



One-dimensional Point-island Model With Hindered Aggregation: A Kinetic Approach

Diego Luis González

Universidad del Valle

Received: October 9, 2014

Accepted: November 5, 2014

Pag. 81-93

Abstract

The effect of hindered aggregation on the time evolution of the average densities of islands and monomers in a one-dimensional point-island model with critical nucleus size i is studied. In the model proposed, the aggregation of a monomer to an island with size larger than i is hindered by an inverse Ehrlich-Schwoebel barrier ΔE_{ES} which has a characteristic length l_{es} . For $l_{es} = 0$ the stable islands behave as perfect sinks for monomers and the aggregation is dominated by diffusion. On the other hand, for $l_{es} \rightarrow \infty$ the islands behave as reflective boundaries and the aggregation is limited by reaction. A mean-field model is proposed to determine the time evolution of the mean densities of islands (N) and monomers (N_1). For the cases $i = 1, 2$ and 3 , the capture kernels are determined from the numerical results obtained through kinetic Monte Carlo simulations. It is found that, in the aggregation regime, the time evolution of N y N_1 depends strongly on l_{es} . In spite of this, with the suitable choice of the capture kernels it is possible to describe successfully the time evolution of both quantities. In the aggregation regime, the typical time of nucleation τ_n and aggregation τ_a satisfy the relation $\tau_a \ll \tau_n$ for arbitrary values of l_{es} , which implies that in this regime an aggregation is more likely than a nucleation.

Keywords: epitaxial growth, hindered aggregation and point-island model.

Modelo unidimensional de islas puntuales con agregación obstaculizada: un enfoque cinético

Resumen

Se estudia el efecto de la agregación obstaculizada en la evolución temporal de las densidades promedio de islas y monómeros en un modelo unidimensional de islas puntuales con núcleo crítico arbitrario i . En el modelo propuesto, la agregación de un átomo a una isla con tamaño mayor a i está obstaculizada por una barrera inversa de Ehrlich-Schwoebel ΔE_{ES} , la cual tiene longitud característica asociada l_{es} . En el régimen $l_{es} = 0$ las islas estables se comportan como sumideros perfectos de monómeros y la agregación está dominada por difusión. Por su parte, para $l_{es} \rightarrow \infty$ las islas se

comportan como fronteras reflectivas perfectas y la agregación está limitada por reacción. Se propone un modelo de campo medio para determinar la evolución temporal de las densidades medias de islas (N) y monómeros (N_1). Para los casos $i = 1, 2$ y 3 , se determinan los kernel de captura a partir de los resultados numéricos obtenidos por medio de simulaciones de Monte Carlo cinético. Se encuentra que, en el régimen de agregación, la evolución temporal de N y N_1 depende fuertemente de la barrera l_{es} . A pesar de esto, con la elección apropiada de los kernel de captura es posible describir satisfactoriamente la evolución temporal de ambas densidades. En el régimen de agregación, los tiempos típicos de nucleación τ_n y agregación τ_a satisfacen la relación $\tau_a \ll \tau_n$ para valores arbitrarios de l_{es} , lo que implica que en este régimen una agregación es mucho más probable que una nucleación.

Palabras clave: crecimiento epitaxial, agregación obstaculizada y modelo de las islas puntuales.

1 Introducción

El crecimiento de capas cristalinas sobre sustratos sólidos es un tema de investigación en auge, no solo por su relevancia en aplicaciones tecnológicas sino también debido a su importancia en el ámbito académico. Las monocapas de nanopartículas sobre sustratos sólidos tienen un amplio rango de aplicaciones como: catálisis, filtros ópticos de banda estrecha, recubrimientos antireflejantes y auto-limpiables, materiales fotónicos, guías de onda, electrodos en celdas fotovoltaicas, sensores de gases y humedad, plantillas para litografía coloidal, recubrimientos antibacteriales, entre muchas otras [1, 2, 3]. En el contexto académico, este tipo de crecimiento ha sido tema de investigación durante los últimos 20 años debido a sus propiedades físicas, las cuales incluyen fenómenos complejos fuera del equilibrio observados durante el proceso de crecimiento.

Uno de los métodos más usados para la construcción de capas cristalinas es el crecimiento epitaxial. En este método, los monómeros son depositados en un sustrato usualmente plano de tal forma que, una vez depositados, los monómeros ejecutan marchas aleatorias hasta que coalescen con otros monómeros formando una nueva isla (nucleación); o hasta que son capturados por una isla estable (agregación). Los fenómenos cinéticos que rigen la nucleación y la agregación son de gran interés puesto que son ellos los que determinan en gran medida las propiedades mecánicas y electrónicas del material formado.

Básicamente, los procesos microscópicos que determinan la evolución temporal de los sistemas bajo crecimiento epitaxial son: la difusión y la reacción. El primero determina la frecuencia de encuentros monómero-monómero y monómero-isla; mientras que el segundo determina el tipo de interacción que tiene lugar en cada uno de estos encuentros. Cada uno de estos procesos tiene un tiempo típico asociado y dependiendo del valor del cociente entre ellos, es posible encontrar diferentes comportamientos. Si el tiempo típico de difusión es mucho mayor que el de reacción se dice que la agregación está limitada por difusión (DLA). Por el contrario, si el tiempo de reacción es mayor que el de difusión se dice que la

agregación está limitada por reacción (RLA). Un mecanismo que da origen a RLA es la agregación obstaculizada. En este caso, para que los monómeros se agreguen a una isla estable deben superar la denominada barrera inversa de Ehrlich-Schwobel (ES), l_{es} . Dependiendo del valor de l_{es} es posible tener cualquiera de los regímenes DLA o RLA. Hasta el momento, la mayoría de cálculos en teoría de nucleación clásica se encuentran basados en el régimen DLA. No obstante, existe evidencia experimental de la existencia del régimen RLA en diferentes sistemas, por ejemplo, en la deposición de moléculas orgánicas de hexaphenyl (6P) sobre mica [4, 5], o en la nucleación y crecimiento de islas 2D de germanio (Ge) sobre una capa de plomo (Pb) cubierta de silicio (Si(111)) [6, 7, 8, 9].

Existen varias formas de caracterizar el régimen en el que se encuentra el sistema, a través de los exponentes de crecimiento, a partir de las densidades de islas (N) y monómeros (N_1), o por medio de la probabilidad de nucleación. En este trabajo se estudia el impacto de una barrera ES que, dificulta la agregación de monómeros a las islas estables, sobre la evolución temporal de N y N_1 . Para esto se solucionan las ecuaciones diferenciales que rigen estas cantidades en la aproximación de campo medio y se determinan los kernel de captura efectivos que describen la nucleación y la agregación. Por simplicidad nos limitamos a un modelo unidimensional con islas puntuales en el régimen de submonocapa. Por definición, el tamaño S de una isla puntual es simplemente el número de monómeros que se han incorporado a ella. Este tipo de modelo permite realizar simulaciones computacionales extensivas reteniendo la esencia física del problema; además es bastante preciso cuando, la distancia típica entre islas es mucho mayor que el tamaño de las mismas [10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17]. El régimen submonocapa es de especial interés puesto que las propiedades de las estructuras generadas en crecimiento epitaxial dependen en gran medida de las etapas tempranas de crecimiento.

2 Descripción del modelo

En el crecimiento epitaxial se depositan monómeros sobre un sustrato con una tasa constante F . Es posible controlar la temperatura del sistema de tal forma que se puede evitar la evaporación de los monómeros previamente depositados. De esta forma, el número de monómeros sobre el sustrato es simplemente $\theta = Ft$. A esta cantidad habitualmente se le denomina cobertura. Al máximo tamaño que puede tener una isla inestable se le denomina “tamaño de núcleo crítico i ”. De esta forma, en nuestro modelo los agrupamientos de monómeros con un tamaño mayor o igual a $i + 1$ se consideran estables e inmóviles ¹. Por su parte, las islas con tamaño menor o igual a i son simplemente agrupaciones de monómeros que pueden difundirse libremente. Una vez en el sustrato, los monómeros se difunden a una tasa constante D hasta que son capturados por una isla estable (agregación) o hasta que forman una nueva isla estable junto con otros monómeros (nucleación). Sin embargo, en el modelo propuesto, los monómeros deben difundirse sobre una isla para ser incorporados; si la isla es estable el proceso está obstaculizado por

¹En la práctica las islas estables pueden difundirse, sin embargo, esto ocurre a una tasa mucho menor de la de los monómeros.

una barrera inversa de Ehrlich-Schwoebel (ES), l_{es} , cuyo efecto es reducir la constante de difusión a D' , ver Fig. 1. Es posible mostrar que el cociente entre las constantes de difusión está dado por $D/D' = l_{es} + 1$ [18, 19, 20, 21]. En el modelo de islas puntuales, las islas solo ocupan un sitio de la red y su tamaño es simplemente el número de monómeros que forman la isla. Esta simplificación es válida cuando la distancia promedio entre islas es mucho mayor que el tamaño de las mismas. Información más detallada de este modelo se encuentra en las referencias [10, 11, 12, 13, 14, 15].

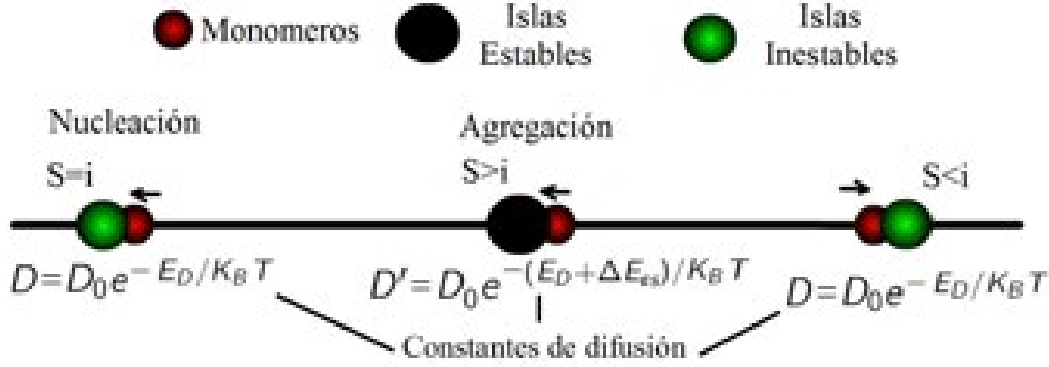


Figura 1: Los monómeros se difunden hacia islas inestables ($S \leq i$) y a sitios vacíos de la red superando una barrera E_D . Sin embargo, la difusión de monómeros hacia islas estables ($S > i$) está obstaculizada por una barrera adicional ΔE_{ES} que tiene longitud característica asociada $l_{es} = \exp(\Delta E_{ES}/k_B T) - 1$. Es posible mostrar que D y D' están relacionadas de acuerdo a $D/D' = l_{es} + 1$. Como es usual K_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura del sistema.

3 Ecuaciones cinéticas

En el modelo presentado hay dos reacciones básicas: la agregación y la nucleación. En la primera, un monómero M se agrega a una isla estable I aumentando el tamaño de la isla en una unidad. Este proceso deja inalterada la densidad de islas pero disminuye la densidad de monómeros. Esta reacción puede esquematizarse como:



en donde $q = \frac{1}{1+l_{es}}$. Note que debido a la acción de la barrera ES esta reacción ocurre con una rata $q = 1$ si $l_{es} = 0$ y $q = 0$ si $l_{es} \rightarrow \infty$.

Por su parte, la nucleación ocurre cuando un monómero es capturado por una isla inestable de tamaño i dando lugar a una nueva isla estable. De forma esquemática tenemos $(i + 1)M \rightarrow I$. En nuestro modelo este proceso no está afectado por ninguna barrera ES. Siguiendo las Refs. [10, 15], N_1 y N pueden describirse a través de las siguientes ecuaciones diferenciales:

$$\frac{dN_1}{d\theta} = 1 - (i + 1) \sigma_u \Re N_1^{i+1} - \Re \sigma_s N_1 N \tag{2}$$

y

$$\frac{dN}{d\theta} = \sigma_u \mathfrak{R} N_1^{i+1} \quad (3)$$

respectivamente. El primer término del lado derecho de la Ec. (2) representa la deposición de monómeros sobre el sustrato, el segundo la nucleación y el tercero la agregación. Como es usual en este tipo de modelos, $\mathfrak{R} = D/F \rightarrow \infty$, σ_u es el kernel de captura de islas inestables y, σ_s es el kernel de las islas estables. En general ambos kernels dependen de la dimensión del sistema y del valor del núcleo crítico i , además, cada uno de los kernel de captura está estrechamente relacionado con el respectivo tiempo típico que tarda el proceso asociado. Sean τ_n y τ los tiempos típicos de nucleación y residencia, respectivamente. Entonces, tal y como se muestra en el Apéndice A, es posible escribir

$$\tau = \frac{1}{D((i+1)\sigma_u N_1^i + \sigma_s N)} \quad (4)$$

y

$$\tau_n = \frac{1}{D\sigma_u N_1^i} \quad (5)$$

El proceso de agregación tiene una dimensión crítica $d_c = 2/i$ [22]. Por esta razón, para poder incluir los efectos de las fluctuaciones en el caso $i = 1$ es necesario incluir correcciones a las ecuaciones de campo medio (2) y (3) a través de σ_u . Para $i \geq 2$ el kernel σ_u puede tomarse como constante; sin embargo, para $i = 2$ se pueden esperar correcciones logarítmicas [22]. Por su parte, el proceso de nucleación tiene una dimensión crítica $d_c = \infty$, de tal forma que σ_s debe incluir correcciones a las ecuaciones de campo medio para todos los valores de i [22].

A pesar de que aún no se tiene un estimado de los kernel de captura, es posible determinar los diferentes regímenes de comportamiento de N y N_1 . Para tiempos pequeños la distancia entre monómeros es grande, de tal forma que tanto la formación de islas como la agregación de un monómeros a un islas estables son eventos poco probables. Por lo tanto, los monómeros se mueven prácticamente libres de reacciones de tal forma que los dos últimos términos de la Ec. (2) pueden despreciarse lo que conduce a:

$$\frac{dN_1}{d\theta} \approx 1 \quad (6)$$

y por lo tanto $N_1 \approx \theta$. Además, bajo estas condiciones se tiene que $N_1 \gg N$; este es el régimen de baja cobertura. A medida que continua la deposición aumenta el número de monómeros y se forman cada vez más islas estables. La mayoría de monómeros serán capturados por islas estables de tal forma que eventualmente $\frac{dN_1}{d\theta} \approx 0$. Por lo tanto, para tiempos grandes $N \gg N_1$. Este es el régimen de agregación en donde la Ec. (2) puede escribirse como:

$$0 \approx 1 - \mathfrak{R}\sigma_s N_1 N \quad (7)$$

3.1 Estimación de los kernel de captura

3.1.1 Caso $i = 1$

La forma funcional de σ_u fue determinada para el caso particular $i = 1$ y $l_{es} = 0$ en las Refs. [13, 15]. Para esto, los autores calcularon la densidad de monómeros alrededor de un monómero dado en el origen. Las islas estables e inestables fueron modeladas como sumideros uniformemente distribuidos. A partir de la densidad se determina el flujo de monómeros hacia el origen el cual, por definición, es igual al producto $D \sigma_u N_1$. De esta forma se encuentra que para $i = 1$ y $l_{es} = 0$, σ_u depende fuertemente de la densidad de monómeros. Explícitamente se tiene:

$$\sigma_u = \left(\frac{4}{\Re N_1} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

La Ec. (8) ha sido calculada usando argumentos válidos en el régimen de agregación, sin embargo, se ha encontrado que esta expresión funciona bien incluso en el régimen de baja cobertura [15]. Consideremos ahora el régimen RLA en donde se tienen barreras ES fuertes, en este caso el comportamiento es igual al de barreras nulas puesto que de nuevo la agregación puede despreciarse y la reacción fundamental es la nucleación; la cual no se ve afectada por la barrera ES. De esta forma podemos esperar que la Ec. (8) funcione bien en el régimen de baja cobertura para $i = 1$ y l_{es} arbitrario. Por su parte, en el régimen de agregación la barrera ES cambiará el valor de σ_u . De hecho en la Ref. [33] se mostró que en este régimen σ_u puede tomarse como constante, es decir, independiente de la cobertura θ . Se puede concluir que en el régimen de agregación, el efecto de la barrera ES sobre σ_u es eliminar su dependencia temporal. Por su parte, el kernel σ_s está dado por:

$$\sigma_s = \frac{2}{l_{es} \langle s^2 \rangle + \frac{1}{6N} \langle s^3 \rangle} \quad (9)$$

en donde $\langle s^2 \rangle$ y $\langle s^3 \rangle$ son los valores promedio del cuadrado y del cubo de la longitud media de los espaciamientos entre islas estables [33]. De esta forma, para $l_{es} = 0$, $\sigma_s \propto N$ mientras que para valores grandes de l_{es} , $\sigma_s \propto 1/l_{es}$.

Usando las Ecs. (8) y (9) en las expresiones (4) y (5), se encuentra que, en el régimen de agregación, los tiempos típicos de agregación y nucleación satisfacen

$$\frac{\tau_a}{\tau_n} \propto \frac{N_1^{\frac{1}{2}}}{N^2} \quad (10)$$

para $l_{es} = 0$, mientras que para barreras fuertes se tiene:

$$\frac{\tau_a}{\tau_n} \propto \frac{N_1^{\frac{1}{2}}}{N} \quad (11)$$

En cualquiera de los dos casos se tiene que $\tau_a \ll \tau_n$. Se concluye entonces que en este régimen la agregación es mucho más probable que la nucleación.

3.1.2 Caso $i \geq 2$

Como se mencionó anteriormente, para $i > 1$, σ_u puede tomarse como constante para cualquier valor de l_{es} despreciando cualquier dependencia con el recubrimiento θ , además, σ_u determina el comportamiento de N para valores de cobertura bajos. En este régimen el proceso dominante es la formación de islas estables el cual no depende de la barrera ES. Por esta razón podemos esperar que, en general, σ_u sea independiente de l_{es} en el régimen de baja cobertura. Sin embargo, en el régimen de agregación la barrera ES desempeña un papel fundamental por lo que se puede anticipar que en este régimen σ_u tenga un valor diferente al del régimen de baja cobertura. Incluso para $l_{es} = 0$, el valor de σ_u en los dos regímenes será en general diferente; puesto que los procesos dominantes en ambos regímenes son diferentes. De esta forma se puede proponer que:

$$\sigma_u = \sigma_u^A \Theta(\theta - \theta_x) + \sigma_u^B \Theta(\theta_x - \theta) \quad (12)$$

en donde σ_u^A y σ_u^B son los kernel de captura en los regímenes de agregación y baja cobertura respectivamente. Por su parte, $\Theta(\theta)$ es la función paso unitario y θ_x es un valor de cobertura que estima la separación entre los dos regímenes. Es importante recalcar que tanto σ_u^A como σ_u^B dependen de l_{es} y \mathfrak{R} . Desafortunadamente, la determinación analítica del valor de σ_u^A y σ_u^B no es sencilla, puesto que requiere la solución de la ecuación maestra de difusión para $i + 1$ monómeros interactuantes [18, 19, 20]. A pesar de esto, los kernel de captura pueden obtenerse fácilmente de los resultados numéricos de una simulación computacional.

La forma funcional de σ_s fue discutida en la Ref. [33] para diferentes valores de i , sin embargo, los tiempos típicos de nucleación y agregación dependen del valor i lo que hace difícil la estimación de los factores numéricos de σ_s . En general, se puede esperar que para $l_{es} = 0$ el kernel está dado por:

$$\sigma_s = \alpha_i N \quad (13)$$

en donde α_i es una constante por determinar para $i > 1$. Para valores grandes de l_{es} se tiene que:

$$\sigma_s = \frac{\beta_i}{l_{es}} \quad (14)$$

en donde β_i es otra constante desconocida para $i > 1$. Usando nuevamente las Ecs. (4) y (5) se puede mostrar que, en el régimen de agregación τ_a y τ_n satisfacen

$$\frac{\tau_a}{\tau_n} \propto \frac{N_1^i}{N^2} \quad (15)$$

para $l_{es} = 0$, mientras que para barreras fuertes se tiene:

$$\frac{\tau_a}{\tau_n} \propto \frac{N_1^i}{N} \quad (16)$$

Al igual que para $i = 1$, en ambos casos se tiene que $\tau_a \ll \tau_n$. Esto implica que a pesar de la existencia de la barrera ES para tiempos grandes la reacción fundamental sigue siendo la agregación para todo valor de i . También es importante resaltar que el régimen de agregación sí depende de la barrera ES.

4 Solución de las ecuaciones cinéticas

Encontrar la solución analítica completa de las Ecs. (2) y (3) no es, en general, una tarea sencilla. Sin embargo, es fácil encontrar expresiones para N y N_1 en los regímenes de agregación y de baja cobertura.

4.1 Régimen de baja cobertura

Como se mencionó anteriormente en este régimen $N_1 \approx \theta$. Usando este resultado en la Ec. (3) se obtiene:

$$\frac{dN}{d\theta} \approx \sigma_u \Re \theta^{i+1} \quad (17)$$

Esta ecuación puede ser integrada fácilmente pero el resultado depende del valor de i . Para $i = 1$ se tiene que σ_u está dada por la Ec. (8) para cualquier valor de l_{es} . Por lo tanto, integrando la Ec. (17) se obtiene:

$$N(\theta) \approx \frac{4}{5} \Re^{\frac{1}{2}} \theta^{\frac{5}{2}} \quad (18)$$

Para $i \geq 2$ se tiene que $\sigma_u = \sigma_u^B$ por lo que la integración de la Ec. (3) da como resultado:

$$N(\theta) \approx \frac{\sigma_u^B \Re}{i+2} \theta^{i+2} \quad (19)$$

Se debe recalcar de nuevo que las Ecs. (18) y (19) son válidas para cualquier valor de la barrera ES puesto que, esta última no afecta el régimen de baja cobertura.

4.2 Régimen de agregación

De acuerdo con la Ec. (7), en el régimen de agregación se cumple que $N_1 \approx 1/(\Re \sigma_s N)$ y $N_1 \ll N$. De esta forma, para $i = 1$ podemos escribir la Ec. (3) como:

$$\begin{aligned} \frac{dN}{d\theta} &\approx \left(\frac{4}{\Re N_1} \right)^{0,5} \Re N_1^2 \\ &\approx \left(\frac{4\Re}{N_1} \right)^{0,5} \left(\frac{1}{\Re \sigma_s N} \right)^2 \end{aligned} \quad (20)$$

en donde se ha usado la Ec. (8). Para $l_{es} = 0$ se tiene $\sigma_s = \alpha_1 N$ con $\alpha_1 = 12/\langle s^3 \rangle$, por lo cual:

$$N(\theta) \approx \left(\frac{8}{\Re \alpha_1^{\frac{3}{2}}} \right)^{\frac{1}{4}} \theta^{\frac{1}{4}} \quad (21)$$

En el caso de barreras fuertes, $\sigma_s = \beta_1/l_{es}$ y $\sigma_u = \sigma_u^A$ una constante lo que implica:

$$N(\theta) \approx \left(\frac{3\sigma_u^A}{\mathfrak{R}} \left(\frac{l_{es}}{\beta_1} \right)^2 \right)^{\frac{1}{3}} \theta^{\frac{1}{3}} \quad (22)$$

con $\beta_1 = 2/\langle s^2 \rangle$. Para $i \geq 2$ y $l_{es} = 0$, se tiene que $\sigma_s = \alpha_i N$ mientras que $\sigma_u = \sigma_u^A$ es una constante. De esta forma

$$N(\theta) \approx \left(\frac{(2i+3)\sigma_u^A}{\mathfrak{R}^i \alpha_i^{i+1}} \right)^{\frac{1}{2i+3}} \theta^{\frac{1}{2i+3}} \quad (23)$$

Finalmente, para valores fuertes de l_{es} se tiene que, $\sigma_s = \frac{\beta_i}{l_{es}}$ y $\sigma_u = \sigma_u^A$; ambos kernel son constantes. De esta forma la densidad de islas evoluciona de acuerdo a

$$N(\theta) \approx \left(\frac{(i+2)\sigma_u^A}{\mathfrak{R}^i} \left(\frac{l_{es}}{\beta_i} \right)^{i+1} \right)^{\frac{1}{i+2}} \theta^{\frac{1}{i+2}} \quad (24)$$

4.3 Solución numérica de las ecuaciones de campo medio

Las ecuaciones campo medio pueden solucionarse numéricamente, desarrollando de forma simultánea un ajuste con los resultados numéricos obtenidos a partir de simulaciones de Monte Carlo cinético para de esta forma determinar los parámetros desconocidos (σ_u^A , σ_u^B , β_i , α_i y θ_x). Otra forma numéricamente más sencilla de determinar estos parámetros consiste en, determinar los parámetros haciendo el ajuste en las regiones de agregación y de baja cobertura; puesto que allí son válidas las soluciones para $N(\theta)$ y $N_1(\theta)$ mostradas en la secciones 4.1 y 4.2. Los resultados encontrados por los dos métodos son diferentes debido a que, el primero de ellos determina los kernel de captura efectivos que mejor se ajustan a los datos numéricos para todos los valores de cobertura disponibles. Por su parte, el segundo método determina únicamente los valores de los kernel en las regiones de agregación y de baja cobertura. Por esta razón preferimos el primer método que permite describir el comportamiento del sistema en todo el rango de cobertura. La simulación computacional se realizó para diferentes valores de \mathfrak{R} siguiendo el procedimiento estándar [10, 11]. Los resultados de los ajustes se muestran en la Figura 2.

En todos los casos considerados, el ajuste entre los resultados numéricos y la solución de las Ecs. (2) y (3) es bastante bueno, especialmente en los regímenes (B) y (A). Las diferencias más grandes se encuentran en el régimen (I) debido al uso de una función discontinua para estimar σ_u , Ec. (12) ². Para $i = 2$ e $i = 3$, se encontró $\sigma_u^B \approx 0,2$ lo que sugiere que σ_u^B es independiente de i para $i > 1$. Lo mismo ocurre con el parámetro β_i , los resultados numéricos arrojan $\beta_2 \approx \beta_3 \approx 1,5$ lo que implica que para $i > 1$ el kernel σ_s no depende de i . Para barreras fuertes y débiles el valor de σ_u^A para $i = 2$ es aproximadamente el doble del encontrado

²El uso de una función continua, por ejemplo, $\sigma_u = (\sigma_u^A - \sigma_u^B)/2 \tanh(\rho(\theta - \theta_x)) + (\sigma_u^A + \sigma_u^B)/2$ mejora el ajuste en la región intermedia pero requiere el cálculo del parámetro de ajuste adicional ρ . Por esta razón se ha decidido usar el modelo más simple posible que reproduce los resultados numéricos.

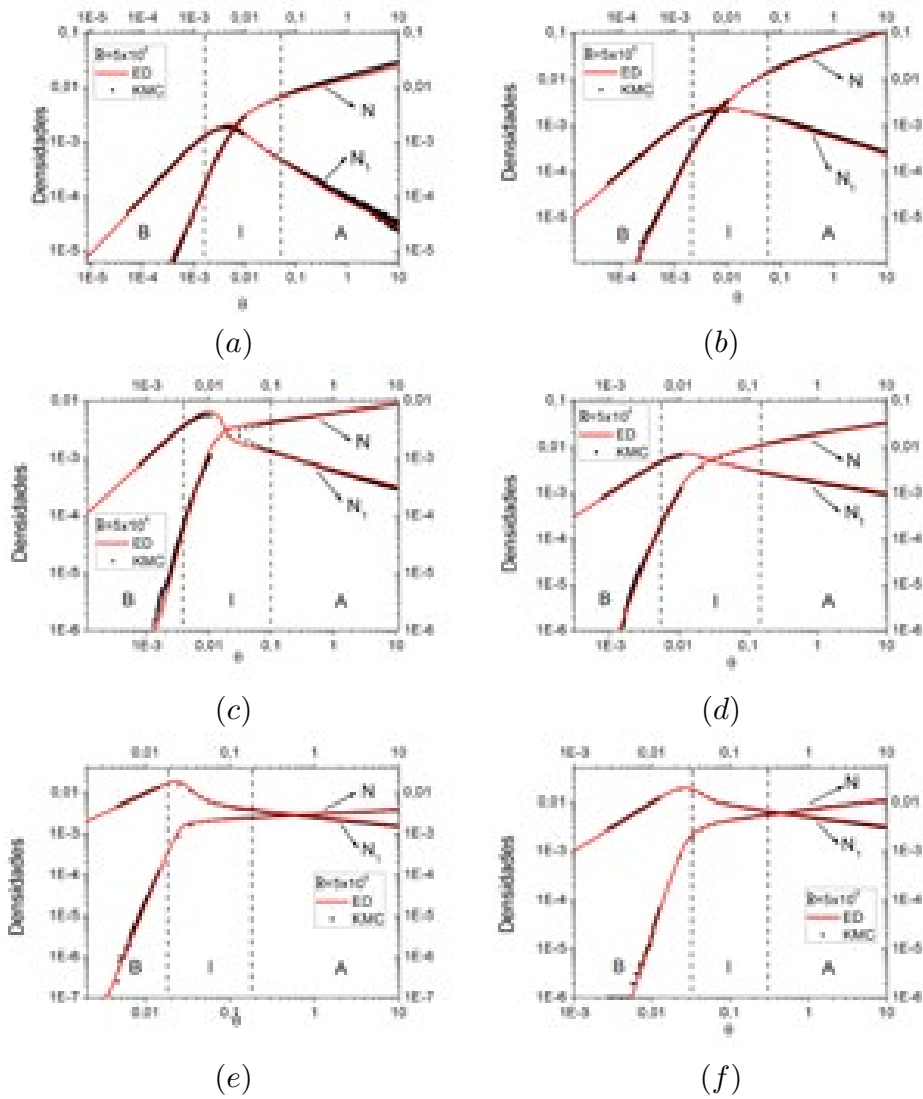


Figura 2: Evolución de N_1 y N en términos de la cobertura θ . Las líneas continuas representan la solución de las ecuaciones diferenciales (ED) (2) y (3), los puntos cuadrados representas los resultados obtenidos a partir de simulaciones de Monte Carlo cinético (KMC) con $\mathfrak{R} = 5 \times 10^6$. En los paneles de la izquierda se muestra el caso $l_{es} = 0$ mientras que, en los de la derecha $l_{es} = 250$. En todos los casos se han indicado el régimen de baja cobertura (B), el intermedio (I) y el de agregación (A).

para $i = 3$, lo que indica una dependencia en i . Finalmente se encuentra que α_i es aproximadamente constante para los tres valores de i estudiados.

5 Conclusiones

Una estimación apropiada de los kernel de captura en conjunto con ecuaciones de campo medio, permiten reproducir la evolución temporal de las densidades promedio de islas y de monómeros. En particular se ilustraron los casos $i = 1, 2$ y 3 con barreras nulas y fuertes. En todos estos casos las ecuaciones de campo medio describen apropiadamente N_1 y N . El régimen de baja cobertura es independiente del valor de la barrera ES, sin embargo, el régimen de agregación si depende de dicha barrera. A pesar de esto, en el régimen de agregación el cociente τ_a/τ_n es siempre mucho menor que uno para todo l_{es} . Esto implica que en este régimen las agregaciones ocurren con mucha más frecuencia que las nucleaciones independientemente del valor de l_{es} .

Agradecimiento

Este trabajo fue financiado por la Vicerrectoría de Investigaciones de la Universidad del Valle. El autor agradece al profesor Manuel Camargo por sus comentarios y sugerencias acerca de este trabajo.

Apendice

Kernel de captura para $i = 1$ en el régimen de agregación

Sean τ_n, τ_a y τ los tiempos típicos de nucleación, agregación y de residencia de un monómero. Las Ecs. (2) y (3) pueden escribirse de forma equivalente como

$$\begin{aligned} \frac{dN_1}{d\theta} &= 1 - \frac{N_1}{F\tau_n} - \frac{N_1}{F\tau_a} \\ &= 1 - \frac{N_1}{F\tau} \end{aligned} \quad (25)$$

con $\tau = \tau_a\tau_n/(\tau_a + \tau_n)$ y

$$\frac{dN}{d\theta} = \frac{N_1}{F\tau_n} \quad (26)$$

Comparando estas expresiones con las Ecs. (2) y (3) se puede concluir que

$$\frac{\tau_a + \tau_n}{D(\tau_a\tau_n)} = (i + 1) \sigma_u N_1^i + \sigma_s N \quad (27)$$

y

$$\frac{1}{D\tau_n} = \sigma_u N_1^i \quad (28)$$

Por lo tanto, en términos de los kernel de captura, los tiempos típicos de agregación y nucleación son los dados por las Ecs. (4) y (5), respectivamente.

Referencias bibliográficas

- [1] Ye, X. and Qi, L.(2011). Two-dimensionally patterned nanostructures based on monolayer colloidal crystals: Controllable fabrication, assembly, and applications. *Nano Today*. 6:608.
- [2] Vogel, N.; Weiss, C. K. and Landfester K. (2012). From soft to hard: the generation of functional and complex colloidal monolayers for nanolithography. *Soft Matter*, 8:4044.
- [3] Adamczyk, Z.; Nattich-Rak, M.; Sadowska M.; Michna, A. and Szczepaniak, K. (2013). Mechanisms of nanoparticle and bioparticle deposition - Kinetic aspects. *Colloids Surf. A*. 439:3
- [4] Tumbek, L. and Winkler, A. (2012). *Surf. Sci.* 606, L55–L58
- [5] Pimpinelli, A.; Tumbek, L. and Winkler, A. (2014). *J. Phys. Chem. Lett.* Mar 20, 5(6): 995–998.
- [6] Chang, T. C.; Hwang, I. S. and Tsong, T. T.(1999). *Phys. Rev. Lett.* 83, 1191–1194.
- [7] Chang, T. C.; Chatterjee, K., Chang S. H.; Lee, Y. H. and Hwang I. S. (2011). *Surface Science* 605, 1249–1256.
- [8] Hwang, I. S.; Chang, T. C.; Tsong, T. T. (1998). *Phys. Rev. Lett.* 80, 4229.
- [9] Hwang, I. S.; Chang, T. C.; Tsong, T. T. (2000). *Jap. J. Appl. Phys.* 39, 4100.
- [10] Blackman, J. A. and Mulheran, P. A. (1996). *Phys. Rev. B* 54, 11681.
- [11] González, D. L.; Pimpinelli, A. and Einstein, T. L.(2011). *Phys. Rev. E*. 84, 011601.
- [12] O'Neill, K. P.; Grinfeld, M. and Lamb W. (2012). *Phys. Rev. E*. 85, 021601 .
- [13] Amar, J. G. and Popescu, M. N. (2004). *Phys. Rev. B* 69, 033401.
- [14] Shi, F.; Shim, Y. and Amar, J. G. (2009). *Phys. Rev. E* 79, 011602.
- [15] Amar, J. G.; Popescu, M. N.; Family, F. (2001). *Surf. Sci.* 491, 239.
- [16] Mulheran, P. A.; O'Neill, K. P.; Grinfeld, M. and Lamb, W. (2012). *Phys. Rev. E*. 86, 051606.
- [17] Grinfeld, M.; Lamb, W.; O'Neill, K. P. and Mulheran, P. A.(2012). *J. Phys. A: Math. Theor.* 45 015002.
- [18] Castellano, C. and Politi, P. (2001). *Phys. Rev. Lett.* 87, 056102.
- [19] Castellano, C. and Politi, P. (2002). *Phys. Rev. E*. 66, 031605
- [20] Castellano, C. and Politi, P. (2002). *Phys. Rev. E*. 66, 031606.
- [21] Krug, J.; Politi, P. and Michely, T. (2000). *Phys. Rev. B*. 61, 14037.

- [22] Kallabis, H.; Krapivsky, P. L. and Wolf, D. E. (1998). *Eur. Phys. J. B.* 5, 801-804.
- [23] Zhang, Z. and Lagally, M. G.(1997). *Science* 276, 377.
- [24] Meakin, P. in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, edited by C. Domb and J. L. Leibowitz (Academic, New York, 1988), Vol. 12, p. 335.
- [25] Jullien, R. and Kolb, M. (1984). *J. Phys. A*, 17, L639 .
- [26] Pimpinelli, A. and Einstein, T. L. (2007). *Phys. Rev. Lett.* 99, 226102.
- [27] Li, M.; Han, Y. and Evans, J. W. (2010). *Phys. Rev. Lett.* 104, 149601.
- [28] Pimpinelli, A. and Einstein, T. L. (2010). *Phys. Rev. Lett.* 104, 149602.
- [29] Oliveira, T. J. and Aarão Reis, F. D. A. (2011). *Phys. Rev. B* 83, 201405(R).
- [30] Oliveira, T. J. and Aarão Reis, F. D. A. (2012). *Phys. Rev. B* 86, 115402.
- [31] Treat, R. P. (1997). *J. Phys. A: Math. Gen.* 30, 2519–2543 .
- [32] Cheng, Z. and Redner, S. (1988). *Phys. Rev. Lett.* 60, 2450–3 .
- [33] González, D. L.; Pimpinelli, A. and Einstein, T. L. (Sometime a *Phys. Rev. E*). Fragmentation approach to the one-dimensional point-island model with hindered aggregation.

Dirección del autor

Diego Luis González

Departamento de Física, Universidad del Valle, Cali - Colombia

diego.luis.gonzalez@correounivalle.edu.co