, p. 389. New York: W.A. Benjamin, Inc., 1999.
- [80] E. Purcell, S. Rigdon, and D. Varberg, *Cálculo*. Pearson Educación, 2007.

- [81] N. Metropolis and S. Ulam, “The monte carlo method,” *Journal of the American statistical Association*, vol. 44, no. 247, pp. 335–341, 1949.
- [82] R. Eckhardt, “Stan ulam, john von neumann, and the monte carlo method,” *Los Alamos Science, Special Issue*, vol. 15, p. 131, 1987.
- [83] P. P. Boyle, “Options: A monte carlo approach,” *Journal of Financial Economics*, vol. 4, no. 3, pp. 323–338, 1977.
- [84] H. MacGillivray and R. Dodd, “Monte-carlo simulations of galaxy systems,” *Astrophysics and Space Science*, vol. 86, pp. 437–452, 1982.
- [85] C. Forastero, L. I. Zamora, D. Guirado, and A. M. Lallena, “A monte carlo tool to simulate breast cancer screening programmes,” *Physics in Medicine and Biology*, vol. 55, no. 17, p. 5213, 2010.
- [86] M. Milik and J. Skolnick, “Insertion of peptide chains into lipid membranes: An off-lattice monte carlo dynamics model,” *Proteins: Structure, Function, and Bioinformatics*, vol. 15, no. 1, pp. 10–25, 1993.
- [87] A. Bortz, M. Kalos, and J. Lebowitz, “A new algorithm for monte carlo simulation of ising spin systems,” *Journal of Computational Physics*, vol. 17, no. 1, pp. 10 – 18, 1975.
- [88] B. Meng and W. H. Weinberg, “Monte carlo simulations of temperature programmed desorption spectra,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 100, no. 7, pp. 5280–5289, 1994.
- [89] S. Thaomola, A. Tongraar, and T. Kerdcharoen, “Insights into the structure and dynamics of liquid water: A comparative study of conventional qm/mm and oniom-xs md simulations,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 174, no. 0, pp. 26 – 33, 2012.
- [90] R. Averback and T. D. de la Rubia, “Displacement damage in irradiated metals and semiconductors,” vol. 51 of *Solid State Physics*, pp. 281 – 402, Academic Press, 1997.
- [91] T. Muramoto, N. Hirotsu, K. Itabashi, A. Harada, and Y. Yamamura, “Md simulation of surface smoothing due to cluster impact,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 202, no. 0, pp. 289 – 293, 2003.
- [92] F. Wang, W. Sun, Y. Gao, Y. Liu, J. Zhao, and C. Sun, “Investigation on the most probable breaking behaviors of copper nanowires with the

- dependence of temperature,” *Computational Materials Science*, vol. 67, no. 0, pp. 182 – 187, 2013.
- [93] A. Christofferson, L. Zhao, and Q. Pei, “Dynamic simulations as a complement to experimental studies of enzyme mechanisms,” in *Structural and Mechanistic Enzymology Bringing Together Experiments and Computing* (C. Christov and T. Karabancheva-Christova, eds.), vol. 87 of *Advances in Protein Chemistry and Structural Biology*, pp. 293 – 335, Academic Press, 2012.
- [94] R. Car and M. Parrinello, “Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 55, pp. 2471–2474, Nov 1985.
- [95] D. K. Reuler and P. A. Madden, “Molecular dynamics without effective potentials via the car–parrinello approach,” *Mol. Phys.*, vol. 70, p. 921, 1990.
- [96] G. Galli and A. P. M. Parrinello, *Computer Simulation in Chemical Physics, First Principles Molecular Dynamics*. Kluwer Academic Publishers, Edited by M. P. Allen and D. J. Tildesley, 1993.
- [97] M. S. Daw and M. I. Baskes, “Semiempirical, quantum mechanical calculation of hydrogen embrittlement in metals,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 50, p. 1285, 1983.
- [98] M. S. Daw and M. I. Baskes, “Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals,” *Phys. Rev. B*, vol. 29, p. 6443, 1984.
- [99] S. Foiles, M. Baskes, and M. Daw, “Embedded-atom-method functions for the fcc metals cu, ag, au, ni, pd, pt and their alloys,” *Physical Review B*, vol. 33, p. 7983–7991, 1986.
- [100] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*. New York: John Wiley & Sons, Inc., 6th ed., 1986.
- [101] J. E. Lennard-Jones, “Cohesion,” *Proceedings of the Physical Society*, vol. 43, no. 5, p. 461, 1931.
- [102] F. Ercolessi, M. Parrinello, and E. Tosatti, “Simulation of gold in the glue model,” *Philosophical Magazine A*, vol. 58, no. 1, pp. 213–226, 1988.

-
- [103] R. C. Yates, *A Handbook on Curves and Their Properties*, ch. Intrinsic Equations, pp. 123–126. Michigan, USA: Edwards Brothers, Inc. Ann Arbor, 1952.
- [104] S. Asvadurov, B. D. Coleman, R. S. Falk, and M. Moakher, “Similarity solutions in the theory of curvature driven diffusion along planar curves: I. symmetric curves expanding in time,” *Physica D: Nonlinear Phenomena*, vol. 121, no. 3-4, pp. 263–274, 1998.
- [105] S. Prof. P. P. Gupta, *Calculus of Finite Differences and Numerical Analysis*. Krishna Prakashan Media, 2003.
- [106] S. Sastry, *Introductory Methods Of Numerical Analysis 4Th Ed*. Prentice-Hall Of India Pvt. Limited, 2005.
- [107] L. Leopold and W. Langbein, “River meanders,” *Scientific American*, vol. 214, pp. 60–70, 1966.
- [108] W. B. Langbein and L. B. Leopold, “River meanders: Theory of minimum variance,” *United States Geological Survey Professional Paper*, vol. 422-H, p. 15 p., 1966.
- [109] B. Hayes, “Up a lazy river,” *American Scientist*, vol. 94, no. 6, pp. 490–494, 2006.
- [110] A. F. D. Silva, “On why and how do river meanders,” *J. Hydraul. Res.*, vol. 44, pp. 579–590, 2006.
- [111] M. Abramowitz and I. A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions*, p. 360. New York: Dover Publications, 1972.
- [112] M. Abramowitz and I. A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions*, p. 496. New York: Dover Publications, 1972.
- [113] M. F. Castez, R. C. Salvarezza, J. Nakamura, and K. Sudoh, “A theoretical framework to obtain interface’s shapes during the high-temperature annealing of high-aspect-ratio gratings,” *Applied Physics Letters*, vol. 97, no. 12, p. 123104, 2010.
- [114] M. Spiegel, L. Rapún, L. Abellanas, and O. Ribero, *Fórmulas y tablas de matemática aplicada: 2800 fórmulas y 38 tablas*, p. 141. Schaum serie de compendios, McGraw-Hill, 1988.
- [115] D. M. Ritchie, “The development of the c language,” *SIGPLAN Not.*, vol. 28, no. 3, pp. 201–208, 1993.

-
- [116] B. W. Kernighan and D. M. Ritchie, *The C programming language*. Upper Saddle River, NJ, USA: Prentice Hall Press, 1988.
- [117] K. Kawasaki, “Kinetics of ising models,” in *Phase Transitions and Critical Phenomena, Vol. 2* (C. Domb and M. S. Green, eds.), New York: Academic, 1972.
- [118] R. J. Glauber, “Time-dependent statistics of the ising model,” *Journal of Mathematical Physics*, vol. 4, no. 2, pp. 294–307, 1963.
- [119] J. L. Iguain and L. J. Lewis, “Relaxation kinetics in two-dimensional structures,” *Phys. Rev. B*, vol. 68, p. 195407, 2003.
- [120] N. Combe and H. Larralde, “Low-temperature shape relaxation of two-dimensional islands by edge diffusion,” *Phys. Rev. B*, vol. 62, p. 16074, 2000.
- [121] K. A. Fichtorn and W. H. Weinberg, “Theoretical foundations of dynamical monte carlo simulations,” *J. Chem. Phys.*, vol. 95, p. 1090, 1991.
- [122] XMD es un programa de computación desarrollado para realizar simulaciones de dinámica molecular de metales y cerámicos. El mismo fue escrito por Jon Rifkin en la Universidad de Connecticut.
- [123] F. Stillinger and T. A. Weber, “Computer simulation of local order in condensed phases of silicon,” *Phys. Rev. B*, vol. 31, p. 5262, 1985.
- [124] F. H. Stillinger, T. A. Weber, and R. A. LaViolette, “Chemical reactions in liquids: Molecular dynamics simulation for sulfur,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 85, no. 11, pp. 6460–6469, 1986.
- [125] J. Tersoff, “New empirical approach for the structure and energy of covalent systems,” *Phys. Rev. B*, vol. 37, pp. 6991–7000, 1988.
- [126] J. Tersoff, “Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems,” *Phys. Rev. B*, vol. 39, pp. 5566–5568, Mar 1989.
- [127] H. C. Andersen, “Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 72, no. 4, pp. 2384–2393, 1980.
- [128] J. J. Brehm and W. J. Mullin, *Introduction to the Structure of Matter*. John Wiley and Sons, 1989.