



# **Crecimiento Epitaxial Sobre Sustratos Unidimensionales con Agregación y Nucleación Obstaculizadas**

**Julián Andrés Sánchez Muñoz**

Universidad de Valle  
Facultad de Ciencias Naturales y Exactas, Departamento de Física  
Cali, Colombia  
2018



# **Crecimiento Epitaxial Sobre Sustratos Unidimensionales con Agregación y Nucleación Obstaculizadas**

**Julián Andrés Sánchez Muñoz**

Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título:  
**Físico**

Director:  
Ph.D. Diego Luis González Cabrera

Línea de Investigación:  
Mecánica Estadística fuera del equilibrio  
Grupo de Investigación:  
Física Teórica del Estado Solido

Universidad de Valle  
Facultad de Física, Departamento ciencias naturales y exactas.  
Cali, Colombia  
2018



# Dedicatoria

*“Decid al justo que le irá bien, porque comerá de los frutos de sus manos.” Isaías 3:10...*



# Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecerle a Dios, porque sin él, nada de esto hubiera sido posible.

Un sincero agradecimiento a la Universidad del Valle por permitirme ser parte de su comunidad educativa, proporcionarme las herramientas y los soportes necesarios para el desarrollo normal de mis actividades académicas como estudiante de pregrado y llevar a cabo la culminación de este trabajo de grado.

Un fraternal agradecimiento al grupo de física teórica del estado sólido y sus miembros, por su apoyo incondicional. Más particularmente al grupo por su aporte económico.

Gracias al Dr. Manuel Alfonso Camargo Chaparro del Centro de Investigación en Ciencias Básicas y Aplicadas—*CICBA* y de la Universidad Antonio Nariño - Campus Farallones, Km 18 vía Cali-Jamundí, Cali, Colombia, quien contribuyo en el enriquecimiento del presente trabajo.

Se le agradece al Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación (Colciencias) bajo el proyecto 123365842816, grant FP44842-014-2015 con el apoyo auxiliar de la Vicerrectoría de Investigaciones de la Universidad del Valle (C.I. 1072) por su respaldo financiero.

Un agradecimiento especial al profesor Dr. Diego Luis González Cabrera del Dpto. de Física de la Facultad de Ciencias Naturales y Exactas de la Universidad del Valle, quien dirigió excelentemente esta investigación, y con su conocimiento condujo a la finalización exitosa del presente documento.

Finalmente, gracias a mis padres, familiares y amigos; es apoyo incondicional que me alentó y motivó constantemente para alcanzar este nuevo logro.



## Resumen

Se estudia el efecto de obstaculizar la agregación y la nucleación en el proceso de formación de islas por crecimiento epitaxial (EG), en donde se ha aplicado crecimiento a uno y dos pasos, y se consideraron dos modelos de islas: islas puntuales y extendidas. Para el modelo de crecimiento a un paso, los monómeros son depositados secuencialmente, y la interacción monómero-isla es obstaculizada por una barrera adicional, caracterizada por una longitud  $l_a$ , para un tamaño núcleo de crítico arbitrario  $i$ , en los modelos de isla puntual y extendida. Así, para  $l_a = 0$ , las islas se comportan como sumideros perfectos, mientras que para  $l_a \rightarrow \infty$  ellas se comportan como fronteras reflectoras. Para valores intermedio de  $l_a$ , el sistema exhibe una mezcla entre las propiedades de dos procesos diferentes, agregación limitada por difusión (*DLA*) y agregación limitada por reacción (*RLA*).

Para el modelo de crecimiento a dos pasos, todos los monómeros son depositados instantáneamente en el primer paso, para luego ser depositados secuencialmente en la segunda etapa, esto es para núcleo crítico  $i = 1$ , en un modelo de isla puntual. Las interacciones tipo: monómero-monómero e isla-monómero son limitadas por barreras adicionales caracterizadas por  $l_n$  y  $l_a$ , respectivamente. En analogía con el modelo de crecimiento a un paso, los monómeros se comportan como sumideros perfectos si  $l_n = 0$ , y reflectores perfectos si  $l_a \rightarrow \infty$ . Finalmente, el sistema manifiesta una mezcla de todos los procesos, para  $l_a$  y  $l_n$  intermedios.

Para ambos modelos de crecimiento se calculan los exponentes críticos de las densidades de monómeros e islas para baja cobertura y en el régimen de agregación. La distribución de zona de captura (*CZ*) y la distribución de espaciamentos (*gaps*), también son calculadas, para  $i = 1$ , en el modelo de crecimiento a dos pasos. La distribución de tamaño de islas (*ISD*), se calcula en ambos modelos de crecimiento. Los resultados de los modelos analíticos, son comparados en todo tiempo con los resultados dado por Monte-Carlo cinético (*kMC*) y resultados previamente establecidos en la literatura. Los modelos propuestos describen excelentemente el comportamiento estadístico del sistema para valores arbitrarios de  $l_a$  y  $l_n$ , con  $i = 1$  y  $2$ .

**Palabras clave:** modelo de crecimiento a un paso, deposición secuencial, modelo de crecimiento a dos pasos, deposición instantánea, crecimiento epitaxial, espaciamento, zona de captura, tamaño núcleo de crítico.

## Abstract

We study the effect of to hinder the aggregation and nucleation on the island formation process of islands for epitaxial growth, where we've been applied growth to one- and two-steps, and

also we've considered two models of islands: point-island and extended-island. For the one-step growth (*1SG*) model, the monomers are deposited sequentially, and the attachment monomer-island is an attachment for an additional barrier, characterized for a length  $l_a$ , for an arbitrary critical nucleus size  $i$ , in the models of point- and extended-island. Thus, for  $l_a = 0$ , the islands behave as perfect sinks, while for  $l_a \rightarrow \infty$ , they behave as reflecting boundaries. For intermediate values of  $l_a$ , the system exhibits a crossover between the properties of two different processes, diffusion-limited aggregation and reaction-limited aggregation.

For the two-step growth (*2SG*) model, all monomers are deposited instantaneously at the first step, for later to be deposited sequentially at the second step, that is for  $i = 1$ , in a point-island model. The kinds of attachment: monomer-monomer and island-monomer are hindered for additional barriers, characterized for  $l_n$  and  $l_a$ , respectively. In analogy with the one-step growth (*1SG*) model, the monomers behave like perfect sinks if  $l_n = 0$ , and reflecting perfects if  $l_a \rightarrow \infty$ . Finally, the system show a crossover of all process, for intermediate values of  $l_a$  and  $l_n$ .

For same growth models, we calculate the growth critical exponents of the densities of monomers and islands or low coverage and aggregation regime, in same models of growth. The capture-zone (*CZ*) distribution and the gap distribution, also they're calculated, for  $i = 1$ , in the two-step growth model. The island size distribution (*ISD*), it calculates in same growth models. The results of the analytical models are tested in all time with the results of kinetical Monte-Carlo (*kMC*) and previously established results. The proposed model describes excellently the statistical behavior of the system for arbitrary values of  $l_a$  and  $l_n$ , with  $i = 1$  y 2.

**Keywords: one-step growth model, sequential deposition, two-step growth model, instantaneous deposition, epitaxial growth, gap, capture-zone, critical nucleus size**

# Índice general

<b>Agradecimientos</b>	<b>VII</b>
<b>Resumen</b>	<b>IX</b>
<b>Lista de símbolos</b>	<b>3</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>7</b>
<b>2. Modelo de EG a un paso (1SG)</b>	<b>11</b>
2.1. Modelo analítico . . . . .	12
2.2. Aproximación auto-consistente de los kernels . . . . .	14
2.3. Cálculo de los kernels de captura. . . . .	17
2.4. Resultados y Discusión . . . . .	21
<b>3. Modelo de EG a dos pasos (2SG)</b>	<b>27</b>
3.1. Modelo Analítico . . . . .	28
3.2. Barreras nulas . . . . .	30
3.3. Barrera de agregación fuerte . . . . .	35
3.4. Barrera de nucleación fuerte . . . . .	37
3.5. Barreras fuertes . . . . .	39
<b>4. Conclusiones y Perspectivas</b>	<b>43</b>
4.1. Conclusiones . . . . .	43
4.2. Perspectivas . . . . .	44
4.2.1. Modelo de EG a un paso (1SG) . . . . .	44
4.2.2. Modelos de EG a dos pasos (2SG) . . . . .	44
<b>A. Solución de las RE para kernels constantes</b>	<b>45</b>
<b>B. Solución de las ecuaciones del gap</b>	<b>47</b>
<b>C. Método auto-consistente</b>	<b>51</b>
<b>D. Propiedades de escala y exponentes críticos</b>	<b>53</b>
D.0.1. exponentes críticos del kernel de nucleación . . . . .	54

D.0.2. Exponentes de crecimiento de las densidades . . . . .	55
<b>A. Exponentes, propiedades de escala y kernels para el SG2</b>	<b>57</b>
A.1. Exponentes de crecimiento en un protocolo de deposición instantánea . . . . .	57
A.2. kernel de nucleación y MF . . . . .	59
A.3. Publicaciones . . . . .	61

# Lista de símbolos

A continuación se incluyen símbolos generales (con letras latinas y griegas), subíndices y abreviaturas que se usarán durante el presente documento.

## Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Definición
$A$	Régimen de agregación.	
$C$	Régimen de covalencia.	
$D$	Tasa constante de difusión.	
$F$	Tasa constante de deposición.	
$EI$	Isla extendida.	
$I$	Régimen intermedio.	
$k_B$	Constante de Boltzmann.	
$\mathcal{L}$	Tamaño del sustrato.	
$L$	Régimen de baja cobertura.	
$l_a$	Longitud asociada a la agregación.	$l_a = e^{\epsilon_a/k_B T} - 1$
$l_n$	Longitud asociada a la nucleación.	$l_n = e^{\epsilon_n/k_B T} - 1$
$\mathcal{N}$	Cantidad de monómeros.	
$\mathcal{N}_s$	Cantidad de islas de tamaño $s$ .	
$n_1$	Densidad local de monómeros.	
$N_s$	Densidad de islas estables de tamaños $s(i + 1 \leq s)$ .	$\mathcal{N}_s/\mathcal{L}$
$N_1$	Densidad de monómeros.	$N_1 = \sum_{s=1}^i \eta_s$
$N$	Densidad de islas.	$N = \sum_{i+1 < s} N_s$
$P^{(n)}$	Distribución de espaciamentos entre monómeros.	
$p_s^{(0)}$	Densidad de probabilidad.	

Símbolo	Término	Definición
$p^{(n)}$	Distribución de los primeros $n$ vecinos.	
$P(s)$	Distribución de tamaño de isla.	$P(s) = N_s/N$
$P_{CPZ}$	Distribución de zona de captura.	$P_{CPZ}(u) = 2p^{(1)}(2u)$
$r$	Tasa de hopping.	$r = 2D$
$\Re$	Radio entre difusión y deposición.	$\Re = D/F$
$t$	Tiempo de evolución.	
$T$	Temperatura.	
$y$	Tamaño de un gap local.	
$z$	Distancia entre los centros de las islas.	$z = 1/N(\theta_z)$

## Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Definición
$\gamma$	Fracción del sustrato vacía.	$\gamma = 1 - \theta + N_1(EI)$ $\gamma = 1 - N(PI)$
$\epsilon_a$	Barrera de energía asociada a la agregación.	
$\epsilon_n$	Barrera de energía asociada a la nucleación.	
$\eta_s$	Densidad de islas inestables ( $s \leq i$ ).	$\mathcal{N}_s/L$
$\theta$	Cobertura.	$\theta \approx Ft$
$\xi_u$	Longitud de nucleación	$1/\xi_u^2 = (i+1)\sigma_u N_1^i$
$\xi$	Longitud de captura de monómeros	$1/\xi^2 = 1/\xi_u^2 + \sum_{l+1 \leq s} \sigma_s N_s$
$\sigma_u$	Kernel de nucleación.	
$\sigma_s$	Kernel de agregación de islas estables de tamaño $s$ .	
$\tau_a$	Tiempo típico de agregación.	$\tau_a = y(y + 6l_a)/12D$
$\tau_n$	Tiempo típico de nucleación.	
$\tau_{tf}$	Tiempo típico transversal.	$\tau_{tr} = y^2/12D$
$\tau_{dep}$	Tiempo típico de deposición.	$\tau_{dep} = 1/Fy$
$\omega_n$	Tasa de nucleación.	$\omega_n = \langle \tilde{\omega}_n \rangle$
$\tilde{\omega}_n$	Tasa local de nucleación.	

## Subíndices

<b>Subíndice</b>	<b>Término</b>
<i>i</i>	tamaño de núcleo crítico.
<i>u</i>	islas inestables.
<i>s</i>	tamaño de islas.

## Abreviaturas

<b>Abreviatura</b>	<b>Término</b>
DLA	Agregación limitada por difusión
EI	Isla extendida.
EG	Crecimiento epitaxial.
gap	Espaciamiento entre las islas
ISD	Distribución de tamaño de isla
kMC	Monte Carlo cinético
MF	Campo medio.
PI	Isla puntual.
RE	Ecuaciones de tasa
RLA	Agregación limitada por reacción



# Capítulo 1

## Introducción

El crecimiento epitaxial (EG), es uno de los procesos más utilizados en la fabricación de dispositivos nano y microelectrónicos, así como también en la producción de superficies y recubrimientos a escala microscópica [?, ?, ?]. Entre los métodos de deposición más utilizados, está el “*crecimiento epitaxial por haces moleculares*” (MBE), el cual consiste en la evaporación de fuentes sólidas de manera que se produzcan haces moleculares dirigidos a un sustrato. Típicamente, el material usado para depositar, es diferente al del sustrato (heteroepitaxia). Por su naturaleza, el EG involucra complejos procesos fuera del equilibrio que aún no han sido entendidos totalmente. De esta forma, el EG se ha constituido en un desafío para la comunidad académica y científica que lo ha estudiado por más de 30 años.

En el EG, las unidades elementales de crecimiento llamadas monómeros (usualmente átomos, moléculas, o coloides), son depositadas sobre una superficie plana o escalonada (sustrato). En el protocolo de deposición secuencial los monómeros son depositados uno a uno con una tasa constante  $F$ . A la cantidad de monómeros sobre el sustrato,  $\theta$ , se le denomina usualmente cobertura. Una vez depositados los monómeros, se difunden sobre el sustrato efectuando marcha aleatoria (difusión) hasta formar eventualmente conglomerados de monómeros denominados “clusters” o “islas”. Básicamente, en el EG intervienen tres procesos diferentes: nucleación, agregación y difusión. La difusión, es el mecanismo básico de transporte de materia. La nucleación, es el proceso en el cual un grupo de monómeros forman una isla estable. Entendiendo, isla estable como un conglomerado de monómeros, cuyo tiempo de vida media es mucho mayor que el tiempo típico de evolución del sistema. Por otra parte, la agregación sucede cuando un monómero coalesce con una isla estable, aumentando el tamaño de la isla en una unidad [?, ?, ?, ?, ?, ?, ?, ?, ?, ?, ?, ?, ?, ?]. El observable que da información de la cantidad de monómeros e islas por unidad de longitud de sustrato, es denominado densidad (número de monómeros por unidad de longitud).

Los primeros estudios teórico-experimentales sobre nucleación en películas delgadas, se enfocaron en las propiedades de escalamiento de la densidad promedio de clusters o islas,  $N$ , en función de la tasa de deposición  $F$ . Estos estudios predicen  $N \sim F^\alpha$ , con  $\alpha$ , como un “exponente de crecimiento”. Posteriormente, la distribución de tamaños de islas (ISD) fue investigada usando expresiones semi-empíricas. Estos estudios encontraron buenos ajustes

con los resultados numéricos dados por las simulaciones de Monte Carlo cinético (kMC) [?, ?, ?]. También se observó que en una dimensión las tasas de nucleación y agregación dependen explícitamente del tiempo y por tal razón, las densidades de islas y de monómeros no pueden ser descritas por ecuaciones diferenciales con coeficientes constantes [?].

Estudios posteriores, se han enfocado en otra propiedad del proceso de crecimiento, denominada zona de captura (CZ) [?]. La CZ es la región del sustrato más cercana a una isla dada que a cualquier otra isla sobre el sustrato. Al igual que ocurre con la ISD, la forma funcional de la distribución de CZ no se conoce explícitamente pero ha sido estudiada en numerosos trabajos [?, ?, ?, ?, ?, ?, ?].

Los modelos estándar de EG están basados en el régimen de agregación limitada por difusión o DLA por sus siglas en inglés. En el régimen DLA, las reacciones básicas (nucleación y agregación) pueden considerarse instantáneas; ya que, el tiempo típico que tardan los monómeros en agregarse o nuclearse es despreciable en comparación con el tiempo que tardan difundiendo sobre el sustrato. Sin embargo, en ciertos sistemas la agregación a una isla puede estar ralentizada sugiriendo la presencia de barreras de energía adicionales. Estas barreras pueden deberse a la tensión, cuyo ejemplo más emblemático de nucleación y crecimiento en dos dimensiones (2D) de islas es el  $Ge$  sobre una capa de  $Pb$  que recubre una superficie de  $Si(111)$  [?, ?, ?, ?]. Las barreras de agregación, pueden ser usadas para modelar el funcionamiento de un catalizador, como en el caso del grafeno en metales [?, ?, ?, ?] y óxidos [?]. En metales, las islas individuales de grafeno se mueven con una tasa constante, implicando que su crecimiento es controlado por una tasa de agregación debida al carbono que se encuentra en la frontera de las islas. Puesto que, el carbono viene a funcionar como un precursor en una reacción catalizada por el metal, este tipo particular de proceso es clasificado como agregación limitada por reacción (RLA). En los RLA el tiempo requerido para una agregación es mucho mayor que el asociado a la difusión. Como ejemplo final se tiene la nucleación obstaculizada por una barrera observada en sistemas metálicos (111) homoepitaxiales [?, ?] y por deposición de  $Fe$  en grafeno [?].

Hasta ahora la mayoría de investigaciones teóricas se han limitado al crecimiento en el régimen DLA. De los pocos estudios que han considerado el régimen RLA, posiblemente el más prominente está dado por [?] para islas en dos dimensiones. Recientemente se presentaron algunos resultados para islas puntuales en una y en dos dimensiones [?, ?]. En estos trabajos se estudió la evolución temporal de las densidades de islas y de monómeros así como también la distribución de las distancias entre islas adyacentes para un modelo de EG en el cual la agregación se encontraba obstaculizada.

El presente trabajo tiene como objetivo ofrecer un análisis detallado del efecto de barreras energéticas que obstaculizan la agregación y/o nucleación en la distribución de tamaño de islas para dos diferentes protocolos de crecimiento en sustratos unidimensionales. Para valores pequeños de las barreras el sistema se encuentra en el régimen DLA mientras que para valores grandes entra en el RLA. En el caso de barreras con valores intermedios se encuentra un comportamiento que mezcla propiedades de los dos regímenes mencionados.

Como se mencionó anteriormente, los modelos analíticos básicos de EG deben incluir al

menos tres procesos diferentes: nucleación, agregación y difusión. Una vez depositados, los monómeros se difunden sobre el sustrato con una tasa de  $2D$  con  $D = D_0 \exp(-\epsilon_d/(k_b T))$  la constante de difusión,  $\epsilon_d$  la barrera asociada a la difusión,  $k_b$  es la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura del sustrato. En el modelo propuesto, el sustrato es lineal y tiene una longitud  $\mathcal{L}$ . Se define el tamaño de núcleo crítico,  $i$  como el tamaño máximo promedio que puede tener una isla inestable. En los modelos propuestos, las islas con tamaño superior a  $i$  se consideran estables e inmóviles. Por su parte, islas con tamaño igual o menor a  $i$  se consideran inestables, esto significa que, los monómeros que pertenecen a estas islas pueden alejarse a una tasa  $2D$  [?, ?, ?]. En los montajes experimentales de EG la temperatura  $T$  y la tasa de deposición  $F$  pueden controlarse fácilmente y por lo tanto pueden usarse como parámetros conocidos en modelos teóricos. De hecho, usualmente  $T$  se selecciona de tal forma que los monómeros no se evaporen después de su deposición.

Una nucleación ocurre cuando un conjunto de  $i + 1$  monómeros dan origen a una isla estable, es decir, ocurre cuando una isla inestable de tamaño  $i$  captura a un monómero libre. Por su parte, la agregación ocurre cuando un monómero se une a una isla estable aumentando su tamaño en una unidad. En los modelos estándar de EG los procesos de agregación y nucleación son instantáneos, lo que significa, que ocurren una vez los monómeros entran en el rango de interacción de las islas. En los modelos propuestos en este trabajo, los procesos de nucleación y agregación están obstaculizados por barreras adicionales,  $\epsilon_n$  y  $\epsilon_a$ , respectivamente. Estas barreras disminuyen la tasa de salto de los monómeros hacia las islas en cada reacción; así para nucleación  $D_n = D_0 \exp(-(\epsilon_d + \epsilon_n)/(k_b T))$  y para la agregación  $D_a = D_0 \exp(-(\epsilon_d + \epsilon_a)/(k_b T))$ . La asimetría entre las constantes de difusión puede cuantificarse por medio de las longitudes asociadas de nucleación y agregación,  $l_n + 1 = D/D_n$  y  $l_a + 1 = D/D_a$ , respectivamente. Para barreras no nulas, las reacciones no ocurren en el primer encuentro entre monómeros y las islas. De hecho, para barreras suficientemente grandes muchos encuentros son necesarios antes de que ocurra una agregación o nucleación haciendo que el tiempo requerido para que ocurra una reacción sea mayor que el de difusión. Este es el régimen de agregación limitada por reacción (RLA).

Por otro lado, en una dimensión existen dos formas de representar las islas. En el caso más simple, se considera que las islas ocupan un solo sitio del sustrato, y su tamaño es simplemente la cantidad de monómeros que la forman. Esta representación se denomina modelo de isla puntual. En el caso del modelo de isla extendida, las islas tienen permitido crecer lateralmente y su tamaño es la longitud que ocupa en el sustrato (ver Fig (1-1)). Particularmente en  $1D$ , las islas dividen el sustrato en intervalos independientes llamados *gaps* o espaciamientos, como se muestra esquemáticamente en la Fig.(1-1). Un monómero depositado en un gap en particular debe eventualmente agregarse a una de las islas que pertenecen al gap, o coalescer con una isla inestable para nuclear una nueva isla estable. En ningún caso un monómero puede pasar de un gap a otro.

El comportamiento macroscópico del sistema puede entenderse en términos de las escalas de tiempo asociadas a los procesos microscópicos dentro de un solo gap de longitud arbitraria  $l$  [?, ?, ?]. Algunas de estas escalas se definen a continuación. El tiempo típico de agregación de un solo monómero dentro del gap es  $\tau_a$ , mientras que el tiempo promedio necesario para

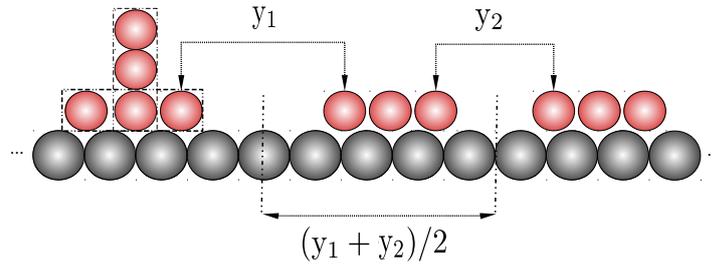


Figura 1-1: Descripción gráfica de tres islas extendidas adjuntas (esferas rojas) separadas por dos *gaps* de longitudes  $y_1$  y  $y_2$ . La longitud de la zona de captura de la isla central está definida como la bisección de los *gaps* a la derecha y a la izquierda de una isla dada,  $l_{cz} = (y_1 + y_2)/2$ . También, se muestra la representación (isla a la izquierda) de un isla puntual.

que el monómero alcance por primera vez una de las islas en los extremos del gap de denota como  $\tau_{tr}$ . Se define el tiempo típico entre deposiciones consecutivas como  $\tau_{dep} = (F y)^{-1}$ . Finalmente se tiene el tiempo típico de nucleación denotado como  $\tau_n$ . El valor relativo de estas escalas de tiempo dan lugar a diferentes regímenes de evolución; por lo que sistemas con escalas de tiempo diferentes, tienen comportamientos macroscópicos diferentes. Por ejemplo, cuando la agregación no está obstaculizada  $\tau_{tr} \approx \tau_a$ , lo que implica que el monómero va a agregarse al primer encuentro con la isla. En este caso el sistema se encuentra en el régimen DLA. Para el caso opuesto en donde la barrera de agregación es grande,  $\tau_{tr} \ll \tau_a$ , implicando que el sistema está es el régimen RLA.

En este trabajo dos protocolos diferentes de deposición son considerados. En el primer protocolo (1SG) la deposición se realiza de forma secuencial a una tasa constante  $F$ , de tal forma que, la cobertura es simplemente  $\theta = F t$ . Dado que en este protocolo existen muchas escalas diferentes de tiempo solo se considerará obstaculizada la agregación, considerando islas extendidas y puntuales con un núcleo crítico arbitrario  $i$ . Por su parte, en el segundo protocolo de crecimiento la deposición se realiza en dos etapas [?, ?] (2SG). En la primera cierto número de monómeros son depositados simultáneamente mientras que en la segunda se realiza deposición secuencial. Para este protocolo se consideran barreras adicionales en nucleación y/o agregación, pero limitandonos al caso  $i = 1$  en el modelo de islas puntuales.

Para ambos protocolos se calcula tanto teórica como numéricamente las densidades de islas y de monómeros así como también la distribución de tamaño de islas. El modelo analítico usado en el estudio del primer protocolo es una generalización del método auto-consistente propuesto por primera vez por Amar, Popescu y Family [?] para el régimen DLA con  $i = 1$ . Como se explicara más adelante, el estudio del segundo protocolo es más simple y no requiere del uso de un método auto-consistente. Finalmente es importante resaltar que algunos de los resultados obtenidos durante el desarrollo de esta tesis fueron publicados en las Refs. [?, ?]

## Capítulo 2

### Modelo de EG a un paso (1SG)

Se considera un modelo de EG a un solo paso, con protocolo de deposición secuencial a una tasa constante  $F$ , sobre un sustrato de tamaño finito  $\mathcal{L}$ . Una vez depositados, los monómeros empezarán a marchar aleatoriamente sobre el sustrato, hasta nuclearse formando nuevas islas estables, o hasta que son capturados por las islas en la frontera del *gap*. Se consideran los modelos de islas puntuales y extendidas, para un tamaño de núcleo crítico arbitrario  $i$ . Despreciando la evaporación de monómeros sobre el sustrato la cobertura esta dada simplemente por  $\theta = Ft$ .

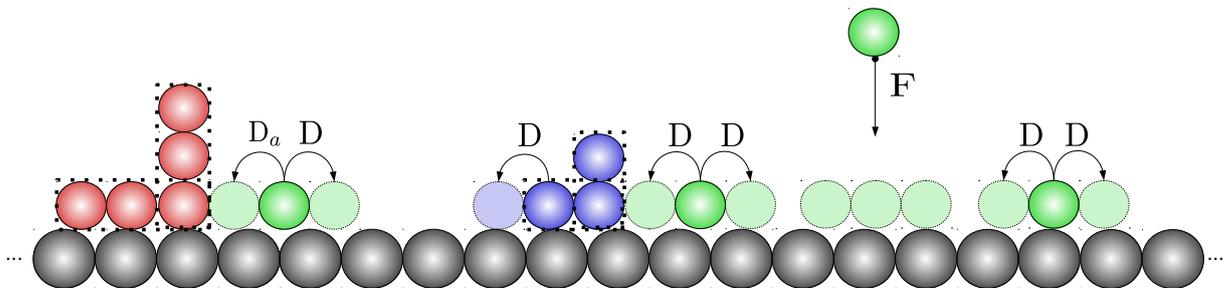


Figura 2-1: Representación esquemática de los procesos implicados en el EG, para islas extendidas, como agregación, nucleación, deposición y difusión, respectivamente. Las islas con tamaño menor a  $i + 1$  son inestables (esferas azules). Por otro lado, los monómeros (esferas verdes), se difunden con una tasa  $D_a = D e^{\epsilon_a/k_B T}$  en las vecindades de las islas estables (esferas rojas). Se debe resaltar, que el dibujo representa como se verían las islas puntuales estable e inestables, más no, sus procesos.

Por simplicidad solo las agregaciones van a estar obstaculizadas por una barrera adicional,  $\epsilon_a$ , con la una longitud asociada,  $l_a$ . En los modelos estándar de EG, los monómeros libres se difunden en el sustrato con una tasa de salto  $r = 2D$ , hasta que son capturados por islas estables (agregación) o por islas inestables de tamaño  $i$  (nucleación). En el modelo propuesto la tasa de salto hacia las islas estables está afectada por una barrera adicional  $\epsilon_a$ ,

la cual reduce la tasa de salto hacia las islas. Como es usual, se asocia a  $\epsilon_a$  una longitud característica  $l_a = e^{\epsilon_a/k_B T} - 1$  [?, ?, ?, ?, ?], que da información de la asimetría entre  $D$  y  $D_a$  como  $D/D_a = l_a + 1$  (ver Fig.(2-1)). Por su parte, la deposición se realiza exclusivamente sobre sitios vacíos condicionando la aplicabilidad del modelo a regímenes de baja cobertura. Por esta razón en la simulaciones computacionales, la cobertura máxima no superará  $\theta_{max} = 0,25$ . Para estos valores de cobertura, la fracción de sitios vacíos en el sustrato está alrededor del 95 % para islas puntuales y 80 % para islas extendidas. Siguiendo el orden de ideas, como la deposición sobre sitios ocupados será en el porcentaje restante, el proceso en si mismo, es despreciable.

En este capítulo se estudia en el efecto de la barrera de agregación en la formación de islas, prestando especial atención a la distribución de tamaño de islas (ISD). En todos los casos se compararán los resultados dados por la aproximación de campo medio (MF) y el método de Monte-Carlo cinético (kMC).

## 2.1. Modelo analítico

Sean  $N_1$  y  $N_s$ , las densidades promedio de monómeros e islas de tamaño  $s$ , respectivamente. Por su parte, la densidad de monómeros  $N_1$  se expresa en términos de la densidad  $\eta_s$  de islas inestables con  $s \in [1; i]$ ,  $N_1 = \sum_{s=1}^i \eta_s$ . En general, la evolución temporal de las densidades de monómeros e islas, en términos de la cobertura  $\theta$ , pueden ser descritas usando la teoría clásica de nucleación, por medio de las ecuaciones de tasa (RE). Así, para el modelo en cuestión [?, ?], se tiene:

$$\frac{dN_1}{d\theta} = \gamma - (i+1)\Re\sigma_u N_1^{i+1} - \Re N_1 \sum_{s \geq i+1} \sigma_s N_s, \quad (2-1)$$

con  $N_1(0) = 0$  y  $N_s(0) = 0$  para todo  $s > i$ . El primer término de la Ec.(2-1) representa la deposición de monómeros sobre el sustrato, el segundo la nucleación y tercer término la agregación. Los factores  $\sigma_u$  y  $\sigma_s$ , corresponden a los kernel de captura asociados a la nucleación y agregación, respectivamente. Estas cantidades en general, son funciones del tiempo y dan información de las fluctuaciones espaciales de la densidad de monómeros en presencia de islas estables e inestables. Consecuentemente,  $\sigma_u$  y  $\sigma_s$  se pueden calcular de forma aproximada por medio de una descripción local de la densidad de monómeros en las vecindades de las islas. Finalmente,  $\gamma$  es la porción del sustrato que no se encuentra ocupado por islas. De esta forma,  $\gamma = 1 - Ft + N_1$  para islas extendidas, mientras que para islas puntuales  $\gamma = 1 - N$ . Por su parte, la constante  $\Re = D/F$  es el cociente entre las tasas de difusión y deposición. En los montajes experimentales, la constante  $D$  es usualmente mucho más grande que  $F$ ; por lo tanto,  $\Re \gg 1$ . En las simulaciones numéricas, se tomó  $\Re \sim 5 \times 10^6$ . De forma análoga, la densidad de islas de tamaño  $s$  evoluciona de acuerdo a,

$$\frac{dN_s}{d\theta} = \Re N_1 (\sigma_{s-1} N_{s-1} - \sigma_s N_s). \quad (2-2)$$

Donde  $\sigma_{s=i} = \sigma_u$  con  $N_i = \eta_i$ . En la Ec.(2-2), los términos al lado derecho representan la agregación de monómeros a islas de tamaño  $s - 1$  y  $s$  [?]. Por medio de la solución del sistema dado por las Ecs. (2-1) y (2-2), se puede estudiar la evolución temporal de la *ISD*,  $P(s) = N_s/N$ , con  $N = \sum_{s>i} N_s$ , la densidad total de islas.

Por su parte, la evolución temporal de la densidad de islas es obtenida sumando la Ec.(2-2) sobre  $s > i$ , resultando:

$$\frac{dN}{d\theta} = \sigma_u \Re N_1 \eta_i. \quad (2-3)$$

Por facilidad nuevamente, se usará la relación de Walton:  $\eta_i \approx N_1^i$  [?, ?]. Como es usual, se define el kernel de captura promedio, como:

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{N} \sum_{s \geq i+1} \sigma_s N_s. \quad (2-4)$$

De esta forma, la dinámica del sistema se reduce a,

$$\frac{dN_1}{d\theta} = \gamma - (i+1) \Re \sigma_u N_1^{i+1} - \bar{\sigma} \Re N_1 N, \quad (2-5)$$

y

$$\frac{dN}{d\theta} = \Re \sigma_u N_1^{i+1}. \quad (2-6)$$

En este modelo de EG la evolución de  $N$  y  $N_1$ , presenta tres regímenes diferentes. En el régimen de baja cobertura (L), el sistema está dominado por la difusión de monómeros libres de tal forma que la nucleación y la agregación son eventos poco frecuentes, por lo que a  $N_1 \approx \theta$ . Para coberturas grandes se tiene el régimen de agregación (A), donde, la agregación es privilegiada sobre la nucleación. Se debe notar, que en este régimen, la densidad de monómeros evoluciona cuasi-estacionariamente, puesto que la agregación se balancea con la deposición, de tal forma que la densidad de monómeros cambia lentamente. Por esta razón, el kernel de agregación promedio cumple  $1 - \bar{\sigma} \Re N_1 N \approx 0$ . En contraste con el régimen L, la evolución temporal de las cantidades macroscópicas del régimen A, esta fuertemente afectada por la barrera de energía adicional. Para ambos regímenes, L y A, las densidades evolucionan de acuerdo a  $N_1 \propto \theta^\chi$  y  $N \propto \theta^\beta$ , con  $\beta$  y  $\chi$  números reales, denominados como exponentes de crecimiento. En el régimen intermedio I, que se encuentra entre A y L, hay una competencia entre nucleación y agregación [?].

Por su parte, las Ecs. (2-5) y (2-6) se pueden escribir de forma equivalente introduciendo las longitudes captura,  $\xi_u$  y  $\xi$ . Usando las longitudes de captura en las Eqs. (2-5) y (2-6), estas toman la forma:

$$\frac{dN_1}{d\theta} = \gamma - \Re \frac{N_1}{\xi^2}, \quad (2-7)$$

y

$$\frac{dN}{d\theta} = \Re \frac{N_1}{(i+1)\xi_u^2}. \quad (2-8)$$

Este conjunto de ecuaciones es comúnmente llamado como las *RE* compactas [?]. La relación entre los kernels y las longitudes se obtienen fácilmente comparando las Eqs. (2-5) y (2-6) con sus contrapartes compactas. Por lo tanto:

$$\frac{1}{\xi^2} = \frac{1}{\xi_u^2} + \sum_{s \geq i+1} \sigma_s N_s, \quad (2-9)$$

y

$$\frac{1}{\xi_u^2} = (i+1)\sigma_u N_1^i. \quad (2-10)$$

Las longitudes de captura y las escalas de tiempo globales asociadas a la agregación y a la nucleación,  $\tau_a$  y  $\tau_n$ , están relacionadas acorde a [?]:

$$\frac{1}{\xi^2} = \frac{N}{D N_1} \left( (i+1) \left\langle \frac{\bar{n}_1 y}{\tau_n} \right\rangle + \left\langle \frac{\bar{n}_1 y}{\tau_a} \right\rangle \right), \quad (2-11)$$

Donde  $\langle \cdot \rangle$  representa el promedio sobre todo el ensamble de *gaps* y  $\bar{n}_1$  es la densidad promedio de monómeros libres dentro de un *gap* de tamaño  $y$ . Las *RE* pueden escribirse equivalentemente usando los *kernels*, las longitudes de captura o las escalas de tiempo  $\tau_n$  y  $\tau_a$ . Ahora, si se conoce alguno de estos conjuntos, las densidades  $N$  y  $N_1$  pueden ser obtenidas numéricamente de las *RE* correspondientes. No obstante, el cálculo de la distribución de tamaño de isla  $P(s)$  es más complejo, porque depende de los *kernel* de captura asociados a las islas de tamaño  $s$ . Lo que implica, que es necesario calcular la dependencia de los  $\sigma_s$  con el tamaño,  $s$ , de las islas en vez del simple promedio  $\bar{\sigma}$ .

El caso más simple de las *RE* corresponde a *kernels* constantes e independientes del tamaño de las islas. Por ello, tomando  $\sigma_u(\theta) = \sigma_u$ ,  $\sigma_s(\theta) = \sigma$  y definiendo el cambio de variable  $\tau = \sigma \Re \int_0^\theta N_1 d\theta$ , las ecuaciones anteriores toman la forma:

$$\frac{dN_{i+1}}{d\tau} = \frac{\sigma_u}{\sigma} N_1^i - N_{i+1}, \quad (2-12)$$

$$\frac{dN_s}{d\tau} = N_{s-1} - N_s \quad \text{para} \quad s > i+1. \quad (2-13)$$

Para coberturas grandes la solución de la Ec. (2-13) puede ser aproximada por:

$$N_{s+i+1} \approx \frac{\sigma_u}{\sqrt{\pi}\sigma} \int_z^\infty dv \exp(-v^2) \left[ \sqrt{2\tau}(v-z) \right]^{-\frac{i\chi}{1+\chi}}, \quad (2-14)$$

Donde  $\chi$  es el exponente de crecimiento de  $N_1$  y  $z = (s-\tau)/\sqrt{2\tau}$ . Posteriormente, se verá que el rango de aplicabilidad de la solución dada por la Eq. (2-14).

## 2.2. Aproximación auto-consistente de los kernels

Debido a su importancia, la forma funcional de  $P(s)$  ha sido discutida en numerosos trabajos previos. Por ejemplo, basados en argumentos de escala, evidencias numéricas y suposiciones semi-empíricas; Amar y Family propusieron la siguiente expresión independiente de la

cobertura para ajustar la ISD [?, ?, ?]:

$$P(s) = A_i s^i \exp(-i B_i x^{1/B_i}), \quad (2-15)$$

Donde  $A_i$  y  $B_i$  son parámetros de ajuste dependientes del tamaño de núcleo crítico  $i$ . Otras propuestas, consideran expresiones analíticas que relacionan a  $P(s)$  con los *kernels* de captura [?, ?, ?, ?]. En particular, Bartelt y Evans, basados en un límite continuo de la RE, obtuvieron la expresión:

$$P(s) = P(0) \exp\left(\int_0^s dx \frac{(2C_1 - 1) - \frac{dC}{dx}}{C(x) - C_2 x}\right), \quad (2-16)$$

donde  $C_1$  y  $C_2$  son aproximadamente iguales a  $\partial(\ln \bar{s})/\partial(\ln \theta)$ , y  $\sigma_s/\bar{\sigma}$ , respectivamente. Esta proposición no es difícil de evaluar; sin embargo, implícitamente requiere del conocimiento de  $\sigma_s$ . De forma más general, se puede encontrar numéricamente  $P(s)$  por medio de un método auto-consistente, para los *kernels*. Esta aproximación ha sido muy exitosa para  $i = 1$  en el régimen DLA; por ello, a continuación se generalizará para un EG con tamaño de núcleo arbitrario y barrera de agregación.

Sea  $z$  la distancia entre los centros de una isla de tamaño  $s$  y el de su vecina más cercana a la derecha. La longitud asociada al gap entre las islas adjuntas es  $y$  (ver Fig.(1-1)). Para islas puntuales  $y \approx z$ , mientras que para islas extendidas, se asumirá que no existe correlación entre los tamaño de islas vecinas. Lo que implica que la relación entre  $y$  y  $z$  puede ser aproximada por  $y \approx z - (s + \bar{s})/2$ , con  $\bar{s} = (\theta - N_1)/N$  como el tamaño promedio de islas.

La distribución  $p_s^{(0)}(z; \theta)$  se define como la densidad de probabilidad de encontrar una isla con tamaño  $s$  y con una distancia entre centros  $z$ . Por simplicidad se desprecian los efectos de la deposición de monómeros sobre la superficie de una isla y el fraccionamiento de los *gaps* debido a la nucleación. El conjunto de ecuaciones para la evolución temporal de  $p_s^{(0)}(z; \theta)$  está dada por:

$$\frac{dp_{i+1}(z; \theta)}{d\theta} = \frac{dN}{d\theta} \delta(z - \bar{z}) - \Re N_1 \tilde{\sigma}_{i+1}(y) p_{i+1}(z; \theta), \quad (2-17)$$

y

$$\frac{dp_s(z; \theta)}{d\theta} = \Re N_1 [\tilde{\sigma}_{s-1}(y) p_{s-1}(z; \theta) - \tilde{\sigma}_s(y) p_s(z; \theta)], \quad (2-18)$$

Con  $i + 1 < s$  [?]. El primer término de la Ec. (2-17) corresponde a la nucleación (Se debe notar que la función delta de Dirac  $\delta(z - \bar{z})$ , implica que la longitud del nuevo *gap* generado por nucleación siempre será igual al tamaño del *gap* promedio  $\bar{y} = \gamma/N$ ), y los términos adicionales de las Ecs. (2-17) y (2-18) representan la agregación de monómeros a islas.

Definiendo  $\theta_z$  acorde a  $z = 1/N(\theta_z)$ , es posible reescribir la Ec. (2-17), como:

$$\frac{dp_{i+1}(z; \theta)}{d\theta} = \frac{1}{z^2} \delta(\theta - \theta_z) - \Re N_1 \tilde{\sigma}_{i+1}(y) p_{i+1}(z; \theta). \quad (2-19)$$

Por definición,  $\tilde{\sigma}_s(y_s)$  es el *kernel* local de captura de una isla de tamaño  $s$  con un *gap* asociado  $y_s$ . Así, los *kernels*  $\sigma_s$  que aparecen en las RE son el promedio sobre las longitudes de

*gap* de  $\tilde{\sigma}_s(y_s)$ . En el caso de islas puntuales, los *kernels* son independientes del tamaño de las islas. Al ocupar siempre un solo sitio en el sustrato, el incremento en su tamaño, no implica cambios en el espaciamiento que hay entre ella y sus vecinas más cercanas. En contraste, las islas extendidas ocupan una región dada del sustrato. Por esta razón, el *gap* entre dos islas adjuntas cambia cuando las islas incrementan sus tamaños, por lo tanto, los *kernels* si dependen explícitamente del tamaño de las islas. En consecuencia, no es posible solucionar analíticamente las Ecs. (2-18) y (2-19). Sin embargo, los *kernels* de captura para islas extendidas pueden ser aproximados por  $\tilde{\sigma}_s(y) \approx \tilde{\sigma}_{\bar{s}}(y) = \bar{\sigma}_{\bar{s}}(z - \bar{s})$ . En consecuencia, para ambos tipos de islas se puede usar la siguiente transformación:

$$X_z = \Re \int_{\theta_z}^{\theta} N_1(\theta') \tilde{\sigma}_s(z) d\theta', \quad (2-20)$$

para reescribir las Ecs. (2-18) y (2-19), de la forma

$$\frac{dp_{i+1}}{dx_z} = \frac{1}{z^2} \delta(x_z) - p_{i+1}(x_z), \quad (2-21)$$

y

$$\frac{dp_s}{d\theta} = [p_{s-1}(x_z) - p_s(x_z)]. \quad (2-22)$$

Por ende,  $p_{i+1} = e^{-x_z} \Theta(x_z)/z^2$ , con  $\Theta(u)$  como la función de salto unitario (si  $0 \leq u, \Theta(u) = 1$ ;  $u < 0, \Theta(u) = 0$ ). Igualmente, es fácil ver que el comportamiento funcional de  $p_s(z; X_z)$  (los detalles se encuentran en el apéndice B) es:

$$p_s(z; X_z) = \frac{X_z^{s-(i+1)} \exp(-X_z)}{z^2 (s - (i + 1))!}. \quad (2-23)$$

Por su parte, el valor promedio de  $z$  para un  $s$  dado,  $\bar{z}_s$ , puede ser calculado por medio de:

$$\bar{z}_s = \frac{\sum_z z p_s(z; X_z)}{\sum_z p_s(z; X_z)}, \quad (2-24)$$

Particularmente, para coberturas suficientemente grandes, posteriores al régimen de nucleación,  $p_s(z; X_z)$  es una distribución con un máximo muy pronunciado con respecto a  $z$ , de tal forma que los *kernels* de captura pueden ser aproximados por:

$$\sigma_s = \frac{\sum_z \tilde{\sigma}_s(z) p_s(z; X_z)}{\sum_z p_s(z; X_z)} \approx \tilde{\sigma}_s(\bar{z}_s). \quad (2-25)$$

En efecto, el máximo de la distribución  $z_s^*$  también puede ser usado en la Ec. (2-25) en lugar de  $\bar{z}_s$ , en la aproximación del *kernel* dada por la Ec. (2-25) [?, ?]. No obstante, el cálculo de  $z_s^*$  es más difícil numéricamente, siendo mas conveniente usar  $\bar{z}_s$ . Aun así, el valor promedio  $\bar{z}_s$ , obtenido por la Ec. (2-24) es más grande que el valor correcto, porque el efecto del rompimiento de los *gaps* por nucleación ha sido despreciado en las Ecs. (2-17)–(2-19). Para incluir el efecto

de la nucleación, es necesario escalar la longitud, para garantizar el valor promedio correcto  $\bar{z} = \gamma/N = \sum_s z_s N_s/N$ , usando:

$$\tilde{z}_s = \frac{\gamma \bar{z}_s}{\sum_s \bar{z}_s N_s}, \quad (2-26)$$

Los *kernels* de captura  $\sigma_s$  que aparecen en las RE son finalmente dados por:

$$\sigma_s = \tilde{\sigma}_s \left( \tilde{z}_s - \frac{s + \bar{s}}{2} \right), \quad (2-27)$$

para islas extendidas, mientras que para islas puntuales se tiene:  $\sigma_s = \tilde{\sigma}(\tilde{z}_s)$ .

En resumen, el procedimiento para determinar  $N_1$  y  $N_s$  es el siguiente: para cada paso discreto de tiempo, primero se calcula el *kernel* local de captura  $\tilde{\sigma}_s$ , este resultado es usado para calcular la integral (2-20). A continuación, los valores  $\tilde{z}_s$  son encontrados usando las Ecs. (2-23) y (2-24) para todos los valores relevantes de  $s$ . En cuanto a la dependencia con el tamaño del *kernel* de captura,  $\sigma_s$ , puede ser determinada usando las Ecs. (2-26) y (2-27). Finalmente, las Ecs. (2-2) y (2-5) son integradas numéricamente encontrando las densidades de monómeros e islas para cada paso de tiempo (este procedimiento, comúnmente denominado auto-consistente está esquemáticamente representado en la Fig. 2-2). Para pequeñas coberturas, donde la distribución  $p_s(z; x_z)$  no tiene un máximo bien definido, las RE pueden resolverse usando una aproximación tipo campo medio (MF). En el MF se toma  $\sigma_s \approx \bar{\sigma}$  para todo  $s$ . Es importante notar que, en esta aproximación, las dependencias con el tamaños de  $\sigma_s$  son despreciadas y el *kernel* sólo depende de la cobertura.

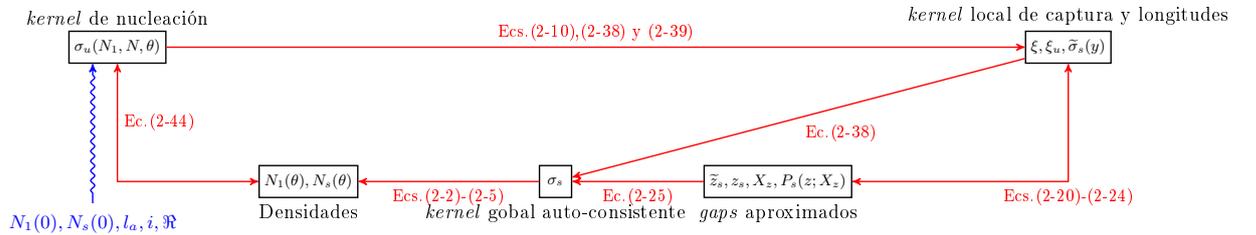


Figura 2-2: Representación esquemática del método auto-consistente (SC), para obtener las densidades  $N_1$  y  $N_s$ .

## 2.3. Cálculo de los kernels de captura.

Como se mencionó anteriormente, el comportamiento del sistema depende de las escalas de tiempo. Para un único *gap* de tamaño  $y$ , el tiempo promedio entre deposiciones consecutivas está dado por  $\tau_{dep} = (Fy)^{-1}$ ; mientras, que el tiempo promedio de agregación puede ser expresado por [?, ?, ?, ?]:

$$\tau_a = \frac{y}{12D}(y + 6l_a). \quad (2-28)$$

Como se puede notar, se llega al tiempo típico transversal en el límite en que:  $l_a = 0$ ,  $\tau_{tr} = y^2/12D$ . Por su parte, el régimen DLA se encuentra cuando  $\tau_{dep} \gg \tau_a \approx \tau_{tr}$ , y el régimen RLA cuando  $\tau_{dep} \gg \tau_a \gg \tau_{tr}$ . En DLA las agregaciones están limitadas por difusión y ocurren al primer encuentro con entre los monómeros y las islas. Sin embargo, en el RLA,  $\tau_a$  aumenta proporcionalmente con la barrera  $l_a$ , de tal forma que se requieren de muchos encuentros para que ocurra la agregación.

Se puede calcular el *kernel* promedio de agregación  $\bar{\sigma}$  utilizando la evolución del promedio espacial de la densidad local de monómeros  $\bar{n}_1$  dentro de un único *gap* de tamaño  $y$  en el régimen de agregación. Entonces, despreciando la nucleación se puede escribir:

$$\frac{d\bar{n}_1}{d\theta} \approx 1 - \frac{\bar{n}_1}{F\tau_a} \approx 0, \quad (2-29)$$

en consecuencia,  $\bar{n}_1 \approx F\tau_a$  y el número total de monómeros puede escribirse de la forma:

$$\mathcal{N}_1 = \sum_y \bar{n}_1 y p(y) \mathcal{N} = \sum_y F y \tau_a p(y) \mathcal{N} = \langle F y \tau_a \rangle \mathcal{N} \quad (2-30)$$

con  $p(y) = \sum_{s \geq i+1} p_s(y; \theta)$  y  $\mathcal{N}$  como el número total de islas. La Ec. (2-30), se puede interpretar como el conteo de todos los monómeros sobre el sustrato en el régimen de agregación, así la cantidad promedio de monómeros presentes en el *gap*  $y$ , son los depositados cada paso de tiempo  $\tau_a$ , es decir,  $yF\tau_a$ , y la cantidad de *gaps* de tamaño  $y$ , es simplemente  $p(y)\mathcal{N}$ . Por tanto, sumando sobre todo el ensamble de *gaps*, se obtiene la cantidad macroscópica de monómeros  $\mathcal{N}_1$  sobre todo el sustrato. Por otro lado, definiendo el tamaño escalado de *gaps* como:  $\ell = y/\bar{y} \approx y/N$ , las Ecs. (2-28) y (2-30), quedan expresadas como [?]:

$$N \mathcal{N}_1 = \frac{1}{\Re} \left( \frac{\langle \ell^3 \rangle}{12N} + \frac{l_a \langle \ell^2 \rangle}{2} \right). \quad (2-31)$$

La relación entre las densidades y el kernel de captura  $\bar{\sigma}$ , en el régimen A puede ser extraída de la Ec. (2-5), resultando:

$$\Re \bar{\sigma} N \mathcal{N}_1 \approx 1. \quad (2-32)$$

Luego, por las Ecs. (2-31) y (2-32) se encuentra,

$$\bar{\sigma} = \frac{12N}{\langle \ell^3 \rangle + 6 \langle \ell^2 \rangle l_a N}. \quad (2-33)$$

La Ec. (2-33) concuerda con lo encontrado en [?]. Se puede notar que para el límite de barreras pequeñas,  $\bar{\sigma} \propto N$ , mientras que para barreras fuertes,  $\bar{\sigma} \propto l_a^{-1}$ , independiente del tiempo. Se debe recalcar que  $\tau_a$  y  $\bar{\sigma}$ , son propiedades de una única partícula, de tal forma que el desarrollo mostrado anteriormente es independiente del tamaño de núcleo crítico  $i$  [?].

Como se mencionó previamente,  $\sigma_s(y)$  es necesario para la descripción de la ISD,  $P(s)$ . Para ello, se debe calcular la evolución temporal de la densidad local de monómeros  $n_1(x, \theta)$  en la posición  $x$ , dentro de un solo *gap* con longitud  $y$ , alrededor de las vecindades de las islas estables. Explícitamente, la dinámica viene dada por:

$$\frac{\partial n_1(x, \theta)}{\partial \theta} = 1 + \Re \frac{\partial^2 n_1(x, \theta)}{\partial x^2} - \Re \frac{n_1(x, \theta)}{\xi_u^2}, \quad (2-34)$$

con las condiciones de frontera para cada gap:

$$\begin{aligned} n_1(0, \theta) &= l_a \frac{\partial n_1(0, \theta)}{\partial x}, \\ n_1(y, \theta) &= -l_a \frac{\partial n_1(y, \theta)}{\partial x}. \end{aligned} \quad (2-35)$$

Los tres términos de la derecha de la Ec. (2-34) representan la deposición, la difusión y nucleación de los monómeros, respectivamente. En los límites en que  $l_a = 0$  y  $l_a \rightarrow \infty$ , las Ecs. (A-2) representan fronteras absorbentes y reflectivas perfectas, respectivamente. Para barreras pequeñas, los monómeros son capturados una vez que entran en el rango de interacción; por el contrario, para barreras grandes, los monómeros requieren de muchos encuentros con las islas antes de ser agregados.

Por consistencia, la densidad local promedio en todo los *gaps*,  $\bar{n}_1$ , está relacionada con  $N_1$  por  $N_1 = \gamma \bar{n}_1$ . Así, multiplicando la Ec. (2-7) por  $\gamma$  y restando con la Eq. (2-34), se puede demostrar que:

$$\frac{\partial^2 n_1(x, \theta)}{\partial x^2} \approx \xi_u^{-2} \left( n_1(x, \theta) - \frac{\alpha^2}{\gamma} N_1 \right), \quad (2-36)$$

en donde se consideró que  $\alpha^2 = \xi_u^2 / \xi^2$  y  $dN_1/d\theta \approx \gamma \partial n_1 / \partial \theta$ , eliminando así la dependencia con la cobertura. La solución de la Ec. (2-36) con las condiciones de frontera (A-2) pueden ser escritas como:

$$n_1(x) = \frac{\alpha^2 N_1}{\gamma} \left( 1 - \frac{\cosh(\tilde{x} - \tilde{y}/2)}{\cosh(\tilde{y}/2) + \tilde{l}_a \sinh(\tilde{y}/2)} \right), \quad (2-37)$$

con  $\tilde{x} = \xi_u^{-1} x$ ,  $\tilde{y} = \xi_u^{-1} y$  y  $\tilde{l}_a = \xi_u^{-1} l_a$ . Como el kernel local de captura de islas con tamaño  $s$  y gap de longitud  $y$ ,  $\tilde{\sigma}_s(y)$ , puede ser calculado comparando el término de captura de monómeros de la Eq. (2-5),  $D \tilde{\sigma}_s(y) N_1$ , con la tasa local de captura  $2D [\partial n_1 / \partial x]_{x=0}$ . Siguiendo este procedimiento se obtiene:

$$\tilde{\sigma}_s(y) = \frac{2\alpha^2 \xi_u^{-1}}{\gamma} \frac{\tanh(\tilde{y}/2)}{1 + \tilde{l}_a \xi_u^{-1} \tanh(\tilde{y}/2)}. \quad (2-38)$$

Ahora, usando la Ec. (2-38) en (2-9) y reemplazando  $y$  por su valor promedio  $\bar{y} = \gamma/N$ , se encuentra otra relación para la longitud de captura:

$$\xi^2 = \xi_u^2 \left( 1 - \frac{2\xi_u N}{\gamma} \frac{\tanh\left(\frac{\gamma}{2\xi_u N}\right)}{1 + \tilde{l}_a \xi_u^{-1} \tanh\left(\frac{\gamma}{2\xi_u N}\right)} \right). \quad (2-39)$$

Por consistencia, es importante notar, que las Ecs. (2-38) y (2-39) se reducen a sus contrapartes en el régimen límite DLA en  $l_a = 0$  [?]. Por su parte, para barreras grandes, la Ec. (2-39) se reduce a  $\xi_u \approx \xi$ , implicando que  $\alpha \approx 1$ ; en consecuencia, en este régimen  $\tilde{\sigma}_s \approx 2/(\gamma l_a)$ , lo que concuerda con lo predicho por la Ec. (2-33). Para barrera infinita,  $\tilde{\sigma}_s = 0$  y la islas no pueden ser de tamaños mayores a  $i + 1$  (los detalles se encuentran en el apéndice C).

A continuación se calcula el *kernel* de nucleación  $\sigma_u$ . Para las ecuaciones RE, la densidad de islas evoluciona con una tasa de nucleación macroscópica acorde a  $(i+1) \Re \sigma_u N_1^{i+1}$ , que también puede ser escrita en términos de la tasa de nucleación,  $\omega_n$  como  $(i+1)N \langle \bar{n}_1 y \bar{\omega}_n(y) \rangle / F$ ,  $\bar{\omega}_n$  como la tasa de nucleación para cada monómero, para un *gap* de tamaño  $y$ . Así, en el régimen de agregación:

$$\langle \bar{n}_1 y \bar{\omega}_n(y) \rangle = D \sigma_u \frac{N_1^{i+1}}{N}. \quad (2-40)$$

Con  $\tilde{\omega}_n(y) = \bar{n}_1 y \bar{\omega}_n(y)$ , como la tasa total de nucleación en un único *gap* de tamaño  $y$ . La relación entre el tiempo típico promedio en que ocurren las nucleaciones en todo el sustrato es  $\tau_n = 1/\omega_n$ . La tasa local  $\tilde{\omega}_n(y)$  ha sido estimada en la Ref. [?] en el régimen A como función de  $\epsilon_a$  para diferentes valores de  $i$ . Para barreras débiles,  $\tilde{\omega}_n(y) \sim y^{2i+3}$  con  $i > 1$  y  $\tilde{\omega}_n(y) \sim y^4$  cuando  $i = 1$ . Así, las tasas promedio tiene el comportamiento:

$$\langle \tilde{\omega}_n \rangle \sim \begin{cases} N_1^2 & \text{si } i = 1 \\ N_1^{\frac{2i+3}{2}} & \text{si } i > 1 \end{cases} \quad (2-41)$$

Finalmente, por las Ecs. (2-31), (2-40) y (2-41), es fácil mostrar que para barreras pequeñas (el comportamiento de  $\langle \tilde{\omega}_n \rangle$  se puede obtener fácilmente de  $y \sim N_1^{\alpha/2}$ ):

$$\sigma_u \sim \begin{cases} N_1^{-1/2} & \text{para } i = 1 \\ \text{constante} & \text{para } i > 1. \end{cases} \quad (2-42)$$

Este resultado coincide con lo dado por la Ref. [?] para  $i = 1$  y  $l_a = 0$ . Para barreras grandes pero finitas,  $\tilde{\omega}_n(y) \sim y^{i+2}$  para todo  $i$  [?]. Procediendo de manera análoga, se puede mostrar que  $\sigma_u$  es constante independientemente del tamaño de núcleo crítico. Siguiendo el orden de ideas, para  $i = 1$  y barreras pequeñas la Ec. (2-42) implica,

$$\sigma_u = \left( \frac{4}{\Re N_1} \right)^{1/2}, \quad (2-43)$$

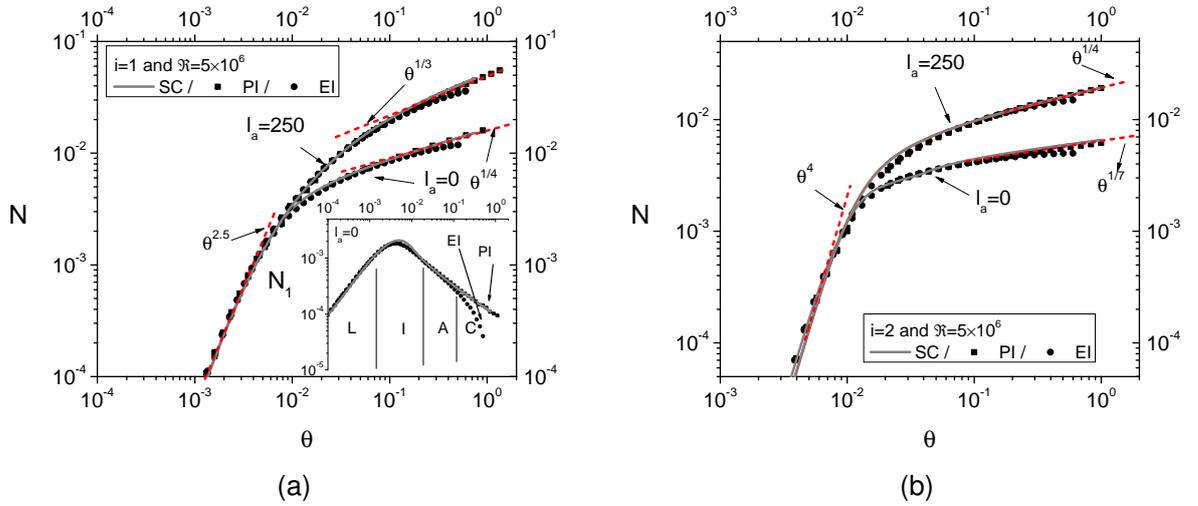
como se propone en [?]. Para  $i = 1$  y barreras fuertes,  $\sigma_u$  sigue la Ec. (2-43) en  $L$  y luego es constante en  $A$ . Por otro lado, para  $i > 1$  y barrera arbitraria, el *kernel* de nucleación es independiente de la cobertura en el régimen  $L$  y  $A$  con una leve dependencia en el régimen  $I$ , porque el valor de  $\sigma_u$  no es necesariamente el mismo en ambos regímenes. Consecuentemente, para un conjunto de parámetros se propone la siguiente expresión semiempírica.

$$\sigma_u = \frac{c_1 g(\theta) - c_2}{1 + \left( \frac{\theta}{c_3} \right)^{c_4}} + c_2 \quad (2-44)$$

Donde las constantes  $c_i$ , son parámetros de ajuste, con  $g(\theta) = (4/\Re N_1)^{1/2}$  para  $i = 1$ , y  $g(\theta) = 1$  para  $i > 1$  (los cálculos intermedios se pueden encontrar en el apéndice D).

**Cuadro 2-1:** En el régimen de agregación, se pueden resumir los exponentes críticos acorde a  $N \propto \theta^\beta$  y  $N_1 \propto \theta^\chi$  (los cálculos de estos exponentes están en el apéndice D).

Exp.	$i = 1$		$i = 2$		$i$	
$l_a$	$\ll 1$	$\gg 1$	$\ll 1$	$\gg 1$	$\ll 1$	$\gg 1$
$\beta$	1/4	1/3	1/7	1/4	$1/(2i + 3)$	$1/(i + 2)$
$\chi$	-1/2	-1/3	-2/7	-1/4	$-2/(2i + 3)$	$-1/(i + 2)$



**Figura 2-3:** La evolución de la densidad de islas  $N$  con respecto a la cobertura, con (a)  $i = 1$  y (b)  $i = 2$ , para dos diferentes barreras,  $l_a = 0$  y  $l_a = 250$ , para islas puntuales (PI) y extendidas (EI). Los puntos corresponden a simulaciones de kMC, mientras que las líneas continuas corresponden al método SC. El cociente entre la tasa de deposición y difusión es de  $\Re = 5 \times 10^6$ . Las líneas puntuadas muestran el comportamiento de los exponentes de crecimiento. Los regímenes de cobertura baja (L), intermedia (I), agregación (A) y convalecencia (C) son indicados en el recuadro inferior (a), donde se muestra la evolución de la densidad de monómeros  $N_1$ .

## 2.4. Resultados y Discusión

En la Fig. 2-3a se comparan los resultados obtenidos usando kMC y el método auto-consistente (SC), para los regímenes DLA ( $l_a = 0$ ) y RLA ( $l_a = 250$ ), para los modelos de islas puntuales y extendidas. Los regímenes de baja cobertura (L), intermedio (I), de agregación (A) y de convalecencia (C) son indicados en el *inset* de la Fig. 2-3a. Se encuentra un comportamiento como ley de potencias,  $N \propto \theta^\beta$  y  $N_1 \propto \theta^\chi$  en los regímenes L y A. Este comportamiento permite definir el comportamiento de los exponentes de crecimiento  $\chi$  y  $\beta$ . Por definición, la barrera  $\epsilon_a$  no afecta la nucleación; así el régimen de baja cobertura es dominado por las nucleaciones, por lo que  $N$  no depende de  $l_a$ . En contraste, en el régimen A se ve una clara dependencia con  $l_a$ ; es más, los exponentes de crecimiento  $\beta$ , definidos por  $N \propto \theta^\beta$  cambian

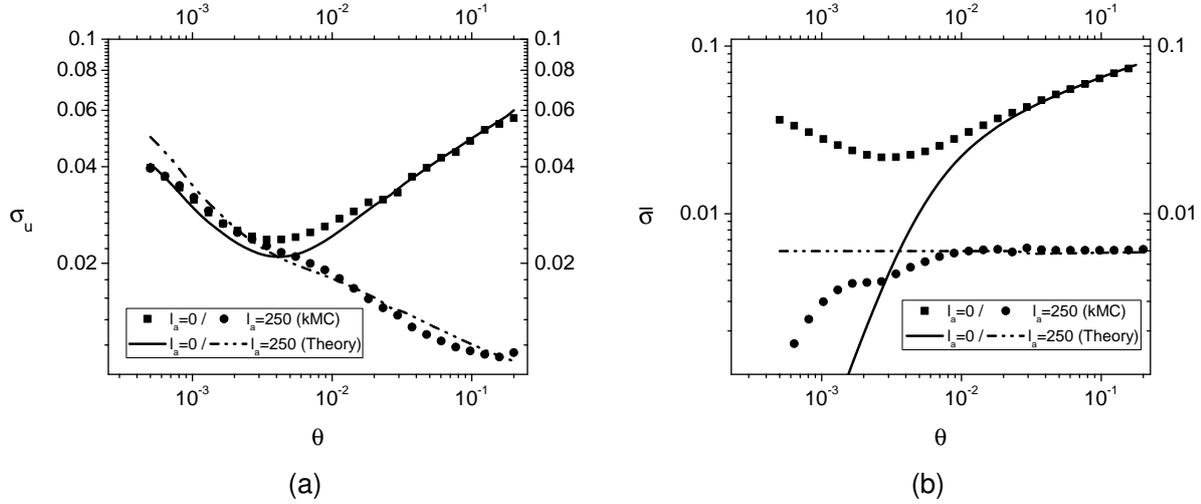


Figura 2-4: Evolución de los kernels de captura en función de la cobertura (a)  $\sigma_u$  y (b)  $\bar{\sigma}$  para islas puntuales con  $i = 1$  y dos diferentes barreras:  $l_a = 0$  y  $l_a = 250$ . En el panel (a) corresponde a la Ec. (2-44) mientras en (b) a la Ec. (2-33). Por su parte en (a) los parámetros de ajuste usados en la Ec. (2-44) son  $c_1 = 2$ ,  $c_2 = c_4 = 0$  para  $l_a = 0$ , mientras que son  $c_1 = 1,3$ ,  $c_2 = 0,01$ ,  $c_3 = 0,02$  y  $c_4 = 1$  para  $l_a = 250$ .

de  $\beta = 1/4$  en el DLA a  $\beta = 1/3$  en el régimen RLA para  $i = 1$  y de  $\beta = 1/7$  a  $\beta = 1/4$ , con  $i = 2$ . Se observa que a coberturas grandes, los modelos de islas puntuales y extendidas tienen discrepancias, debido a que en este régimen las islas extendidas, el tamaño de las islas es equiparable al tamaño promedio de *gap*. Como es de esperar, en el modelo de islas extendidas se encuentra en régimen adicional C en donde las islas coalescen. En este régimen el método SC no funciona; este régimen, es el previo a la primera mono-capa.

Las Figs. 3-8a y 3-7c muestran respectivamente el comportamiento de  $\sigma_u$  y  $\bar{\sigma}$  como función del tiempo para un modelo de isla puntual con  $i = 1$ . Los *kernels* de nucleación y agregación, se calculan de muchas maneras usando los observables del kMC y las representaciones equivalentes de las RE. De forma indirecta, calculan los *kernels* de  $\xi$  y  $\xi_u$ , por medio de las Ecs. (2-7) y (2-8), para luego deducir,  $\sigma_u$ , de la Ec. (2-10) y  $\bar{\sigma} = (\xi^{-2} - \xi_u^{-2})/N$ . Si por el contrario, se comparan los resultados del kMC con la Ec. (2-6),  $\sigma_u = (dN/d\theta)/(\Re N_1^{i+1})$ , para luego, ajustando  $\bar{\sigma}$ , de la Ec. (2-4). Alternativamente, deduciendo  $\sigma_{i+1}$  de  $dN_{i+1}/d\theta = \Re N_1(\sigma_u N_1^i - \sigma_{i+1} N_2)$ , para luego de forma iterativa obtener  $\sigma_s$  de la Ec. (2-2),  $\bar{\sigma}$ , se deduce naturalmente de la Ec. (2-4). Por otro lado, en la Fig. 3-8a se observa que el  $\sigma_u$  no tiene dependencia con  $l_a$  en el régimen L. Sin embargo, si se encuentra una dependencia en el régimen A. Particularmente, para  $l_a = 250$  el kernel  $\sigma_u$  tiende a un valor constante (Los detalles se pueden ver en apéndice D), mientras que cuando  $l_a = 0$ , se observa que:  $\sigma_u \propto N_1^{-1/2}$ , como predice la Ec. (2-43). **MIRAR ISLAS EXTENDIDAS**. En el caso  $i > 1$  y  $l_a$  arbitrario,  $\omega_n \propto N_1^i$  toma un valor constante independiente de  $l_a$ , implicando que  $\sigma_u$  puede asumirse constante. Consecuentemente, para  $i > 1$  la densidad local de monómeros para un único gap,  $n_1(x)$ , queda bien representada por la densidad global promedio  $N_1$ , implicando que las fluctuaciones

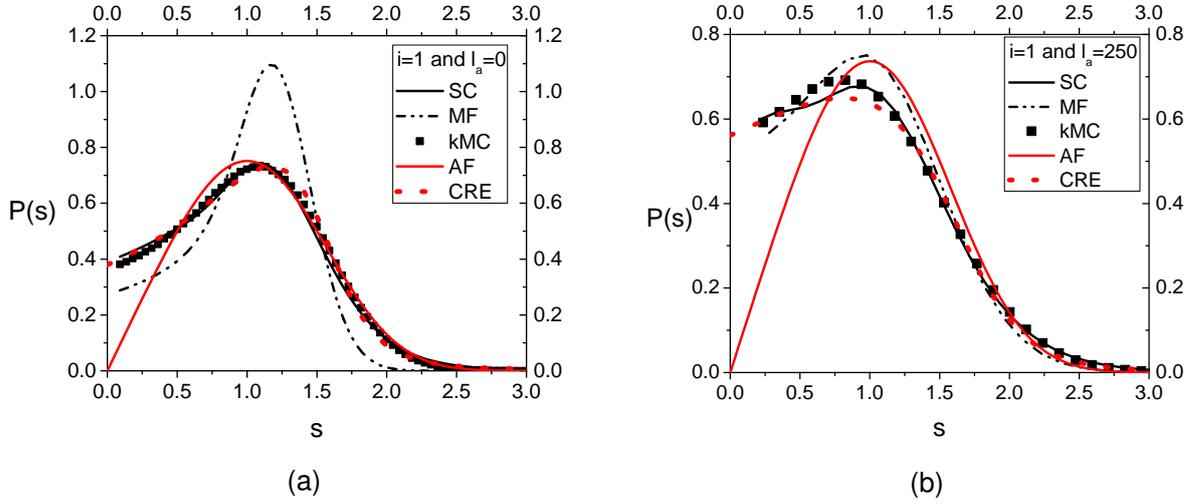


Figura 2-5: Distribución de tamaño de islas para las islas puntuales con  $i = 1$  para dos diferentes barreras, (a)  $l_a = 0$  y (b)  $l_a = 250$ . Los parámetros usados son  $\theta = 0,25$  y  $\mathfrak{R} = 5 \times 10^6$ . Los símbolos corresponden a simulaciones de kMC, las líneas continuas y punteadas, corresponden al método SC y campo medio, respectivamente. Para la propuesta de Amar y Family (AF, Ec. (2-15)) los parámetros de ajuste son  $A_i \approx 1,04$  y  $B_i \approx 0,32$ , para  $l_a = 0$ ; mientras que para  $l_a = 250$ , se tiene:  $A_i \approx 1,03$ ,  $B_i \approx 0,33$ . Por su parte, para la aproximación continua de las ecuaciones de tasa (CRE, Ec. (2-16)), se usa  $C_1 \approx 0,75$ ,  $C_2 \approx 0,70$  y  $C_1 \approx 0,7$ ,  $C_2 \approx 0,68$  para  $l_a = 0$  y  $l_a = 250$ , respectivamente. Los parámetros de ajuste usados en la Ec. (2-44) son  $c_1 = 2$ ,  $c_2 = c_4 = 0$  para  $l_a = 0$ , mientras que son  $c_1 \approx 1,3$ ,  $c_2 \approx 0,01$ ,  $c_3 \approx 0,02$  y  $c_4 \approx 1$ , para  $l_a = 250$ .

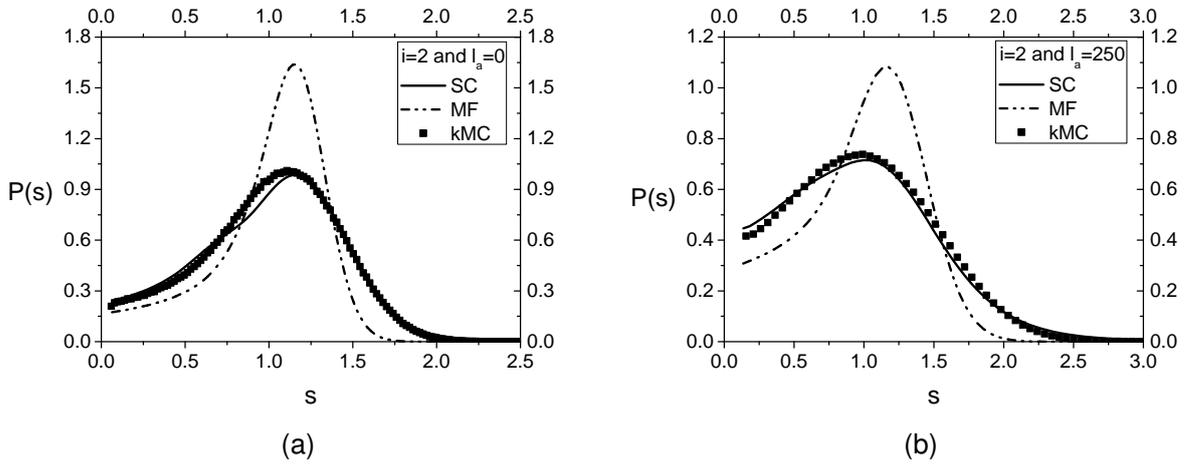


Figura 2-6: Distribución de tamaño de islas para islas puntual con  $i = 2$  y para dos diferentes barreras, (a)  $l_a = 0$  y (b)  $l_a = 250$ . Los parámetros usado son  $\theta = 0,25$  y  $\mathfrak{R} = 5 \times 10^6$ . Los símbolos corresponden a simulaciones de kMC, mientras que las líneas continuas y punteadas son las aproximaciones SC y MF, respectivamente. Los parámetros de ajuste usados en la Ec. (2-44) son  $c_1 \approx 1$ ,  $c_2 \approx 0,84$ ,  $c_3 \approx 0,04$  y  $c_4 \approx 13,36$ , para  $l_a = 0$ ; mientras que son  $c_1 \approx 0,18$ ,  $c_2 \approx 0,2$ ,  $c_3 \approx 0,04$  y  $c_4 \approx 10,39$  para  $l_a = 250$ .

espaciales de la densidad pueden despreciarse.

Acorde a la Ec. (2-33), para  $i$  arbitrario, se puede ver que:  $\bar{\sigma} \propto N$  para barreras débiles, y  $\bar{\sigma} \sim 1/l_a$  en barreras fuertes, lo que es consistente con lo que reproducen las simulaciones de kMC (ver Fig. 3-7c). Los resultados obtenidos concuerdan con los predicho por las Ecs. (2-38) y (2-39), para barreras grande ( $\xi_u \approx \xi \ll 1$  y  $\tilde{\sigma}_s(y) \approx 2/(\gamma l_a)$ ). Tácitamente, en límite de barreras fuertes, se pierde la dependencia de  $\sigma_s$  con el tamaño de las islas, pero no con las fluctuaciones espaciales; en este régimen, la longitud de captura se hace pequeña, haciendo que la densidad de monómeros locales sea básicamente homogénea en un *gap* como lo predice la Ec. (2-37).

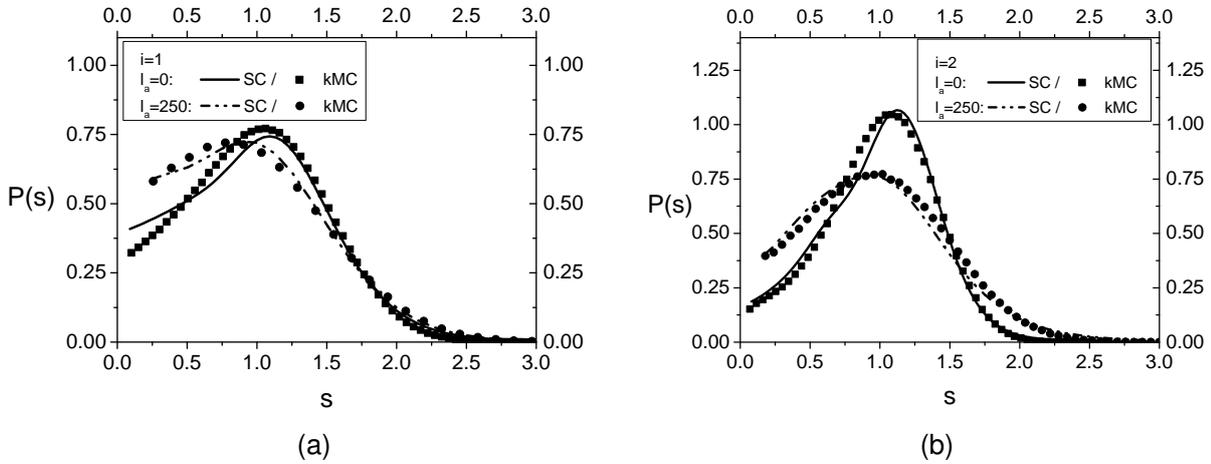


Figura 2-7: Distribución de tamaño de islas para islas extendidas con (a)  $i = 1$  y (b)  $i = 2$ , y dos barreras,  $l_a = 0$  y  $l_a = 250$ . Los parámetros usados son  $\theta = 0,2$  y  $\Re = 5 \times 10^6$ . Los símbolos corresponden a simulaciones de kMC, mientras que las líneas continuas a el método SC. En el panel (a) los parámetros de ajusta usados en la Ec. (2-44)  $c_1 = 2$ ,  $c_2 = c_4 = 0$  para  $l_a = 0$  mientras que  $c_1 \approx 1$ ,  $c_2 \approx 0,01$ ,  $c_3 \approx 0,02$  y  $c_4 \approx 3,1$  para  $l_a = 250$ . En el panel (b) se usó  $c_1 \approx 0,25$ ,  $c_2 \approx 1$ ,  $c_3 \approx 0,025$  y  $c_4 \approx 2,21$  para  $l_a = 0$ , mientras que  $c_1 \approx 0,23$ ,  $c_2 \approx 0,31$ ,  $c_3 \approx 0,07$  y  $c_4 \approx 2,68$  para  $l_a = 250$ .

Para barreras grandes, la densidad local,  $n_1(x, \theta)$ , es homogénea, con excepción de los extremos de cada *gap*. Este comportamiento es más pronunciado para  $i$  grandes. En consecuencia, la densidad global  $N_1$  describe bien  $n_1(x, \theta)$  para todo  $x$  excepto las fronteras del *gap*. Así, el kernel no depende fuertemente de las fluctuación locales de la densidad de monómeros. En otras palabras, el kernel sólo depende del comportamiento de  $\partial n_1(x, \theta)/\partial \theta$  cerca de la frontera, como en la Ec. (2-38). Así, incluso con barreras fuertes,  $\sigma_s$  depende de las fluctuaciones espaciales de la densidad de monómeros.

En lo que respecta a la distribución del tamaño de islas,  $P(s)$ , en la Fig. 2-5a a la 2-8b, se comparan los resultados obtenidos por kMC y el método SC. Se debe resaltar que el eje horizontal indica el tamaño de las islas escalado según:  $s \rightarrow s/\bar{s}$ . Los datos para  $P(s)$ , fueron tomados en el régimen A en una cobertura  $\theta = 0,25$  para islas puntuales (Figs. 2-5ay 2-6a) y  $\theta = 0,2$  para islas extendidas (Fig. 2-7a), para las dos barreras  $l_a = 0$  y  $l_a = 250$ , con tamaños de núcleo crítico,  $i = 1$  e  $i = 2$ . En todos los casos, el método SC produce

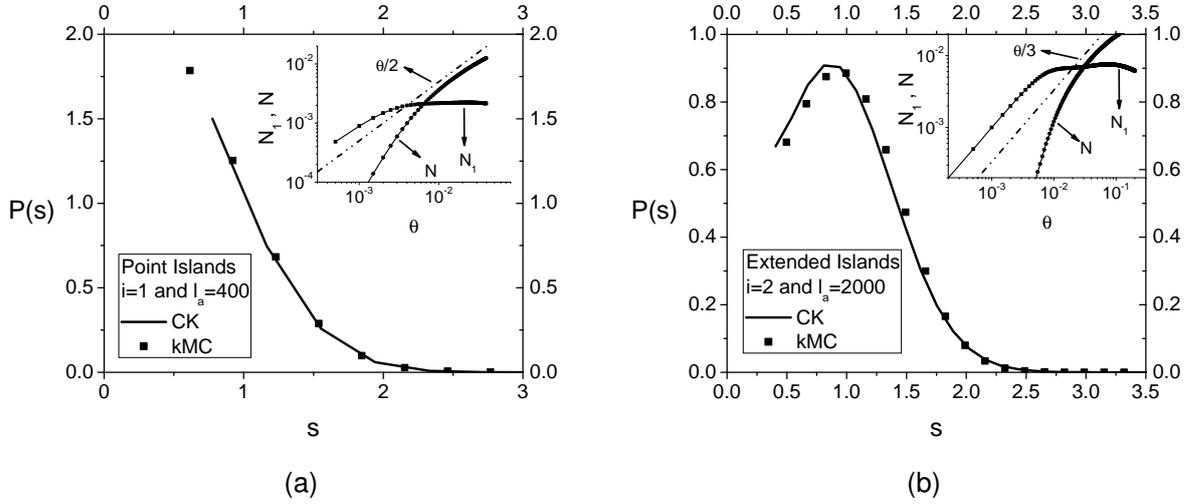


Figura 2-8: Distribución de tamaño de islas para (a) islas puntuales con  $i = 1$  y  $l_a = 400$ , y para (b) islas extendidas con  $i = 2$  y  $l_a = 2000$ . La solución de las Ecs. (2-12) y (2-13) con *kernels* constantes (CK) dados por la Ec. (2-14) es representada por la línea continua. Los datos son evaluados en  $\theta = 0,02$  con  $\mathfrak{R} = 5 \times 10^6$ . En el *Insets* están a las densidades de monómeros en el régimen intermedio.

buenos resultados en la descripción de  $P(s)$  independiente del valor de  $l_a$ . Todas las gráficas de la ISD, son contrastadas con el MF. Por fines ilustrativos, se incluyen las distribuciones propuestas por Amar and Family (AF) y la aproximación al límite continuo de las ecuaciones de tasa (CRE) dadas por las Ecs. (2-15) y (2-16). Estas son aplicadas particularmente para el caso de islas puntuales con  $i = 1$  (ver Fig. 2-5a). Como es de esperar, el campo medio (MF) presenta divergencia con respecto a los resultados del kMC, incluso en el caso de  $l_a = 250$ , lo que implica que las fluctuaciones espaciales, todavía son importantes. Lo mismo ocurre para las islas extendidas. Por otro lado, la AF describe bien la distribución para valores grandes de  $s$ , pero tiene una discrepancia significativa en límite de islas pequeñas. Por su parte, para los conjuntos de parámetros considerados, la CRE proporciona buenos resultados. Desafortunadamente, la CRE requiere de los *kernel* de captura,  $\sigma_s$ , como *input*, los cuales no son explícitamente conocidos. En la Fig. 2-5a se usaron polinomios de orden tres para la aproximación de  $\sigma_s$ , cuyos coeficientes  $C_1$  y  $C_2$  fueron considerados como parámetros de ajuste. Se debe recalcar que  $l_a = 250$  representa una barrera suficientemente grande, como para observar los exponentes de crecimiento [?] asociados al régimen RLA. Sin embargo, independiente del tamaño de la barrera, el tamaño de las islas juega un rol importante de la descripción de  $\sigma_s$ .

Para barreras nulas o débiles,  $P(s)$  es una distribución unimodal con un máximo bien definido, con se puede ver de la Fig. 2-5a a la Fig. 2-7b. Por otro lado, para barreras grandes la distribución  $P(s)$  tiene un máximo muy pronunciado, y la distribución decrece de forma monótona, como se ve en la Fig. 2-8a. Es de esperar que en ese límite, las islas de tamaño pequeño sean las privilegiadas, ya que el tiempo típico de las agregaciones dentro de un único *gap* de tamaño  $y$  (para valores de  $l_a$  grandes) crece proporcionalmente con la longitud asociada

a la barrera, como:  $\tau_a = l_a y / 2D$ . Así, la formación de islas grandes requerirá de un tiempo muy significativo ( $\tau_a \gg \tau_n$ ), de tal forma que las nucleaciones serán más frecuentes que las agregaciones. Esto implica que el tamaño promedio de isla decrece para barreras grandes en comparación con barreras débiles. Es más, en el límite de barreras infinitas, sólo se formarán islas de tamaño  $i + 1$ , con  $P(s) \rightarrow \delta_{s,i+1}$ .

Para barreras grandes pero finitas, las islas con tamaño más grande que  $i + 1$  aparecen con coberturas  $\theta \approx F \langle \tau_a \rangle$ . En el régimen I,  $N_1$  permanece básicamente constante y  $N \approx \theta/c$ , donde  $c \geq i + 1$  y  $c \rightarrow i + 1$  cuando  $l_a \rightarrow \infty$ , como se muestra en la Fig. 2-8b. Para sistemas finitos, el tiempo requerido para formar islas más grandes que  $i + 1$  debe cumplir  $\theta > 1$ , lo cual no es físicamente posible. Por razones prácticas, para estos casos las barreras pueden ser consideradas infinitas y la formación de islas más grandes que  $i + 1$  improbable. Naturalmente, en este régimen la densidad de monómeros puede ser considerada homogénea; consecuentemente,  $\sigma_u$  y  $\sigma_s$  pueden ser tomados como constante y la Ec. (2-14) describe  $P(s)$ . La Fig. 2-8a y 2-8b son dos ejemplos,  $i = 1$  con  $l_a = 400$  e  $i = 2$  con  $l_a = 2000$ , respectivamente. En ambos casos los datos son tomados en  $\theta \approx 0,02$ . La correspondencia entre los resultados entre kMC y la Ec. (2-14) es muy buena.

En síntesis, se puede señalar que el modelo mostrado anteriormente, es fácil de implementar y puede utilizarse como punto de partida para mejorar el análisis de datos experimentales donde los modelos estándar basados en el régimen DLA no logran resultados satisfactorios. Naturalmente, los sistemas  $2D$  tienen un comportamiento cuantitativamente diferente del modelo  $1D$ , que se discutió. Sin embargo, el método SC es totalmente generalizable, para la aplicación del modelo en  $2D$ .

# Capítulo 3

## Modelo de EG a dos pasos (2SG)

La mayoría de los estudios sobre la formación de islas se basan en el protocolo de deposición secuencial estudiado en el capítulo anterior donde los monómeros se depositan a una tasa controlada constante  $F$ . Sin embargo, otro tipo de protocolo para el crecimiento ha sido propuesto recientemente por Tokar y Dreyssé en las Refs. [?, ?, ?]. En el protocolo original de Tokar hay dos diferentes etapas de crecimiento y no se consideran barreras de agregación ni de nucleación. En la primera etapa, una cantidad pequeña de monómeros se depositan simultáneamente en el sustrato. Una vez depositados los monómeros se difunden formando islas. En la segunda etapa, se depositan secuencialmente monómeros adicionales los cuales predominantemente se agregan a las islas formadas en la primera etapa. De esta forma, en la segunda etapa la nucleación es despreciable y puede considerarse que solo hay agregación. La física involucrada en el protocolo de crecimiento de dos pasos es más simple que la que se encuentra en la deposición secuencial, debido principalmente a la separación de las reacciones: en la primera etapa inicialmente solo hay nucleaciones y al final de ella solo hay unas cuantas agregaciones. Por su parte, en la segunda etapa solo hay que considerar agregaciones puesto que las nucleaciones son poco probables dado que el tiempo típico entre deposiciones consecutivas es mucho mayor al tiempo típico de agregación.

En este capítulo se estudiará el efecto de las barreras de agregación y nucleación,  $\epsilon_a$  y  $\epsilon_n$ , respectivamente en la primera etapa de crecimiento en un modelo a dos pasos (2SG) para un tamaño de núcleo crítico  $i = 1$ . Al igual que en el protocolo de deposición secuencial, los observables a determinar son las densidades de monómeros e islas, la distribución de espaciamentos, la distribución de zonas de captura (CZ) y la distribución de tamaño de islas (ISD). Por simplicidad en este caso se utilizará únicamente el modelo de isla puntual el cual da excelentes resultados para coberturas bajas como las que se consideran en este trabajo.

### 3.1. Modelo Analítico

De forma análoga a la usada en el Capítulo 2, se considera que en el primer paso de crecimiento, la evolución temporal de la densidad promedio de monómeros,  $N_1$  e islas de tamaño  $s$ ,  $N_s$ , está dada por:

$$\frac{dN_1}{dt} = -2k_u N_1^2 - N_1 \sum_{s \geq 2} k_s N_s, \quad (3-1)$$

y

$$\frac{dN_s}{dt} = N_1(k_{s-1} N_{s-1} - k_s N_s), \quad (3-2)$$

con  $N_1(0) = \theta$  y  $N_s(0) = 0$ , tomando  $\theta$  como la cobertura inicial. El significado de cada uno de los términos de las Ecs. (3-1)-(3-2), es el mismo que en el Cap. 2. Es importante resaltar que, por simplicidad, se han escrito las ecuaciones en términos de las tasas de agregación y nucleación,  $k_s$  y  $k_u$ , respectivamente. En términos de la densidad total de islas,  $N = \sum_{s > 1} N_s$ , las RE están dadas por:

$$\frac{dN_1}{dt} = -2k_u N_1^2 - \bar{k} N_1 N, \quad (3-3)$$

y

$$\frac{dN}{dt} = k_u N_1^2, \quad (3-4)$$

donde en Ec. (3-3) la tasa total de agregación se ha definido como:

$$\bar{k} = \frac{1}{N} \sum_{s \geq 2} k_s N_s. \quad (3-5)$$

Sumando las Ecs. (3-3) y (3-4) e integrando con respecto al tiempo se encuentra:

$$N_1(t) + 2N(t) = \theta - \int_0^t dt \bar{k} N_1 N \quad (3-6)$$

La solución de este conjunto de ecuaciones diferenciales depende del valor relativo de las escalas de tiempo asociadas a la nucleación y agregación, los cuales a su vez dependen de las barreras  $\epsilon_a$  y  $\epsilon_n$ . Por tal razón consideraremos cuatro casos diferentes:  $\epsilon_a = \epsilon_n = 0$ ,  $\epsilon_a \gg 1$  con  $\epsilon_n = 0$ ,  $\epsilon_a = 0$  con  $\epsilon_n \gg 1$  y  $\epsilon_a, \epsilon_n \gg 1$ . Independientemente de los valores de las barreras, la nucleación es la reacción dominante a tiempos pequeños mientras que la agregación lo es para tiempos grandes. De esta forma para tiempos pequeños se tiene que las RE se reducen a:

$$\frac{dN_1}{dt} = -2k_u N_1^{i+1} \quad \text{y} \quad \frac{dN}{dt} = k_u N_1^2. \quad (3-7)$$

De esta forma es claro que las densidades inicialmente evolucionan de tal forma que  $2N + N_1 \approx \theta$ . En el caso de tiempos grandes, la nucleación se vuelve despreciable de tal forma que solo hay que considerar la agregación

$$\frac{dN_1}{dt} = -\bar{k} N_1 N \quad \text{y} \quad \frac{dN}{dt} \approx 0, \quad (3-8)$$

También es posible ver que la evolución de temporal de las densidades pueden escalarse a una única función usando el cambio de variable  $t' = k_u t$  para tiempos pequeños mientras que para tiempos grandes se puede tomar  $t' = \bar{k} t$ .

Por otro lado, la distribución de tamaño de islas  $P(s) = N_s/N$  puede determinarse a partir de las *RE* usando las siguientes simplificaciones. Primero se supone que  $k_s = \bar{k}$  para todo  $s$ , como se mencionó en el capítulo anterior esta suposición es válida para islas puntuales. Además, se supone que cuando inician las agregaciones todas las islas son de tamaño dos, es decir,  $P(s) = \delta_{s,2}$ . Finalmente, dado que las nucleaciones son eventos raros para tiempos grandes se considera que el número total de islas es constante. Bajo estas aproximaciones y usando el cambio de variable  $\tau = \int_{t_c}^t dt \bar{k} N_1$  la solución de las *RE* para tiempos grandes es

$$N_s(\tau) = \frac{N}{(s-2)!} \tau^{s-2} \exp(-\tau), \quad (3-9)$$

donde se ha definido el tiempo de “crossover” entre los regímenes de nucleación y agregación,  $t_c$ . Básicamente  $t_c$  es el valor de  $t$  para el cual las agregaciones deben tenerse en cuenta y por lo tanto la aproximación  $N_1 + 2N \approx \theta$  deja de ser válida. Ahora, teniendo en cuenta que el tamaño de isla promedio,  $\bar{s}$ , está dado por

$$\bar{s} = \sum_{s=2}^{\infty} s P_s = \sum_{s=2}^{\infty} s \frac{1}{(s-2)!} \tau^{s-2} \exp(-\tau), \quad (3-10)$$

y realizando la suma se encuentra que  $\tau = \bar{s} - 2$ . De esta forma se tiene una expresión para la distribución de tamaño de isla en donde el tiempo ha sido parametrizado en términos de  $\bar{s}$ .

Para tiempos grandes, la primera etapa del 2SG está dominada por la agregación. De esta forma, es posible escribir una ecuación para la evolución de la densidad de monómeros en la posición  $x$  dentro de un gap de tamaño  $y$ ,  $n_1(x; t)$ . Esto es:

$$\frac{\partial n_1(x; t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n_1(x; t)}{\partial x^2}, \quad (3-11)$$

sujeto a las condiciones de frontera:

$$\begin{aligned} n_1(0; t) &= l_a \frac{\partial n_1(0; t)}{\partial x}, \\ n_1(y; t) &= -l_a \frac{\partial n_1(y; t)}{\partial x}. \end{aligned} \quad (3-12)$$

Como es usual  $D$  es la tasa de difusión,  $l_a$  es la longitud de captura asociada a la agregación y  $n_1(x; 0) = \theta'$  la densidad de monómeros al inicio del régimen de agregación ( $\theta' = N_1(t_c)$ ).

También es posible usar los resultados obtenidos para la distribución  $p^{(0)}(s)$  para obtener información sobre la nucleación alrededor de una isla dada. En general, la densidad de probabilidad  $p^{(0)}(x)$  puede escribirse de la forma:

$$p^{(0)}(x) = c(x) e^{-\int_0^x c(y) dy}, \quad (3-13)$$

con  $c(x)$  la densidad de islas a una distancia  $x$  de una isla dada. Esta densidad es proporcional a la probabilidad de nucleación a una distancia  $x$  de una isla dada. En la aproximación de campo medio la probabilidad de nucleación puede escribirse como el cuadrado de la densidad de monómeros de tal forma que  $c(x) \sim n_1(x, t)^2$ .

Por otro lado, para tiempos pequeños se tiene el régimen de nucleación. En este caso, la densidad local de monómeros  $\eta_1(x)$  en las vecindades de otros monómeros, está dada por:

$$\frac{\partial \eta_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \eta_1}{\partial x^2} - \frac{\eta_1}{\xi^2}, \quad (3-14)$$

con  $\xi$  la longitud de captura de monómeros asociada a la nucleación y agregación. Comparando la ecuación anterior con las *RE* compactas y usando la aproximación  $\eta_1 \approx N_1$ , se tiene:

$$\frac{\partial^2 \eta_1}{\partial x^2} - \xi^2 \left( n_1 - \frac{N_1}{\gamma} \right) \approx 0, \quad (3-15)$$

sujeta a las condiciones de frontera,  $\eta_1(\infty) = N_1$  y  $\eta_1(0) = l_n \partial \eta_1(x) / \partial x$ . La solución de este ecuación diferencial es de la forma

$$\eta_1(x) = \frac{N_1}{\gamma} \left( 1 - \frac{e^{-x/\xi}}{\frac{l_n}{2\xi} + 1} \right) \quad (3-16)$$

Ahora, igualando las tasas globales y locales de nucleación se puede estimar el kernel de nucleación. Esto es, tomando:

$$2 k_u N_1 = 4 D \left. \frac{d\eta_1}{dx} \right|_{x=0}, \quad (3-17)$$

se encuentra:

$$k_u = \frac{2 D}{\xi + l_n} \quad (3-18)$$

Para tiempos pequeños, la longitud de captura depende exclusivamente de la nucleación y por lo tanto  $\xi^{-2} = D/\tau_n$ . Teniendo en cuenta además que  $\tau_n \sim 1/(a^2 D N_1^2)$  se encuentra  $\xi^{-1} \sim a D N_1(0)$ . De esta forma el kernel de nucleación puede escribirse como:

$$k_u = \frac{2 a D N_1}{1 + a l_n N_1}, \quad (3-19)$$

Para barreras nulas se tiene que  $k_u = 2 a D N_1$  mientras que para barreras fuertes  $k_u = 2/l_n$ . En las secciones siguientes se discutirán algunos resultados asociados a algunos casos particulares de las barreras.

## 3.2. Barreras nulas

Otra forma de estimar la tasa de nucleación es usando un modelo de dos monómeros. En el límite continuo, la ecuación de Fokker-Planck que describe la distancia  $\ell$  entre los dos

monómeros está dada por

$$\frac{\partial P}{\partial t} = 2D \frac{\partial^2 P}{\partial \ell^2}, \quad (3-20)$$

sujeta a  $P(0, t) = 0$  y  $P(\ell, t = 0) = \delta(\ell - \ell_0)$ . La solución de esta ecuación diferencial está dada por [?, ?]

$$P(\ell, t) = \frac{\exp\left(-\frac{\ell^2}{8Dt}\right)}{\sqrt{2\pi Dt}} \int_0^\infty dy P(\ell, t = 0) \exp\left(-\frac{y^2}{8Dt}\right) \sinh\left(\frac{\ell y}{4Dt}\right). \quad (3-21)$$

Realizando la integral para la condición inicial indicada se encuentra:

$$P(\ell, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi Dt}} \exp\left(-\frac{\ell^2 + \ell_0^2}{8Dt}\right) \sinh\left(\frac{\ell \ell_0}{4Dt}\right). \quad (3-22)$$

La probabilidad de que los monómeros se encuentren por primera vez está dada por [?]:

$$F(0, t) = 2D \frac{\partial P(\ell, t)}{\partial \ell} = \exp\left(-\frac{\ell_0^2}{8Dt}\right) \ell_0 \frac{1}{\sqrt{8\pi D^3 t^3}} \quad (3-23)$$

La tasa local de nucleación,  $\omega(\ell_0)$ , es el promedio del inverso del tiempo del primer encuentro entre los monómeros, esto es

$$\omega(\ell_0) = \int_0^\infty dt \frac{1}{t} F(0, t) = \frac{4D}{\ell_0^2}. \quad (3-24)$$

La tasa global de nucleación puede calcularse a partir del promedio espacial sobre todos los pares de monómeros. De acuerdo a [?], es posible escribir

$$k_u N_1^2 = \int_0^\infty d\ell_0 N_1 \omega(\ell_0) N_1 \exp(-N_1 \ell_0) \quad (3-25)$$

en donde se ha tenido en cuenta que la distribución de espaciamentos entre monómeros sigue una distribución de Poisson,  $q(\ell) = N_1 \exp(-N_1 \ell)$ , puesto que los monómeros fueron depositados de forma aleatoria sobre el sustrato. Evaluando la integral, se encuentra que el kernel de nucleación puede escribirse como  $k_u \sim N_1$ , en concordancia con el resultado dado por la Ec. (3-19). Una vez estimado  $k_u$ , las *RE* pueden integrarse para tiempos pequeños llevando a

$$N_1 \approx \left(\frac{1}{4at + \theta^{-2}}\right)^{1/2} \quad \text{y} \quad N \approx \frac{\theta}{2} - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{4at + \theta^{-2}}\right)^{1/2}. \quad (3-26)$$

Consideremos ahora la evolución del sistema en el límite de tiempos grandes en donde la agregación es la reacción dominante. Para esto consideramos la densidad de monómeros dentro de un gap formado por un par de islas adyacentes. En el límite de barreras nulas ( $l_a = 0$ ), se tiene que la solución de la Ec. (3-11) satisface:

$$n_1(x; t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{4\theta'}{\pi(2n+1)} e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{y^2}} \sin\left[\frac{(2n+1)\pi x}{y}\right]. \quad (3-27)$$

Sin embargo, como la densidad inicial de monómeros es pequeña y por lo tanto la distancia típica entre islas satisface  $y \gg 1$ . Consecuentemente, se puede aproximar la ecuación anterior de acuerdo a:

$$n_1(x; t) \approx \frac{4\theta'}{\pi} e^{-\frac{\pi^2 D t}{y^2}} \sin \left[ \frac{\pi x}{y} \right]. \quad (3-28)$$

Por lo tanto, la densidad promedio de monómeros,  $\bar{n}_1$ , en un gap de tamaño  $y$ , puede escribirse como:

$$\bar{n}_1 = \frac{1}{y} \int_0^y dx n_1(x; t) = \frac{8\theta'}{\pi^2} e^{-\frac{\pi^2 D t}{y^2}}. \quad (3-29)$$

Así, la cantidad total de monómeros  $\mathcal{N}_1$  en todo el ensamble de *gaps*, viene dado por [?]:

$$\mathcal{N}_1 = \sum_y \bar{n}_1 y p^{(0)}(y) \mathcal{N}, \quad (3-30)$$

$$N_1 = N \langle \bar{n}_1 y \rangle. \quad (3-31)$$

En donde se ha dividido por la longitud total del sustrato para obtener la densidad  $N_1$ . El cálculo del valor medio requiere del conocimiento de la distribución de tamaños de *gaps*,  $p^{(0)}(y)$ . Dado que los monómeros se depositan de forma aleatoria y que su densidad es baja, es de esperar que las diferentes nucleaciones sean eventos no correlacionados. Por tal razón,  $p^{(0)}(y)$  se puede calcular por medio de la convolución de las distribuciones de espaciamientos de monómeros  $q(y)$ . Para ilustrar esta idea consideremos dos monómeros vecinos de una isla dada como los ilustrados en la Fig. ???. Por simplicidad consideremos que solo el monómero del medio es móvil, de tal forma que la formación del *gap* ocurrirá cuando el monómero móvil se encuentre con el del extremo derecho. La probabilidad de tener una configuración de este tipo está dada por

$$p^{(0)}(x) = \int d\ell_1 d\ell_2 q(\ell_1) q(\ell_2) \delta(x - (\ell_1 + \ell_2)). \quad (3-32)$$

Teniendo en cuenta que,  $q(\ell) = a\theta \exp(-a\theta\ell)$  con  $0 < a < 1$ , se encuentra

$$p^{(0)}(x) = a\theta^2 x e^{-a\theta x} \quad (3-33)$$

Es fácil ver que el valor medio  $x$  que es igual a  $2/(a\theta)$ . Teniendo en cuenta que  $a\theta$  es la fracción de monómeros que se han nucleado al final del régimen de nucleación, se puede concluir que si todos los monómeros se nuclean formando islas entonces  $\langle x \rangle = 2/\theta = 1/N$  es igual al doble de la distancia promedio inicial entre monómeros.

El valor medio dado en la Ec.(3-31) puede calcularse con ayuda del resultado obtenido para  $p^{(0)}(x)$  y usando la aproximación de punto silla, ver Apéndice ??????. De esta forma, el comportamiento de la densidad de monómeros en el régimen de agregación ( $t \gg 1$ ):

$$N_1 \approx N \int_0^\infty dy \bar{n}_1 y p^{(0)}(y), \quad (3-34)$$

$$\sim \int_0^\infty dy y^2 e^{-t \left[ \frac{2Ny}{t} + \frac{\pi^2 D}{y^2} \right]} \quad (3-35)$$

$$\sim t^{-1/6} e^{-\frac{3}{2}(8\pi^2 N^2 D t)^{1/3}}. \quad (3-36)$$

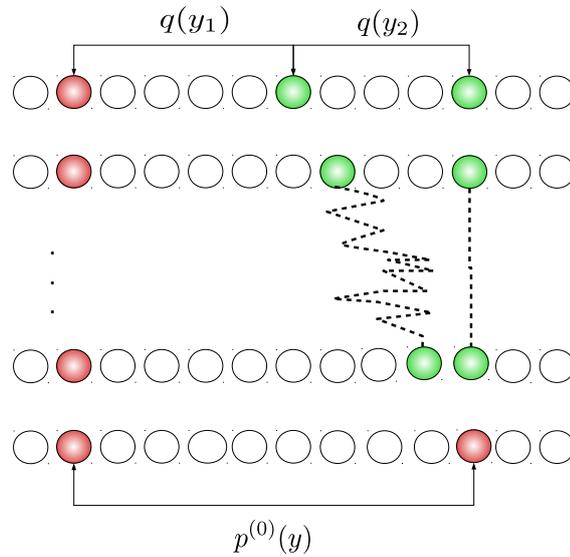


Figura 3-1: Ilustración gráfica de la convolución (ver Ec.(3-32)) entre las distribuciones entre monómeros libres. Las islas puntuales están representadas por las esferas rojas y los monómeros por las verdes.

El argumento de la función exponencial muestra que el tiempo típico de agregación y por ende el transversal están dados por  $\tau_n = \tau_{tr} = 1/(8 \pi^2 N^2 D t)$ . Es importante notar que en este caso se ha determinado el comportamiento de la densidad global a partir de la densidad local. Usando la Ec.(3-36) en las RE se puede estimar el kernel promedio de captura. De esta forma se encuentra:

$$\bar{k} = \left(\frac{\pi}{t}\right)^{2/3} \left(\frac{D}{N}\right)^{1/3} \quad (3-37)$$

A continuación se muestra la comparación entre los resultados obtenidos analíticamente con los dados por simulaciones de Monte Carlo cinético. En el recuadro de la fig. 3-2 es posible ver que, para tiempos pequeños, el modelo analítico que propone  $N \sim t$  concuerda con su contraparte numérica que se ajusta a  $N \sim t^\delta$  con  $\delta$  un exponente entre  $3/4$  y  $1$ . Sin embargo, debido a que este régimen se encuentra a densidades muy bajas es difícil de determinar numéricamente  $\delta$  con suficiente precisión. Por otro lado, para tiempos grandes el ajuste es muy bueno validando las consideraciones analíticas para la agregación que llevan a la Ec. (3-36). Es importante notar que dado que la Ec. (3-34) ha sido escrita tomando  $t = 0$  cuando las islas están completamente formadas, es necesario hacer una traslación para que puedan ser comparadas con su contraparte numérica. En el cuadro principal también se ha incluido la función  $N_1 + 2 N$ , mostrando que las agregaciones juegan un papel importante para tiempos superiores a  $10$ , mientras que para tiempos inferiores la reacción predominante es la nucleación puesto que en este caso se satisface  $N_1 + 2 N \approx \theta$ .

Por su parte, la Fig. 3-3 muestra los resultados obtenidos para la distribución de tamaño de gaps. El ajuste dado por la Ec. (3-33) es bastante bueno validando el mecanismo ilustrado en

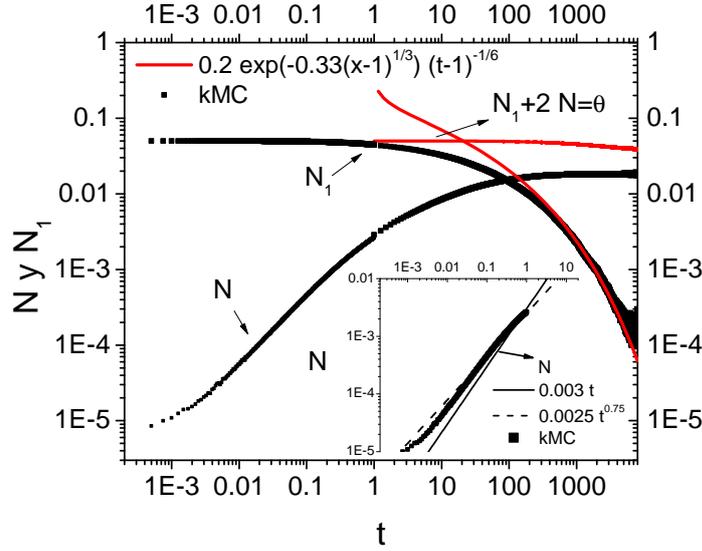


Figura 3-2: Evolución temporal de las densidades  $N_1$  y  $N$  para barreras nulas. Los cuadrados corresponden a simulaciones de kMC.

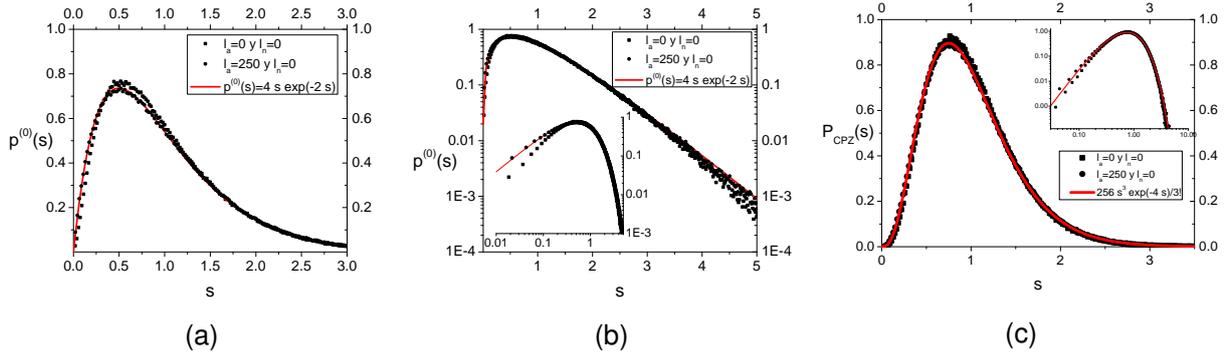


Figura 3-3: (a) Distribuciones escaladas de tamaño de *gaps* para barreras nulas (cuadrados) y  $l_a = 250$  (círculos), (b) las mismas distribuciones en escala logarítmica para resaltar el comportamiento para valores grandes y pequeños de  $s$ . La línea continua roja en (a) y (b) corresponde a la Ec. (3-33). La distribución de las zonas de captura para las barreras mencionadas es mostrada en el panel (c) en donde la línea roja representa la Ec. (3-39).

la Fig. 3-2 para la formación de los *gaps*.

Los resultados numéricos y analíticos sugieren que la densidad de monómeros disminuye rápidamente en las cercanías de las islas mientras que lejos de ellas puede tomarse constante. Esto es, del argumento de la función exponencial de la Ec. (3-13) se tiene

$$\int_0^x c(y) dy \sim \int_0^x P_n dy = P_n x, \quad (3-38)$$

con  $P_n(x) = P_x$  la probabilidad de nucleación a una distancia  $x$  de una isla dada. Dado que para  $x \gg 1$  la probabilidad de nucleación es uniforme, es de esperar que la densidad de monómeros también lo sea. Por otro lado, para  $x \gg 1$  se tiene que  $c(x) \sim x$  por lo que la densidad de monómeros es cero en las cercanías de las islas al igual que la probabilidad de nucleación. Dado que la Ec. (3-27) muestra que la densidad de monómeros alrededor de una isla crece linealmente con  $x$  podemos concluir que la aproximación de campo medio para la descripción de la nucleación no es válida para valores pequeños de  $x$ .

Puesto que los resultados respaldan la suposición de la independencia estadística entre los gaps, la distribución de las zonas de captura puede determinarse suponiendo que dos gaps consecutivos de islas son independientes entre sí, de tal forma que,  $P_{CPZ}$  está dado por el producto de convolución

$$P_{CPZ}(s) \approx \int ds_1 ds_2 p^{(0)}(s_1)p^{(0)}(s_2)\delta\left(s - \frac{(s_1 + s_2)}{2}\right) = \frac{256}{3!}s^3 \exp(-2s). \quad (3-39)$$

Los resultados numéricos coinciden con los dados por la Ec. (3-39), ver Fig. 3-3 (c). Finalmente, el comportamiento de la distribución de tamaño de islas se muestra en la Fig. 3-4. Nuevamente, los resultados obtenidos por medio de simulaciones computacionales están en acuerdo con sus contrapartes teóricas.

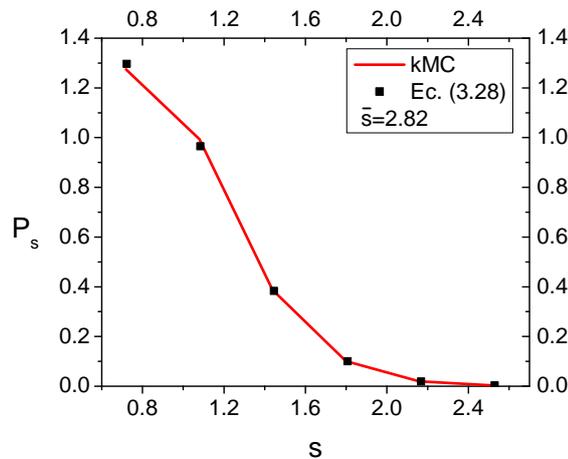


Figura 3-4: Comparación entre los resultados obtenidos por kMC y la Ec. (3-9) para la distribución de tamaño de islas con barreras nulas.

### 3.3. Barrera de agregación fuerte

Por definición, la presencia de una barrera de agregación, no afecta la nucleación. De esta forma, el comportamiento para tiempos pequeños es exactamente igual al encontrado en el caso anterior. Sin embargo, para tiempos grandes, la barrera de agregación  $\epsilon_a$  juega un papel importante aumentando el tiempo típico característico asociado a la agregación. De forma

análoga al caso anterior, para una densidad inicial uniforme pequeña, la densidad local en un gap de tamaño  $y$  en el régimen de tiempos grandes está dada por la solución de la Ec. (3-11). Usando separación de variables se encuentra que para tiempos grandes  $n_1(y; t)$ , tiene la forma:

$$n_1(y; t) = B_1 e^{-\frac{2Dt}{l_a y}} \left( \sin \sqrt{\frac{2}{l_a y}} x + l_a \sqrt{\frac{2}{l_a y}} \cos \sqrt{\frac{2}{l_a y}} x \right), \quad (3-40)$$

con  $B_1$  un parámetro que depende de la condición inicial, ver Apéndice ???. Consecuentemente, la densidad promedio de monómeros dentro de un *gap* tiene la forma:

$$\bar{n}_1 = \frac{B_1 \sqrt{l_a} e^{-\frac{2Dt}{l_a y}}}{y} \left( \sqrt{2y} \sin^2 \left( \sqrt{\frac{y}{2l_a}} \right) + \sqrt{l_a} \sin \left( \sqrt{\frac{2y}{l_a}} \right) \right) \quad (3-41)$$

Nuevamente, el argumento de la función exponencial da el tiempo típico de agregación que como puede verse es mucho más grande que el tiempo transversal. Consecuentemente, para barreras grandes la densidad promedio toma la forma:

$$\bar{n}_1 \approx \frac{B_2}{y} e^{-\frac{2Dt}{y l_a}} (2l_a y)^{1/2}. \quad (3-42)$$

Usando la Ec.(3-31) en conjunto con  $p^{(0)}(s)$  es posible calcular la densidad promedio de monómeros. Dado que el mecanismo de formación de islas no se ve modificado por la barrera de agregación, es de esperar que las distribuciones de tamaño de gaps y de zonas de captura permanezcan prácticamente inalteradas. Esto puede verse en la Fig. (3-3) que muestra que en el caso de barreras fuertes de agregación los resultados numéricos se ajustan muy bien a las Ecs. (3-33) y (3-39). Al igual que en el caso anterior, las fluctuaciones espaciales son importantes en las vecindades de las islas pero pueden despreciarse lejos de ellas. Siguiendo este orden de ideas, se tiene que el comportamiento de la densidad de monómeros para tiempos grandes está dado por:

$$N_1 \approx N \int_0^\infty dy \bar{n}_1 y p^{(0)}(y), \quad (3-43)$$

$$\sim \int_0^\infty dy y^{3/2} e^{-t \left[ \frac{2Ny}{t} + \frac{2D}{y l_a} \right]}, \quad (3-44)$$

$$\sim t^{-3/8} e^{-(2Nl_a^{-1}Dt)^{1/2}} \sim t^{-3/8}. \quad (3-45)$$

En donde se ha usado el hecho de que  $2NDt/l_a \ll 1$ . Por su parte, siguiendo el mismo procedimiento usado para las barreras nulas se encuentra que el kernel promedio de captura toma la forma:

$$\bar{k} = \frac{3}{8tN}. \quad (3-46)$$

Cómo es de esperar, al existir una barrera, la agregación se convierten en un evento poco frecuente, implicando que la aproximación  $N + 2N_1 \approx \theta$ , funciona mucho mejor que en el caso anterior y ahora  $N_1$  decae algebraicamente,  $N_1 \sim t^{-3/8}$ , ver Fig. (??) (a). Es importante notar que la existencia de la barrera disminuye el tamaño promedio de las islas y prácticamente solo hay formación de islas con dos y tres monómeros.

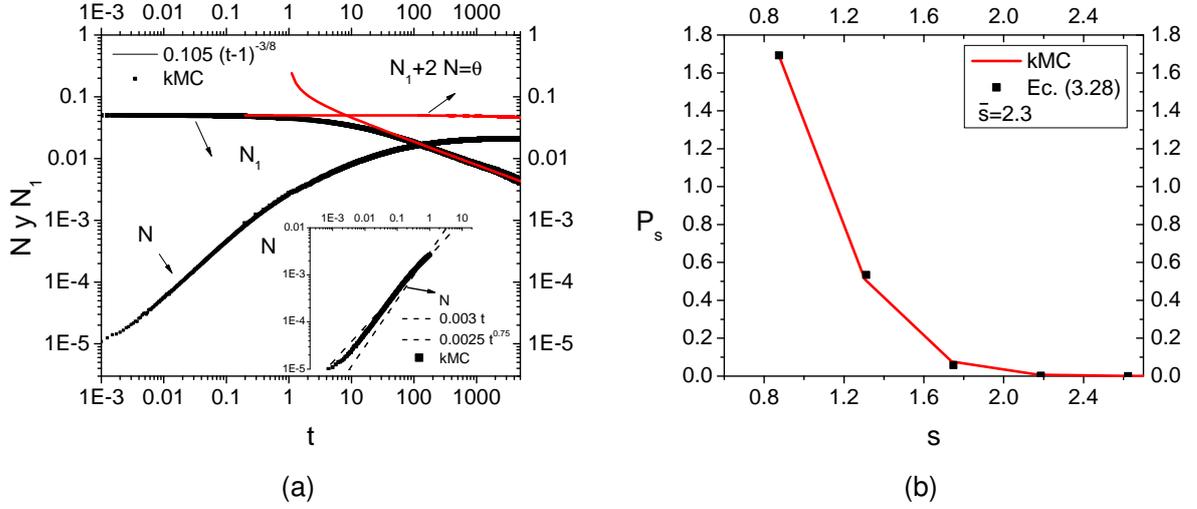


Figura 3-5: (a) Evolución temporal de las densidades y (b) distribución de tamaño de islas para  $l_n = 0$  y  $l_a = 250$ .

### 3.4. Barrera de nucleación fuerte

En contraposición al caso anterior, la barrera de nucleación por definición no afecta el comportamiento de las densidades en el régimen de agregación. Sin embargo, el proceso de formación de islas se ve fuertemente afectado por el efecto de la barrera. En el límite de barreras fuertes de nucleación, los monómeros requieren muchos encuentros antes de que ocurra una nucleación. Debido a esto, las trayectorias de los monómeros se encuentran fuertemente correlacionadas y no es posible usar un modelo simplificado de dos monómeros tal y como se hizo para el caso de barreras nulas. La existencia de una barrera de nucleación aumenta la fuerza de repulsión “entrópica” entre monómeros.

Como se mostró anteriormente  $k_u \approx 2/l_n$  de tal forma que, para tiempos pequeños, se tiene:

$$N_1 \approx \theta(1 - k_u \theta t) \quad \text{y} \quad N \approx k_u \theta^2 t, \quad (3-47)$$

mientras que para tiempos grandes las densidades satisfacen la Ec. (3-34). Como muestra la Fig. 3-7c, los resultados analíticos están de acuerdo con las predicciones teóricas.

En este caso, la distribución de espaciamentos está descrita por:

$$p^{(0)}(x) \approx (27/2)N_1^3 x^2 \exp(-3Nx), \quad (3-48)$$

implicando que, al igual que en los dos casos anteriores, la densidad es aproximadamente constante a lo largo de los gaps con fluctuaciones importantes en las vecindades de las islas. Los resultados sugieren que la densidad islas crece como  $c(x) \sim x^2$  y por lo tanto en este caso la aproximación de campo medio si es válida en las vecindades de las islas. En este caso, el kernel de nucleación es  $k_u \approx 2/l_a \approx 0,008$ , lo que implica que la pendiente de  $N$  como función

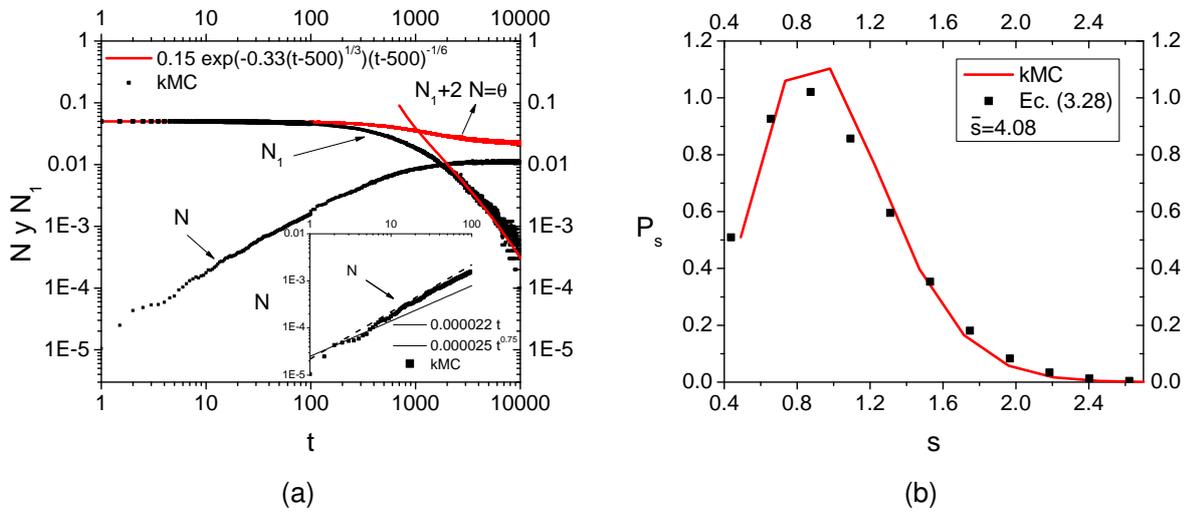


Figura 3-6: (a) Evolución temporal de las densidades y (b) distribución de tamaño de islas para  $l_n = 250$  y  $l_a = 250$ .

del tiempo es aproximadamente  $0,00002$  el cual es cercano al valor encontrado numéricamente por medio de simulaciones de kMC, ver Fig. 3-7c (a). Como era de esperarse la formación de islas ocurre a tiempos mucho mayores a los encontrados en los dos casos anteriores.

Por su parte, la distribución de tamaño de islas está bien descrita por medio de la Ec. (3-9) con una pequeña diferencia en las islas de tamaño  $s = 3$ .

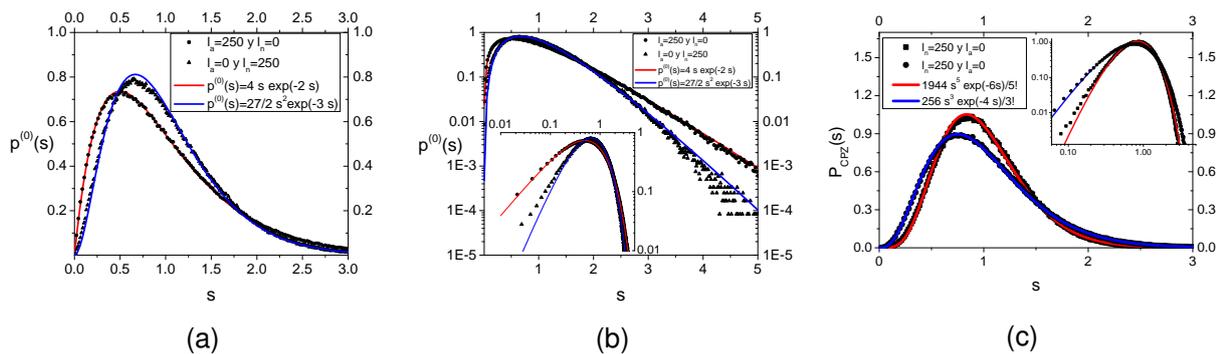


Figura 3-7: La distribución de tamaño de *gaps* para  $l_n = 250$  y  $l_a = 0$ , en escala lineal (a) y logarítmica (b). La distribución de la zona de captura se muestra en el panel (c). El caso  $l_n = 0$  y  $l_a = 250$  ha sido incluido para facilitar la comparación.

### 3.5. Barreras fuertes

Consideremos el caso en que las dos barreras son grandes, esto es,  $l_a = l_n = 250$ . La Fig. 3-8b muestra los resultados para la distribución de tamaño de gaps en los paneles (a) y (b). La distribución decae exponencialmente para valores grandes de  $s$  de acuerdo a la Ec. (3-33), sin embargo, hay importantes diferencias entre esta ecuación y los resultados numéricos. En este caso, las fluctuaciones espaciales en las vecindades de las islas son más importantes que en cualquiera de los casos mencionados anteriormente.

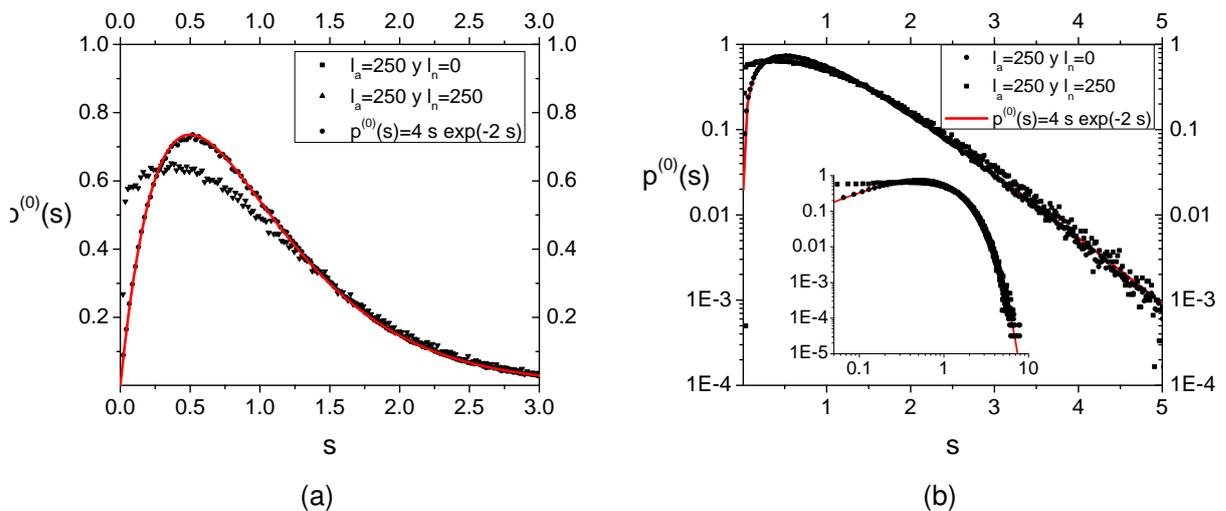


Figura 3-8: Distribuciones de tamaño de *gaps* para el caso  $l_a = l_n = 250$ . Los puntos corresponden a los resultados numéricos. Para facilitar la comparación se ha incluido el caso  $l_n = 0$  y  $l_a = 250$ .

La evolución temporal de las densidades se muestra en la Fig. (??). Para valores pequeños el sistema se comporta de forma semejante a la encontrada en el caso  $l_a = 0$  y  $l_n = 250$  demostrando que en este régimen las nucleaciones son la reacción dominante en la evolución temporal. Para valores grandes del tiempo, las densidades siguen el mismo comportamiento encontrado en el caso de barreras grandes de agregación con un corrimiento temporal asociado al efecto de la barrera de nucleación que retrasa la formación de islas.

Uno de los resultados más importantes encontrados en este caso es el escalamiento temporal. La Fig. (??) muestra el comportamiento de las densidades como funciones del tiempo escalado para tres diferentes valores grandes de las barreras de agregación y nucleación. Como se esperaba, después del escalamiento las gráficas colapsan en una sola distribución demostrando que el comportamiento de  $N$  y  $N_1$  depende del cociente de las barreras.

En tiempo para el cual las densidades de monómeros e islas son iguales satisface la relación  $N \approx N_1 \approx \theta/3$  independientemente del valor de las barreras. La distribución de tamaño de islas es aun menos sensible a los valores de las barreras. La Fig. ?? muestra el comportamiento de

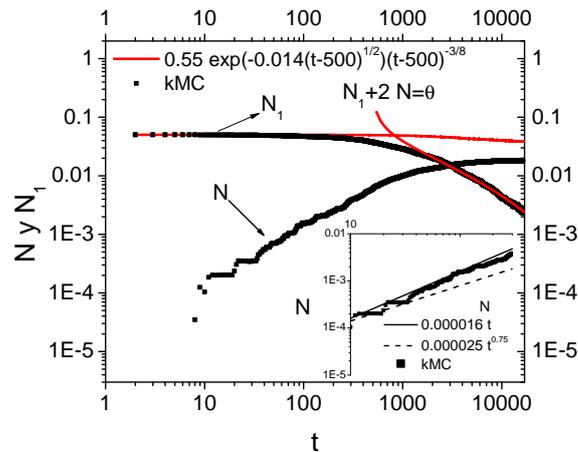


Figura 3-9: (a) Evolución temporal de las densidades. Los puntos corresponden a los resultados numéricos.

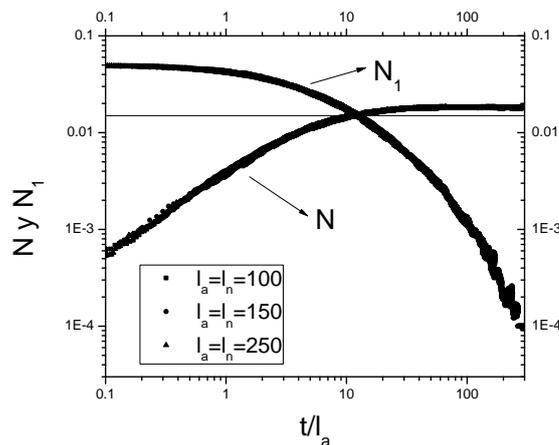


Figura 3-10: Evolución temporal de las densidades de islas y de monómeros. Los puntos corresponden a los resultados numéricos.

$P(s)$  para cuatro diferentes conjuntos de barreras. La distribución es esencialmente la misma sin importar si las barreras son fuertes o débiles.

Finalmente es importante destacar que, aunque  $P(s)$  es esencialmente igual para todos los casos mostrados en la Fig. ??, la distribución de espaciamentos y por ende de zonas de captura si es diferente para cada caso. Para ver esto claramente basta con comparar los resultados encontrados para  $p^{(0)}(s)$  en los casos de  $l_a = l_n = 0$  y  $l_a = l_n = 250$ . Las distribuciones en estos dos casos solo coinciden para valores grandes de  $s$  con importantes diferencias para valores pequeños.

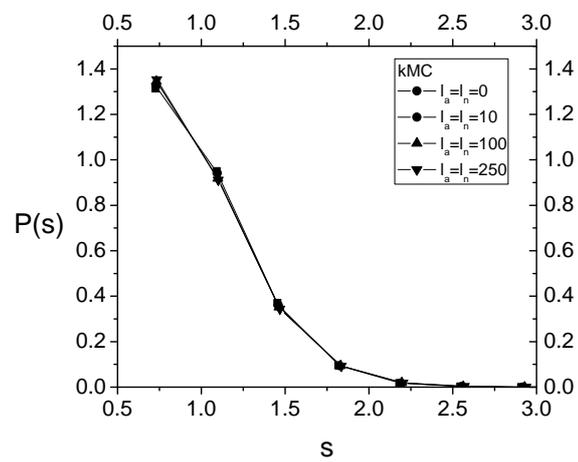


Figura 3-11: Resultados numéricos para la distribución de tamaño de islas.



# Capítulo 4

## Conclusiones y Perspectivas

### 4.1. Conclusiones

Estudios previos en el cálculo de la Distribución de Tamaños de Islas (ISD) para un modelo de EG por deposición secuencial, se han enfocado en la descripción exitosa del régimen DLA, considerando las fluctuaciones espaciales y núcleo crítico,  $i = 1$ , por medio del método auto-consistente (SC); sin embargo, en algunos sistemas la agregación y/o la nucleación, se ven ralentizadas, sugiriendo la presencia de barreras adicionales de energía, lo que da lugar a una generalización del modelo. Por otro lado, más recientemente, la proposición de un modelo de crecimiento a dos pasos (2SG), para núcleo crítico  $i = 1$ , a dado la posibilidad de estudiar individualmente cada proceso involucrado en el crecimiento, individualmente. Por lo tanto, el primer resultado relevante de este trabajo, fue la exitosa generalización del método SC, considerando las fluctuaciones espaciales, barrera de agregación y núcleo crítico arbitrario  $i$ . Presentando correspondencia con los resultados de Monte-Carlo cinético (kMC), en los exponentes de crecimiento, *kernels*, las densidades y la ISD, para todo los casos. En el régimen de barreras débiles ( $l_a \ll 1$ ), las distribuciones de tamaño de islas eran unimodales, con un máximo bien definido, independiente del núcleo crítico  $i$ , el kernel de agregación promedio va como,  $\bar{\sigma} \propto N$ , para  $i$  arbitrario. Por su parte, se demostró que el *kernel* de nucleación va como,  $\sigma_u \propto N_1^{-1/2}$  para  $i = 1$ , y constante para  $i > 1$ . Para  $l_a \gg 1$ , se demostró que las fluctuaciones espaciales son importantes, a pesar de que la densidad de monómeros es homogénea en todo los *gaps* y el kernel de nucleación va como constante siempre, salvo fluctuaciones en el régimen intermedio. La distribución de tamaños, en este régimen tiende a favorecer las islas de tamaño pequeño, implicando que la cola de la derecha decae de forma monótona desde el máximo, lo que indica que las islas en el sistema, serán de tamaño,  $s = i + 1$ . El kernel de nucleación en agregación siempre es constante, independientemente del  $i$ . Finalmente, en contraste con las islas puntuales, las islas extendidas al ocupar un segmento del sustrato, dan lugar al covalencia C, en donde el comportamiento de las densidades para islas puntuales y extendidas discrepan; el cual, no es predicho por el modelo desarrollado en este trabajo.

Por su parte, para el modelo de EG a dos pasos, se estudió la primera etapa, con barreras de agregación y nucleación, para islas puntuales y núcleo crítico  $i = 1$ . Encontrando analíticamente, la distribución de *gaps* y zona de captura, a partir de la geometría del sistema. Demostrando que las distribuciones obtenidas eran independientes de las barreras. A su vez, se mostró que la cobertura inicial se conserva ( $\theta = N_1 + 2N$ ), para barreras grandes de agregación; implicando que el estudio de la nucleación, es mejor en la medida en que la barrera de agregación es grande. Los kernel de agregación promedio son constantes, para barrera de agregación arbitraria,  $l_a$ . Implicando que la densidad de islas decae exponencialmente, para tiempo grandes. Por otro lado, en el régimen de nucleación, se aproximó el tiempo típico de nucleación, por el desplazamiento cuadrático medio, demostrando que la densidad de islas va como  $N \propto t$ , para tiempo pequeños. La distribuciones de tamaños de islas va como  $P(s) \approx \delta_{s,2}$ , mejorando la aproximación en la medida en que la barrera de agregación aumenta. Por otro lado, cuando hay barrera de nucleación, **Poner más.**

Finalmente, es importante resaltar, que los estudios realizados en el presente trabajo, son fáciles de implementar como punto de partida para mejorar el análisis de datos experimentales, donde los modelos estándar basados en sistema sin barreras no logran resultados satisfactorios. Naturalmente, los sistemas en 2D tiene un comportamiento cuantitativamente diferente del modelo 1D. Sin embargo, el presente trabajo es totalmente generalizable, para la aplicación del modelo en 2D.

## 4.2. Perspectivas

### 4.2.1. Modelo de EG a un paso (1SG)

De acuerdo a los resultados expuesto, se generalizará aún más el método SC, considerando deposición sobre sitios ocupados, con el fin estudiar la ISD, en regímenes previos al de agregación, como el régimen de convalecencia. Obteniendo, las densidades de monómeros e islas y la ISD.

### 4.2.2. Modelos de EG a dos pasos (2SG)

Siguiendo el orden de ideas, se estudiará el sistema con barreras de nucleación y agregación simultáneamente, para núcleo crítico arbitrario,  $i$ . Calculando, la ISD, las densidades y las distribuciones de espaciamientos.

# Apéndice A

## Solución de las RE para kernels constantes

Usando la transformación de Laplace, definida por

$$\tilde{N}_s(r) = \mathcal{L}[N_s(\tau)](r) = \int_0^\infty d\tau \exp(-\tau r) N_s(\tau),$$

Las Ecs. (2-12) y (2-13), se encuentra:

$$(r+1)\tilde{N}_{i+1} = \frac{\sigma_u}{\sigma} \mathcal{L}[N_1^i](r) \quad (\text{A-1})$$

y

$$(r+1)\tilde{N}_s = \tilde{N}_{s-1} \quad \text{para } s > i+1, \quad (\text{A-2})$$

donde se ha asumido  $\tilde{N}_s(0) = 0$ , para  $s \geq i+1$ . Las Ecs. (A-1) y (A-2) forman un conjunto cerrado de ecuaciones que pueden ser solucionados de forma recursiva. La solución explícita de  $\tilde{N}_s$  es

$$\tilde{N}_{s+i+1} = \frac{1}{(r+1)^s} \frac{\sigma_u}{\sigma} \mathcal{L}[N_1^i](r). \quad (\text{A-3})$$

La ecuación anterior se puede interpretar como la transformada de Laplace de un producto de convolución entre  $\frac{1}{(r+1)^s} \frac{\sigma_u}{\sigma}$  y  $\mathcal{L}[N_1^i](r)$ , así es posible escribir,

$$\begin{aligned} N_{s+i+1} &= \frac{\sigma_u}{\sigma} \int_0^\tau dr \exp(-r) \left(\frac{r^s}{s!}\right) N_1^i(\tau-r) \\ &= \frac{\sigma_u}{s! \sigma} \int_0^\tau dr \exp(-r + s \ln r) N_1^i(\tau-r). \end{aligned} \quad (\text{A-4})$$

Con el fin de progresar en la solución analítica, se puede tomar el límite de  $\tau \approx s$  con  $\tau, s \rightarrow \infty$  y  $z = (s-\tau)/\sqrt{2\tau}$  finito. El límite infinito de  $s$ , significa se está considerando sólo la distribución en coberturas grandes, típicamente  $s$ , aumenta con la cobertura tanto como se quiera; sin embargo, en las simulaciones lo que en realidad se mide es el escalamientos o desviación

con respecto al tamaño promedio de islas. En este caso, es posible aproximar  $\exp(-r + s \ln r)$  alrededor del máximo  $r = s$  por una función Gaussiana. De esta forma se encuentra,

$$N_{s+i+1} \approx \frac{\sigma_u}{\sigma \sqrt{2\pi s}} \int_0^\tau dr \exp \left[ -\frac{(r-s)^2}{2s} \right] N_1^i(\tau - r), \quad (\text{A-5})$$

donde se usó la aproximación  $s! \approx \sqrt{2\pi s} s^s / e^s$ . Haciendo el cambio de variable  $r = s - v\sqrt{2\tau}$  en la Ec. (A-5), se obtiene

$$N_{s+i+1} \approx \frac{\sigma_u}{\sqrt{\pi\sigma}} \int_z^\infty dv \exp(-v^2) N_1^i(\sqrt{2\tau}(v-z)). \quad (\text{A-6})$$

Finalmente, en el régimen de agregación la densidad de monómeros promedio se comporta como  $N_i \propto \tau^{-i\chi/(1+\chi)}$  con  $\chi$  como el exponente de crecimiento de  $N_1$  [?]. Así usando la expresión en la Ec. (A-6), se encuentra la Ec. (2-14).

# Apéndice B

## Solución de las ecuaciones del gap

La evolución temporal de la densidad de probabilidad de gaps  $y_s$ , en las vecindades de islas de tamaño  $s$ ,  $p_s$ , viene dada por:

$$\frac{dp_{i+1}(z; \theta)}{d\theta} = \frac{dN}{d\theta} \delta(z - \bar{z}) - \Re N_1 \tilde{\sigma}_{i+1}(y) p_{i+1}(z; \theta), \quad (\text{B-1})$$

y

$$\frac{dp_s(z; \theta)}{d\theta} = \Re N_1 [\tilde{\sigma}_{s-1}(y) p_{s-1}(z; \theta) - \tilde{\sigma}_s(y) p_s(z; \theta)], \quad (\text{B-2})$$

Ahora, usando la sustitución  $z = 1/N(\theta_z)$ , se obtiene:

$$\begin{aligned} z &= 1/N(\theta_z) \rightarrow \delta(\underbrace{z - \bar{z}}_f) \rightarrow |f(\theta_z)|^{-1} \delta(\theta - \theta_z) \\ f &= z - z(\theta_z) = \frac{1}{N} - \frac{\gamma(\theta_z)}{N(\theta_z)} \rightarrow f' = - \frac{1}{N^2} \frac{dN}{d\theta} \Big|_{\theta=\theta_z} \\ \delta(z - \bar{z}) &= \frac{1}{z^2} \left( \frac{dN}{d\theta} \right)^{-1} \delta(\theta - \theta_z) \end{aligned}$$

Finalmente,

$$\frac{dp_{i+1}(z; \theta)}{d\theta} = \frac{1}{z^2} \delta(\theta - \theta_z) - \Re N_1 \tilde{\sigma}_{i+1}(y) p_{i+1}(z; \theta), \quad (\text{B-3})$$

Usando la transformación dada por la Ec. (2-20), se puede tomar:  $dX_z = d\theta \Re N_1 \sigma_s$ , obteniendo la siguiente ecuación para la evolución de  $p_{i+1}$ :

$$\frac{dp_{i+1}(X_z)}{dX_z} = \frac{1}{z^2} \delta(X_z) - p_{i+1}(X_z), \quad (\text{B-4})$$

La ecuación anterior es completamente soluble analíticamente. Usando el método del factor integración, se encuentra:

$$\begin{aligned}\frac{dp_{i+1}(X_z)}{dX_z} + p_{i+1}(X_z) &= \frac{1}{z^2} \delta(X_z), \\ \frac{d}{dX_z}(e^{X_z} p_{i+1}) &= \frac{1}{z^2} \delta(X_z), \\ e^{X_z} p_{i+1} &= \frac{1}{z^2} \int dX_z \frac{d}{dX_z} \Theta(X_z), \\ p_{i+1} &= \frac{1}{z^2} e^{-X_z} \Theta(X_z)\end{aligned}$$

Por otro lado, se tiene:

$$\begin{aligned}\frac{dp_s}{d\theta} &= \Re N_1 \sigma_s [p_{s-1} - p_s] \\ \frac{dp_s}{dX_z} &= p_{s-1} - p_s\end{aligned}$$

Ahora, se define  $J(x_z, u) = \sum_{i+1 \leq s} p_s u^{s-(i+1)}$ , como la función acumulativa de las densidades de probabilidad. La evolución de  $J$ , esta dada por:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dX_z} J &= \sum_{i+1 \leq s} u^{s-(i+1)} (p_{s-1} - p_s) \\ \frac{d}{dX_z} J &= (u - 1)J \\ J &= J_0 e^{(u-1)X_z},\end{aligned}$$

sujeta a la condición inicial,

$$\begin{aligned}J_0 &= \sum_{i+1 \leq s} p_s u^{s-(i+1)} \Big|_{u=0} = p_{i+1} \\ J_0 &= \frac{1}{z^2} e^{-X_z} e^{uX_z} \Theta(X_z) \\ J &= \frac{1}{z^2} e^{-X_z} \Theta(X_z) \sum_n \frac{(X_z u)^n}{n!} \\ &= \frac{1}{z^2} e^{-X_z} \Theta(X_z) \sum_{i+1 \leq s} \frac{(X_z u)^{s-(i+1)}}{(s-(i+1))!} \\ &= \sum_{i+1 \leq s} \underbrace{\left[ \frac{e^{-X_z} X_z^{s-(i+1)}}{(s-(i+1))!} \right]}_{p_s} u^{s-(i+1)}\end{aligned}$$

Finalmente,  $p_s$ , tiene la forma funcional:

$$p_s = \frac{e^{-x_z} X_z^{s-(i+1)}}{(s - (i + 1))!} \quad (\text{B-5})$$

Tal y como se había mencionado en la sec. [2.3](#).



# Apéndice C

## Método auto-consistente

Sea  $n_1(x, \theta, y)$ , la densidad local de monómeros en las vecindades de una isla estable. Cómo en el sistema hay deposición secuencial y existen nucleaciones, se tiene que la dinámica de la densidad es,

$$\frac{\partial n_1}{\partial \theta} = 1 + \Re \frac{\partial^2 n_1}{\partial x^2} - \Re \frac{n_1}{\xi_u^2}. \quad (\text{C-1})$$

Multiplicando la Ec. (C-1) por  $\gamma$ , y restandola por la ecuación compactificada de  $N_1$ . Se obtiene,

$$\left[ \gamma \frac{\partial n_1}{\partial \theta} - \frac{dN_1}{d\theta} \right] = \gamma \Re \frac{\partial^2 n_1}{\partial x^2} - \gamma \Re \frac{n_1}{\xi_u^2} + \Re \frac{N_1}{\xi^2},$$
$$\frac{\partial^2 n_1}{\partial x^2} - \xi_u^{-2} \left( n_1 - \frac{\alpha^2 N_1}{\gamma} \right) \approx 0.$$

Teniendo en cuenta que se tiene una ecuación diferencial lineal, de orden dos no homogéneo, se propone:

$$n_1(x, \theta) = ae^{x/\xi_u} + be^{-x/\xi_u} + \frac{\alpha^2 N_1}{\gamma}, \quad (\text{C-2})$$

Usando las condiciones de frontera de por la Ec. (A-2), en conjunto con la ecuación anterior, se tiene:

$$\frac{\alpha^2 N_1}{\gamma} = (\tilde{l}_a - 1)a - (\tilde{l}_a + 1)b;$$

y

$$\frac{\alpha^2 N_1}{\gamma} + (\tilde{l}_a + 1)ae^{\tilde{y}} + (1 - \tilde{l}_a)be^{-\tilde{y}} = 0.$$

Reduciendo las ecuaciones para las variables  $a$  y  $b$ , y remplazandolas la expresión para  $n_1$ , se encuentra

$$\begin{aligned} n_1 &= \frac{\alpha^2 N_1}{\gamma} \left( 1 - \frac{e^{\tilde{x}}}{1 + e^{\tilde{y}} + \tilde{l}_a(e^{\tilde{y}} - 1)} - \frac{e^{\tilde{y}} e^{\tilde{x}}}{1 + e^{\tilde{y}} + \tilde{l}_a(e^{\tilde{y}} - 1)} \right), \\ &= \frac{\alpha^2 N_1}{\gamma} \left( 1 - \frac{e^{\tilde{y}/2} (e^{\tilde{x}-\tilde{y}/2} + e^{-(\tilde{x}-\tilde{y}/2)})}{e^{\tilde{y}/2} [(e^{-\tilde{y}/2} + e^{\tilde{y}/2}) + \tilde{l}_a(e^{\tilde{y}/2} - e^{-\tilde{y}/2})]} \right). \end{aligned}$$

Finalmente, la densidad local de monómeros  $n_1$  que satisface la Ec. (A-2), es:

$$n_1 = \frac{\alpha^2 N_1}{\gamma} \left( 1 - \frac{\cosh \frac{x-y/2}{\xi_u}}{\cosh \frac{y}{2\xi_u} + \frac{l_a}{\xi_u} \sinh \frac{y}{2\xi_u}} \right). \quad (\text{C-3})$$

El kernel local, está dado por la relación  $D\sigma(y)N_1 = 2D\partial n_1/\partial x|_{x=0}$ , lo que implica,

$$\sigma(y) = \frac{2\alpha^2 \xi_u^{-1} \tanh(y/2\xi_u)/\gamma}{1 + l_a \xi_u^{-1} \tanh(y/2\xi_u)}, \quad (\text{C-4})$$

Teniendo en cuenta que  $1/\xi^2 = 1/\xi_u^2 + \sigma(\bar{y})N$ , la longitud de captura asociada a la agregación toma la forma,

$$\xi^2 = \xi_u^2 \left( 1 - \frac{2\xi_u N}{\gamma} \frac{\tanh(y/2\xi_u)}{1 + l_a \xi_u^{-1} \tanh(y/2\xi_u)} \right). \quad (\text{C-5})$$

Se debe notar que en límite de barreras grandes,  $\xi \approx \xi_u$ , de tal forma que  $\sigma(y)$ , se hace independiente del tamaño del gap,  $\sigma(y) = 2/l_a\gamma$ , y el kernel es básicamente constante. Por su parte, en el límite de barreras pequeñas o nulas, el kernel local y el  $x_i^2$  se reproduce a DLA.

## Apéndice D

# Propiedades de escala y exponentes críticos

Considerando que el sistema tiene  $\theta_{max} \approx 0,25$ , con  $\gamma = 1 - N$  para *PI* y  $\gamma = 1 - \langle s \rangle N$  para *EI*, se puede tomar con buena aproximación:  $\gamma \approx 1$ . Lo que implica:

$$\frac{dN_1}{d\theta} = 1 - (i + 1)\Re\sigma_u N_1^{i+1} - \Re N_1 \sum_{s \geq i+1} \sigma_s N_s, \quad (D-1)$$

y

$$\frac{dN_s}{d\theta} = \Re N_1 (\sigma_{s-1} N_{s-1} - \sigma_s N_s). \quad (D-2)$$

Ahora, sumando sobre  $s$ , de la Ec. (D-2), se obtiene:

$$\begin{aligned} \sum_{i+1 \leq s} \frac{dN_s}{d\theta} &= \Re N_1 \sum_{i+1 \leq s} (\sigma_{s-1} N_{s-1} - \sigma_s N_s), \\ &= \Re N_1 \sigma_i N_i, \\ &= \Re \sigma_u N_1^{i+1}, \end{aligned}$$

finalmente, la evolución de  $N$  en términos de la cobertura, toma la forma:

$$\frac{dN}{d\theta} = \Re \sigma_u N_1^{i+1}. \quad (D-3)$$

Por otro lado, en el régimen de agregación, las nucleaciones son despreciables así la evolución temporal de la cantidad local de monómeros viene dada por:

$$\frac{dn_1}{dt} \approx Fy - \frac{n_1}{\tau_a}. \quad (D-4)$$

Con  $n_1$  como el número total de monómeros en un sólo *gap*, en el límite estacionario, se tiene:  $n_1 \approx F\tau_a y$ . Por otro lado, la cantidad total de monómeros,  $\mathcal{N}_1$ , en todo el substrato de tamaño

$\mathcal{L}$ , viene dado por:

$$\begin{aligned}\mathcal{N}_1 &= \sum_y \mathbf{n}_1(y) \mathcal{N}_y = \sum_y \mathbf{n}_1(y) P(y) \mathcal{N} \\ &= \left[ \sum_y F \tau_a y P(y) \right] \mathcal{N} \\ \frac{\mathcal{N}_1}{\mathcal{L}} &= \langle F \tau_a y \rangle \frac{\mathcal{N}}{\mathcal{L}}\end{aligned}$$

Entendiendo,  $\mathcal{N}_y$ , como la cantidad de *gaps* de tamaño  $y$  y  $\langle \cdot \rangle$  como el promedio sobre el ensamble de *gaps*.

$$N_1 = N \langle F \tau_a y \rangle$$

Usando  $\tau_a$  de la Ec. (2-28), en la ecuación anterior:

$$\begin{aligned}N_1 &= N \langle F \frac{y^2}{12D} (y + 6l_a) \rangle \\ &= \frac{NF}{12D} [\langle y^3 \rangle + 6l_a \langle y^2 \rangle] \\ &= \frac{NF}{12D} \left[ \frac{\langle l^3 \rangle}{N^3} + 6l_a \frac{\langle l^2 \rangle}{N^2} \right] \\ N_1 N &= \frac{1}{12\Re} \left( \frac{\langle l^3 \rangle}{N} + 6l_a \langle l^2 \rangle \right)\end{aligned}$$

En el régimen de agregación hay un estado cuasi-estacionario en donde,  $1 - \Re \bar{\sigma} N N_1 \approx 0$ , implicando,

$$\bar{\sigma} = \frac{12N}{\langle l^3 \rangle + 6Nl_a \langle l^2 \rangle}. \quad (\text{D-5})$$

Con esto queda demostrado el comportamiento funcional del kernel promedio de agregación. A causa de (D-5), se tienen las siguientes relaciones de escala: en el límite de barreras pequeñas se puede notar que  $N \propto N_1^{-1/2}$  y en el límite de barreras grandes,  $N \propto N_1^{-1}$ .

### D.0.1. exponentes críticos del kernel de nucleación

A continuación, se explorará la dinámica de  $N$  y  $N_1$  en términos de las escalas de tiempo globales, con el objeto de hacer un ponderado del kernel de nucleación. Por consiguiente, se

va a expresar la evolución de las densidades desde los tiempos típicos:

$$\begin{aligned}\frac{dN_1}{d\theta} &= 1 - \frac{(i+1)N_1}{F\tau_u} - \frac{N_1}{F\tau_a} = 1 - \frac{N_1}{F\tau_{res}} \\ \Rightarrow \frac{1}{\xi^2} &= \frac{(i+1)}{D\tau_n} + \frac{1}{D\tau_a} \quad \wedge \quad \frac{1}{\xi_u^2} = \frac{(i+1)}{D\tau_n} \\ \Rightarrow \frac{1}{\xi^2} &= \frac{(i+1)\omega_n}{D} + \frac{\omega_a}{D}.\end{aligned}$$

Entonces, las tasas globales de nucleación, vienen dadas por  $\omega_n = 1/\tau_n$  y  $\omega_a = 1/\tau_a$ , las cuales están relacionadas con las tasas locales,  $\tilde{\omega}$ , de acuerdo a,

$$\begin{aligned}\mathcal{N}_1\omega_n &= \sum_y \tilde{\omega}_n(y)\mathcal{N}_y, \\ &= \sum_y \tilde{\omega}_n(y) \underbrace{\frac{\mathcal{N}_y}{\mathcal{N}}}_{P(y)} \mathcal{N}, \\ \underbrace{\frac{\mathcal{N}_1}{\mathcal{L}}}_{N_1} \omega_n &= \langle \tilde{\omega}_n \rangle \underbrace{\frac{\mathcal{N}}{\mathcal{L}}}_N.\end{aligned}$$

Donde  $\tilde{\omega}_n$  es el número total de nucleaciones dentro de un *gap* de tamaño  $y$ . Finalmente, la tasa de nucleación global, viene dada por:

$$\omega_n = \frac{N}{N_1} \langle \tilde{\omega}_n \rangle. \quad (\text{D-6})$$

Se va a considerar que  $\tilde{\omega}_n \propto y^\alpha$ , con  $\alpha$  cómo un exponente crítico [?, ?, ?, ?], así de la Ec. (D-6), se tiene que  $\omega_n \propto N \langle y^\alpha \rangle / N_1$ . Particularmente, en el límite de absorción perfecta, se sabe que  $\alpha$  equivale a  $2i + 3$  con  $i > 1$  y 4 para  $i = 1$ . Lo que implica que (recordar que  $y \propto N^{-1}$  y  $N \propto N_1^{-1/2}$ , para el límite de absorción perfecta.) la tasa de nucleación  $\omega_n$ , cumple:  $\omega_n \propto N_1^{\frac{\alpha-3}{2}}$ . Para  $i = 1$ ,  $\omega_u \propto N_1^{1/2}$  y para  $i > 1$ ,  $\omega_n \propto N_1^i$ . Por otro lado, como  $\sigma_u = \omega_n N_1^i / D$ , se puede ver que para  $i = 1$ ,  $\sigma_u \propto N_1^{-1/2} D^{-1}$ , y para  $i > 1$ ,  $\sigma_u \propto D^{-1}$ . Mientras que para el límite de barreras grandes,  $N \propto N_1^{-1}$  y  $\alpha = i + 2$  para todo  $i$ . Implicando directamente, que la tasa y el kernel satisfacen:  $\omega_n \propto N_1^i$  y  $\sigma_u \propto D^{-1}$ , respectivamente.

## D.0.2. Exponentes de crecimiento de las densidades

Se determinarán los exponentes críticos de las densidades para un modelo de deposición secuencial, en el regímenes de baja cobertura y agregación. Para baja cobertura, el proceso que dicta la evolución temporal del sistema es la difusión de tal forma que las agregaciones y las nucleaciones son poco frecuentes, implicando que  $N_1 \propto \theta$ . Así aplicando para  $i = 1$ ,  $\sigma_u \propto \Re^{-1/2} N_1^{-1/2}$  en la Ec.(D-3), se ve fácilmente que:  $N \propto \Re^{1/2} \theta^{5/2}$ . Para  $i > 1$ ,  $\sigma_u$  es

constante, obteniendo:  $N \propto \Re \theta^{i+2} / (i + 2)$ . Note que en el régimen de baja cobertura, la barrera de agregación no tiene efecto sobre los exponentes críticos, de tal forma que estos son invariantes bajo el valor de  $l_a$ .

Para el régimen de agregación, las nucleaciones son despreciables en comparación con las agregaciones, y la densidad de monómeros llega al sistema a un régimen estacionario, en donde  $1 - \Re \bar{\sigma} N N_1 \approx 0$ . Así para barreras débiles, por la Ec.(D-5), se tiene:  $\bar{\sigma} = \alpha N$  y  $N_1 = (\alpha \Re N)^{-1}$ , con  $\alpha = 12 / \langle l^3 \rangle$ . Para  $i = 1$  con  $\sigma_u = 2 \Re^{-1/2} N_1^{-1/2}$ , se puede ver que:

$$N = \left( \frac{8\theta}{\Re \alpha^{3/2}} \right)^{1/4}, \quad (D-7)$$

$$N_1 = \left( \frac{8\theta}{2^{3/2} \Re^{1/2} \alpha^{1/4}} \right)^{-1/2}. \quad (D-8)$$

Para  $i > 1$ , el kernel de nucleación  $\sigma_u$ , puede ser tomado como constante, obteniendo:

$$N = \left( \frac{(2i + 3)\sigma_u \theta}{\Re^i \alpha^{i+1}} \right)^{1/(2i+3)}, \quad (D-9)$$

$$N_1 = \left( \frac{1}{(2i + 3)\sigma_u \Re^{3/2} \alpha^{1/2} \theta} \right)^{2/(2i+3)}. \quad (D-10)$$

Por su parte, para barreras fuertes, el kernel de nucleación  $\sigma_u$  es constante e independiente del tamaño de núcleo crítico. Se debe notar, que  $\bar{\sigma} = \beta$  y  $N_1 = (\beta \Re N)^{-1}$ , con  $\beta = 2 / (l_a \langle l^2 \rangle)$ . Así para todo  $i$ , se tiene:

$$N = \left( \frac{(i + 2)\sigma_u \theta l_a^{i+1}}{\Re^i \beta^{i+1}} \right)^{1/(i+2)}, \quad (D-11)$$

$$N_1 = \left( \frac{l_a}{(i + 2)\sigma_u \Re^2 \beta \theta} \right)^{i/(i+2)}. \quad (D-12)$$

Así, quedan demostrados los exponentes críticos, para el régimen de agregación, en un modelo de deposición secuencial [?, ?].

# Apéndice A

## Exponentes, propiedades de escala y kernels para el SG2

### A.1. Exponentes de crecimiento en un protocolo de deposición instantánea

La densidad local de monómeros, en un sitio  $x$  a un tiempo  $t$ ,  $n_1(x; t)$ , en las vecindades de un *gap* de tamaño  $y$ , viene dado por:

$$\frac{\partial n_1(x; t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n_1(x; t)}{\partial x^2}, \quad (\text{A-1})$$

con las condiciones de frontera para cada *gap*:

$$\begin{aligned} n_1(0, \theta) &= l_a \frac{\partial n_1(0, \theta)}{\partial x}, \\ n_1(y, \theta) &= -l_a \frac{\partial n_1(y, \theta)}{\partial x}. \end{aligned} \quad (\text{A-2})$$

Donde  $D$  es la tasa de difusión,  $l_a$  es la longitud asociada a la agregación y  $N_1(x; 0) = \theta$ , con  $\theta$  como la densidad inicial de monómeros. Se debe notar que la distribución de espaciamientos entre islas viene dada por  $p^{(0)}(y; t) = N(t)^2 y \exp(-N(t)y)$ .

En el límite de las barreras débiles ( $l_a \approx 0$ ), se tiene que  $n_1(x; t)$ , cumple:

$$n_1 = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{4\theta}{\pi(2n+1)} e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{y^2}} \sin \left[ \frac{(2n+1)\pi x}{y} \right], \quad (\text{A-3})$$

sin embargo, como  $y \gg 1$ , implica:

$$n_1 = \frac{4\theta}{\pi} e^{-\frac{\pi^2 D t}{y^2}} \sin \left[ \frac{\pi x}{y} \right], \quad (\text{A-4})$$

por lo tanto, la densidad promedio de monómeros,  $\bar{n}_1$  ( $\bar{n}_1 = 1/y \int_0^y dx n_1$ ), en un único de *gap* de tamaño  $y$ , viene dado por:

$$n_1 = \frac{8\theta}{\pi^2} e^{-\frac{\pi^2 Dt}{y^2}}. \quad (\text{A-5})$$

Así, la cantidad total de monómeros  $\mathcal{N}_1$  en todo el ensamble de *gaps*, viene dado por:

$$\begin{aligned} \mathcal{N}_1 &= \sum_y \bar{n}_1 y p^{(0)}(y) \mathcal{N}, \\ \frac{\mathcal{N}_1}{\mathcal{L}} &= \frac{\mathcal{N}}{\mathcal{L}} \langle \bar{n}_1 y \rangle, \\ N_1 &= N \langle \bar{n}_1 y \rangle. \end{aligned}$$

A continuación, se aplicará la aproximación de punto silla, con el fin de obtener el comportamiento de la densidad de monómeros en el régimen de agregación ( $t \gg 1$ ):

$$\begin{aligned} N_1 &\approx N \int_0^\infty dy \bar{n}_1 y p^{(0)}(y), \\ &\sim \int_0^\infty dy y^2 e^{-t \left[ \frac{Ny}{t} + \frac{\pi^2 D}{y^2} \right]} \end{aligned}$$

Ahora, tomando  $f = \frac{Ny}{t} + \frac{\pi^2 D}{y^2}$ , y expandiendo a orden 2, sobre el máximo, se obtiene:

$$\begin{aligned} &\sim e^{-\frac{3}{2}(2\pi^2 N^2 Dt)^{1/3}} \int_0^\infty dy y^2 e^{[-3D^{-1/3}(N/2)^{4/3}t^{-1/3}(y - \pi^{2/3}D^{1/3}t^{1/3}(N/2)^{-1/3})^2]} \\ &\sim e^{-\frac{3}{2}(2\pi^2 N^2 Dt)^{1/3}} (t^{1/2} + t^{5/6}) \end{aligned}$$

Ahora, eliminando la divergencia con L'Hôpital:

$$N_1 \sim t^{-1/6} e^{-\frac{3}{2}(2\pi^2 N^2 Dt)^{1/3}}. \quad (\text{A-6})$$

En contraste con el caso anterior, se considerará que en presencia de barreras la solución va como:

$$n_1(x; t) = A e^{-\lambda^2 Dt} (\sin \lambda x + l_a \lambda \cos \lambda x), \quad (\text{A-7})$$

con,

$$\sin \lambda y = \frac{2l_a \lambda \cos \lambda y}{l_a^2 \lambda^2 - 1}, \quad (\text{A-8})$$

Dado que la ecuación anterior no es soluble analíticamente, se estudiará el límite del régimen de barreras grandes ( $l_a \gg 1$ ). En consecuencia:

$$\tan \lambda y \approx \begin{cases} 0 & , \\ \frac{2}{l_a \lambda} & , \end{cases} \quad (\text{A-9})$$

por tanto, los términos que decaen más lentamente tienen los  $\lambda = \left\{ \frac{\pi}{y}, \sqrt{\frac{2}{l_a y}} \right\}$  y la densidad dada cómo:

$$n_1 = A_1 e^{-\frac{\pi^2 D t}{y^2}} \left[ \sin \frac{\pi x}{y} + \frac{l_a \pi}{y} \cos \frac{\pi x}{y} \right] + A_2 e^{-\frac{2 D t}{l_a y}} \left[ \sin \sqrt{\frac{2}{l_a y}} x + l_a \sqrt{\frac{2}{l_a y}} \cos \sqrt{\frac{2}{l_a y}} x \right] \quad (\text{A-10})$$

por lo que la densidad promedio dentro del *gap*  $y$ , es:

$$\bar{n}_1 = \frac{2 A_1}{\pi} e^{-\frac{\pi^2 D t}{y^2}} + \frac{A_2}{y} e^{-\frac{2 D t}{y l_a}} \left[ -\sqrt{\frac{l_a y}{2}} \left( \cos \sqrt{\frac{2}{l_a y}} y - 1 \right) + l_a \sin \sqrt{\frac{2}{l_a y}} y \right], \quad (\text{A-11})$$

para tiempos más grandes que el tiempo típico transversal:

$$\bar{n}_1 \approx \frac{A_2}{y} e^{-\frac{2 D t}{y l_a}} (2 l_a y)^{1/2}, \quad (\text{A-12})$$

con la densidad de monómero, cómo:

$$\begin{aligned} N_1 &\sim \int_0^\infty dy y^{3/2} e^{-t \left[ \frac{N y}{t} + \frac{2 D}{y l_a} \right]} \\ &\sim e^{-\sqrt{\frac{N D t}{l_a}}} \int_0^\infty dy y^{3/2} e^{-\frac{4(N/2)^{3/2} l_a^{1/2}}{D^{1/2} t^{1/2}} \left[ y - \sqrt{\frac{2 D t}{N l_a}} \right]^2} \\ &\sim t^{-5/8} e^{-(N l_a^{-1} D t)^{1/2}} \end{aligned}$$

finalmente, removiendo la divergencia, se obtiene:

$$N_1 \sim t^{-3/8} e^{-(\frac{2 N D}{l_a})^{1/2} t^{1/2}} \sim t^{-3/8}. \quad (\text{A-13})$$

Para el caso, de nucleación obstaculizada, se observa que la distribución puede ser aproximada a  $p^{(0)} = \frac{N^3}{2!} y^2 e^{N y}$ , lo que implica que la densidad global de monómeros, tiene la forma funcional  $N_1 = t^{-1/6} e^{-\frac{3}{2} (2 \pi^2 N^2 D t)^{1/3}}$ . Cómo es de esperar, la barrera de nucleación no tiene implicaciones substanciales sobre el comportamiento de las densidades a tiempos grandes, sólo retrasa el tiempo en el que el sistema llega al régimen de agregación en si mismo. Por otro lado, es interesante notar que la barrera de nucleación cambia substancialmente la geometría de la formación de las islas, ya que los monómeros sólo se nuclean si tres monómeros se encuentran, favoreciendo la formación de islas por tripletas de monómeros.

## A.2. kernel de nucleación y MF

Desde el MF, se puede considerar que la densidad local de monómeros en las vecindades de otros monómeros, está dada por:

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n_1}{\partial x^2} - \frac{n_1}{x^2}, \quad (\text{A-14})$$

comparando con:  $dN_1/dt = -N_1/\xi^2$ , y recordando que  $\gamma\bar{n}_1 \approx N_1$ , se tiene:

$$\frac{\partial^2 n_1}{\partial x^2} - \xi^2 \left( n_1 - \frac{N_1}{\gamma} \right) \approx 0, \quad (\text{A-15})$$

con las condiciones de frontera,  $n_1(\infty) = 0$  y  $n_1(0) = \frac{l_n}{2} \partial_x n_1$ , obteniendo:

$$n_1 = \frac{N_1}{\gamma} \left( 1 - \frac{e^{-x/\xi}}{\frac{l_n}{2\xi} + 1} \right) \quad (\text{A-16})$$

Ahora, tomando  $2Dk_u N_1 = 4D \frac{dn_1}{dx} |_{x=0}$ , se deduce que  $k_u$ :

$$k_u = \frac{2}{\gamma} \frac{2}{l_n + \xi} \quad (\text{A-17})$$

Para tiempos pequeños, se sabe que  $\xi^{-2} = 1/\tau_n$ , lo que implica:  $\xi = \frac{\langle l_0 \rangle}{2\sqrt{D}} \propto 1/2\sqrt{D}N_1$ , en consecuencia:

$$k_u = \frac{8\sqrt{D}N_1}{\gamma(l_n 2\sqrt{D}N_1 + 1)}, \quad (\text{A-18})$$

Así, según MF, el kernel tiende a ser constante para barreras grandes ( $l_n \gg 1$ )

## **A.3. Publicaciones**

A continuación se presentan los productos obtenidos en el tiempo de investigación:



## Diffusion and Deposition Rates in a Colloidal Model for Epitaxial Growth

**Diego Luis González**  
Universidad del Valle

**Manuel A. Camargo**  
Universidad Antonio Nariño

**Julián A. Sánchez M.**  
Universidad del Valle

Received: November 25, 2016

Accepted: December 22, 2016

Pag. 37-52

### Abstract

We analyze the dynamical properties of a two-dimensional colloidal suspension model, whose particles are slowly deposited on a one-dimensional substrate due to the influence of an external field. Once the particles are deposited on the substrate they can laterally diffuse on it. Using an analytical model based on the Langevin and the Fokker-Plank equations, the dynamics of a particle in the suspension and on the substrate, are studied. In particular, we evaluate the average deposition rate on the substrate,  $\bar{F}$ , as well as the diffusion constant of the particles on the substrate  $D$ . The proposed analytical model gives results that agree well with those found using numerical simulations based on molecular dynamics. This simple model allows to explore the possibility to use colloids for the formation of structures through the epitaxial growth technique, which is relevant in several application fields.

**Keywords:** monolayer growth, stochastic models, molecular dynamics, colloidal suspensions.

Doi: <http://dx.doi.org/10.25100/rc.v21i1.6345>

### Tasas de difusión y de deposición en un modelo de epitaxia coloidal

#### Resumen

Se estudian las propiedades dinámicas de un modelo de suspensión coloidal bidimensional cuyas partículas son depositadas lentamente sobre un sustrato unidimensional bajo la acción de un campo externo. Una vez que las partículas son depositadas en el sustrato pueden difundirse lateralmente sobre este último. Usando un modelo analítico basado en las ecuaciones de Langevin y de Fokker-Plank se estudia la dinámica de una partícula en la suspensión y sobre el sustrato. En particular, se calculan la tasa de deposición promedio sobre el sustrato,  $\bar{F}$ , así como también la constante de difusión de las partículas sobre el sustrato,  $D$ . Los resultados del modelo analítico propuesto presentan un buen acuerdo con los encontrados usando simulaciones numéricas basadas en dinámica molecular. Este modelo sencillo permite explorar la posibilidad de usar coloides para la formación de estructuras mediante la técnica de crecimiento epitaxial, la cual es relevante en distintos campos de aplicación.

**Palabras clave:** crecimiento de monocapas, modelos estocásticos, dinámica molecular, suspensiones coloidales.

## 1 Introducción

En la actualidad existe un gran interés en la formación de estructuras ordenadas a partir de las propiedades de auto-ensamble de nanopartículas diseñadas para tal fin. En ese sentido, en las últimas décadas se ha tomado ventaja del paradigma de “coloides como super-atómos”, según el cual los sistemas coloidales sirven como modelos fácilmente controlables para describir diversos fenómenos en materia condensada <sup>(1, 2)</sup>. Por ejemplo, es bien conocido que las suspensiones de partículas coloidales estéricamente estabilizadas experimentan una transición de fase de primer orden desde un estado fluido a uno cristalino, y adicionalmente, muestran una transición vítrea a concentraciones más altas. Gracias a que tanto el alcance como la intensidad de las interacciones entre las partículas coloidales, y por lo tanto el comportamiento de fases, pueden ser ajustadas con relativa facilidad a través de múltiples factores físico-químicos, estos sistemas han permitido explorar una variedad de fenómenos incluyendo nucleación, cristalización, gelificación y vitrificación. Adicionalmente, dado el tamaño y las escalas temporales características de estos sistemas, las posiciones individuales de las partículas pueden rastrearse de manera precisa a través de métodos ópticos como la dispersión dinámica de luz (DSL) y la microscopía confocal de fluorescencia <sup>(3, 4)</sup>.

Dadas sus características particulares, los sistemas coloidales también han sido utilizados en el estudio del crecimiento de capas sobre sustratos. De esta manera, se ha considerado el efecto que la presencia de un sustrato o la aplicación de un campo tienen sobre el proceso de cristalización; si, por ejemplo, la intensidad y la periodicidad de un campo externo se escogen de manera adecuada, entonces se puede conseguir un muy buen control sobre la estructura del cristal que se forma. Así mismo, el proceso de crecimiento de una monocapa coloidal debido a nucleación heterogénea sobre un sustrato sólido o debido a nucleación homogénea en un campo externo es de gran interés en la producción de cristales “a medida”, es decir, controlando la estructura de red, así como la orientación y talla de los cristales resultantes <sup>(5-7)</sup>.

Recientemente, se ha tomado ventaja de la posibilidad de modular las interacciones entre partículas coloidales para observar directamente las etapas tempranas de la formación de una monocapa en un modelo coloidal de crecimiento epitaxial, en particular los procesos de nucleación y crecimiento de islas <sup>(8, 9)</sup>. En dicho estudio, la observación y el rastreo de las partículas es llevado a cabo a través de técnicas de microscopía confocal, mientras que las interacciones entre las partículas y el sustrato se manipulan a través de la adición a la suspensión de polímeros pequeños, que dan lugar a una interacción de agotamiento (*depletion potential*) entre los coloides. Dependiendo de la intensidad de esta última, se pueden modular los tiempos característicos de los procesos microscópicos presentes.

De igual manera, este tipo de sistemas se puede emplear para estudiar la dinámica de procesos de relajación en sustratos deformados (*strained layers*)<sup>(4,10)</sup> y gracias a los avances en la síntesis de coloides con formas e interacciones anisotrópicas, se espera que nuevas fronteras puedan alcanzarse en relación a la epitaxia molecular. En este ámbito, se puede considerar que el método más conveniente para estudiar los efectos inducidos por el sustrato en la formación de monocapas coloidales, es crear el sustrato mediante el empleo de pinzas ópticas, las cuales consisten en campos de luz extendidos creados convenientemente, por ejemplo, a través de la interferencia de haces láser. Esto permite la variación in situ de la constante de red del sustrato relativa a la talla del coloide y de la intensidad de la interacción sustrato-coloide; dependiendo del número de ángulos relativos entre los haces láser empleados, se pueden obtener sustratos que corresponden a todo el conjunto de redes de Bravais en 2D e incluso se pueden lograr sustrato cuasicristalinos<sup>(10,11)</sup>.

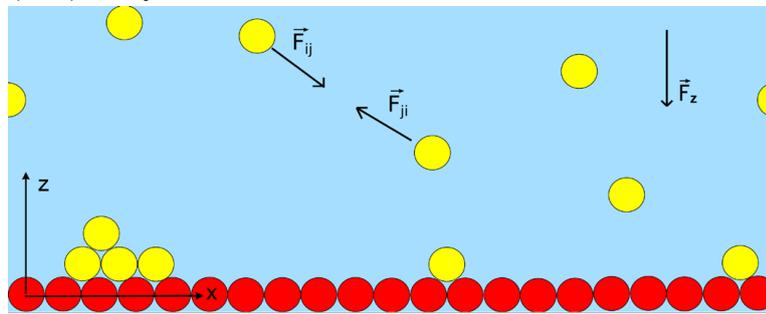
Las propiedades estructurales de las capas en formación dependen en gran medida del coeficiente de difusión lateral  $D$  de las partículas coloidales sobre el sustrato y de la tasa de deposición  $F$ , es decir, del número de partículas que alcanzan el sustrato por unidad de tiempo y de área. En el crecimiento epitaxial convencional, es decir, en el cual se depositan átomos o moléculas, el proceso se lleva a cabo de tal forma que  $D/F \gg 1$ . Esta condición garantiza que las partículas depositadas tienen suficiente tiempo para difundirse sobre el sustrato entre dos deposiciones consecutivas permitiendo que las partículas interactúen entre sí y formen estructuras con posiciones correlacionadas<sup>(12-14)</sup>. Dada la importancia de dichos parámetros en el proceso, este trabajo tiene como objetivo caracterizar la formación de estructuras unidimensionales de manera controlada usando partículas coloidales. Con tal fin se determinaron las tasas de difusión  $D$  y de deposición  $F$  en un modelo de suspensión coloidal bidimensional mediante el empleo de un modelo analítico basado en la ecuación de Fokker-Planck y el desarrollo de simulaciones de dinámica molecular (DM). El sistema planteado está motivado por el interés en el crecimiento controlado de estructuras unidimensionales que ha sido objeto de numerosos estudios recientes tanto desde la perspectiva teórica como experimental<sup>(15-28)</sup>.

## 2 Descripción del sistema y simulaciones DM

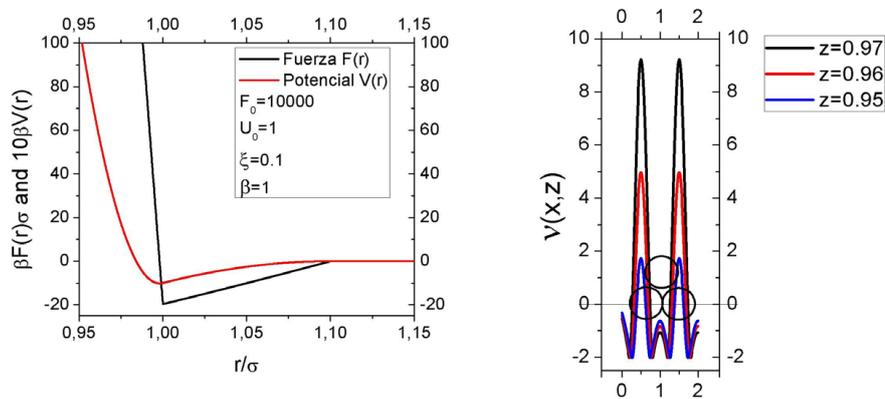
El sistema modelo se muestra de manera esquemática en la Fig. 1 y consiste en una suspensión coloidal bidimensional ubicada en el semiplano  $z > 0$  en contacto con un sustrato homogéneo unidimensional que se extiende a lo largo del eje  $x$  (i.e.  $z = 0$ ). El sustrato y la suspensión están formados por partículas coloidales esféricas de diámetro  $\sigma$  y masa  $m$ . Sobre el sustrato, cuyas partículas se consideran inmóviles, se encuentra una suspensión diluida de partículas coloidales caracterizada por una temperatura  $T$  y una concentración de partículas  $\rho$ . Se supone que las partículas interactúan entre sí mediante un potencial de pares radial similar al modelo de Asakura-Oosawa para el potencial de agotamiento<sup>(29)</sup>, dado genéricamente por

$$V_{ao}(r) = \begin{cases} \infty & r / \sigma < 1 \\ -U_0 \Omega(r, \sigma, \xi) & 1 < r / \sigma < 1 + \xi \\ 0 & 1 + \xi < r / \sigma, \end{cases} \quad (1)$$

en donde  $r$  es la distancia entre las dos partículas,  $\Omega$  representa un factor geométrico (ver Apéndice) y los parámetros  $\xi$  y  $U_0$  miden el alcance y la intensidad de la contribución atractiva del potencial entre partículas, respectivamente. Para facilitar las simulaciones de dinámica molecular, se empleó una aproximación en la cual tanto el potencial de pares  $V(r)$  como la fuerza correspondiente  $F(r)$  son continuas, como se muestra en el panel izquierdo de la Fig. 2 para  $\xi = 0,1\sigma$ ,  $\beta U_0 = U_0/(k_B T) = 1$  y  $\sigma = 1$ .



**Figura 1.** Representación esquemática el sistema estudiado. Las partículas rojas representan el sustrato, el cual se considera inmóvil, mientras que las amarillas las partículas móviles. Las partículas interactúan entre sí por medio de un potencial de pares ( $F_{ij} = -\partial_r V_{ij}$ ) y sobre ellas actúa un campo externo uniforme en dirección  $-\hat{k}$ .



**Figura 2.** Izq.: Fuerza de interacción  $F(r)$  entre pares de partículas y su potencial asociado  $V(r)$ . Der.: Potencial de interacción entre una partícula y el sustrato. Es importante recalcar que  $V(x, z)$  cambia rápidamente con respecto a la variable  $z$ .

Las partículas suspendidas son lentamente depositadas sobre el sustrato por la acción adicional de un campo externo constante  $\vec{F}_z = F_z \hat{k}$ . Una vez depositadas, las partículas se difunden sobre el sustrato, escapan del mismo (reevaporación) o forman agregados (islas) con partículas previamente depositadas. Para mantener la concentración de partículas en la suspensión aproximadamente constante, las

partículas depositadas son reemplazadas por otras que ingresan (previamente termalizadas) por la parte superior de la caja de simulación, la cual tiene dimensiones  $L_x = 120\sigma$  y  $L_z = 50\sigma$  con condiciones de frontera periódicas en dirección  $x$  mientras que en  $z = L_z$  se supone una pared perfectamente reflexiva, ver Figura (1). Finalmente, el solvente se considera implícitamente, de tal manera que su efecto sobre la evolución temporal de las partículas se considera a través de la dinámica de Langevin.

De esta forma, la ecuación de movimiento de cada partícula de la suspensión se expresa como <sup>(30)</sup>

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = -\zeta_0 \frac{d\vec{r}}{dt} - \mathbf{g}\vec{\eta}(t) + \vec{F}_T(t), \quad (2)$$

en donde se ha definido  $\vec{F}_T(t)$  como la fuerza total de interacción sobre la partícula debida al campo externo y a las otras partículas coloidales. Como es usual, la variable estocástica  $\vec{\eta}(t)$  satisface

$$\langle \vec{\eta}(t) \rangle_\eta = 0 \quad \text{y} \quad \langle \eta_i(t) \eta_j(t') \rangle_\eta = \delta_{ij} \delta(t-t'), \quad (3)$$

donde  $\langle \cdot \rangle_\eta$  indica el promedio sobre las realizaciones y la intensidad de la fuerza aleatoria  $\mathbf{g}$  es escogida apropiadamente para cumplir el teorema de fluctuación-disipación, como se muestra más adelante. De esta forma, la interacción de las partículas con el solvente está modelada por la fuerza aleatoria  $\mathbf{g}\vec{\eta}$  y la fuerza de fricción  $-\zeta_0 \vec{v}$ . Las simulaciones de dinámica molecular fueron llevadas a cabo mediante el algoritmo de velocidad de Verlet <sup>(31)</sup> tomando  $\sigma = 1$ ,  $m = 1$ ,  $\zeta_0 = 1$  y  $k_B T = 1$ .

### 3 Modelo analítico

Con el fin de comparar los resultados de las simulaciones con un modelo teórico, se propone considerar la dinámica de una partícula en dos situaciones diferentes. En primer lugar, para determinar la tasa de deposición  $F$  se considera una partícula en la suspensión, mientras que para analizar la tasa de difusión lateral  $D$  se estudia a la partícula sobre un modelo simplificado del sustrato.

#### 3.1 Tasa de deposición

Es de esperar que la tasa de deposición aumente con el número de partículas  $N$  presentes en la suspensión. Puesto que se busca que  $D/F \gg 1$ , en el modelo propuesto se consideran únicamente valores de  $N$  para los cuales la concentración de partículas en la suspensión sea baja, esto es  $\rho = N/(L_x L_z) \ll 1$ . Dada esta condición, se pueden ignorar en primera aproximación las interacciones de pares entre las partículas suspendidas. En este régimen, la solución de la Ec. (2) puede obtenerse mediante métodos estándar <sup>(30)</sup>:

$$\vec{v}(t) = \left[ \vec{v}(0) + \frac{1}{m} \int_0^t dt' e^{t'/\tau} \left( \vec{F}_T(t') - \mathbf{g}\vec{\eta}(t') \right) \right] e^{-t/\tau}, \quad (4)$$

con  $\tau = m/\zeta_0$ . Tomando el promedio sobre las realizaciones se encuentra:

$$\langle \vec{v}(t) \rangle_\eta = \vec{v}(0) e^{-t/\tau} + \frac{e^{-t/\tau}}{m} \int_0^t dt' e^{t'/\tau} \langle \vec{F}_T(t') \rangle_\eta, \quad (5)$$

en donde se ha usado la Ec. (3). En general, no es posible obtener  $\langle \vec{v}(t) \rangle_\eta$  de forma analítica para fuerzas arbitrarias.  $\vec{F}_T(t)$  Sin embargo, cuando la partícula está moviéndose lejos del sustrato, esto es  $z > (1 + \zeta) \sigma$ , se tiene que  $\vec{F}_T(t) = \vec{F}_z$  y la solución se reduce a:

$$\langle \vec{v}(t) \rangle_\eta = \vec{v}(0) e^{-t/\tau} + (1 - e^{-t/\tau}) \frac{\vec{F}_z}{\zeta_0}. \quad (6)$$

De esta forma, para tiempos grandes  $t/\tau \gg 1$  se tiene que  $\langle \vec{v}(t) \rangle = \vec{F}_z / \zeta_0$ . La correlación de velocidades a tiempos distintos puede usarse para determinar el valor de la intensidad de la fuerza aleatoria  $g$ . Sean  $t_1$  y  $t_2$  dos instantes de tiempo tales que  $t_2 > t_1$ . Para el caso particular de  $F_z = 0$ , la correlación  $\langle \vec{v}(t_1) \cdot \vec{v}(t_2) \rangle_\eta$  toma la forma:

$$\langle \vec{v}(t_1) \cdot \vec{v}(t_2) \rangle_\eta = \left( v(0)^2 - \frac{g^2 \tau}{m^2} \right) e^{-\frac{(t_2+t_1)}{\tau}} + \frac{g^2 \tau}{m^2} e^{-\frac{(t_2+t_1)}{\tau}}, \quad (7)$$

tomando el promedio térmico  $\langle \cdot \rangle_T$  y teniendo en cuenta que  $\langle \vec{v}(t_1) \cdot \vec{v}(t_2) \rangle_{\eta,T}$  solo debe depender de la diferencia  $t_2 - t_1$  se encuentra:

$$\left\langle v(0)^2 - \frac{g^2 \tau}{m^2} \right\rangle_{\eta,T} = 0. \quad (8)$$

Finalmente, como  $\langle v(0)^2 \rangle_{\eta,T} = \frac{2}{m} k_B T$  se tiene que  $g \sqrt{2\zeta_0 k_B T}$  satisfaciendo de esta forma el teorema de fluctuación disipación <sup>(30)</sup>. Note que se ha tenido en cuenta que el promedio térmico de la energía cinética para una partícula en equilibrio en la suspensión es simplemente  $k_B T$ .

La posición de la partícula para el caso que  $\vec{F}(t) = \vec{F}_z$  se puede obtener integrando la Ec. (4) con respecto al tiempo. Realizando esta integral y posteriormente tomando el promedio sobre  $\eta(t)$  se obtiene que

$$\langle \vec{r}(t) \rangle_\eta = \vec{r}(0) + \left( \vec{v}(0) - \frac{\vec{F}_z}{\zeta_0} \right) (1 - e^{-t/\tau}) \tau + \frac{\vec{F}_z}{\zeta_0}. \quad (9)$$

El promedio térmico de la expresión anterior da como resultado:

$$\langle \vec{r}(t) \rangle_{\eta,T} = \vec{r}(0) + \frac{\vec{F}_z t}{\zeta_0} - \frac{\vec{F}_z \tau}{\zeta_0} (1 - e^{-t/\tau}) \quad (10)$$

en donde se ha tomado en cuenta que  $\langle \vec{v}(0) \rangle_T = 0$  y  $\langle \vec{r}(0) \rangle_T = \vec{r}(0)$ .

Por otro lado, el comportamiento para tiempos grandes ( $t \gg \tau$ ) del desplazamiento cuadrático medio de las partículas de la suspensión en las direcciones  $x$  y  $z$  está dado por:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \left\langle [x(t) - x(0)]^2 \right\rangle_{\eta, T} = 2D_0 t \quad (11)$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \left\langle [z(t) - z(0)]^2 \right\rangle_{\eta, T} = 2D_0 t + \left( \frac{F_z}{\zeta_0} \right)^2 t^2, \quad (12)$$

con  $D_0 = k_B T / \zeta_0$  la constante de difusión de una partícula en la suspensión. Con valores de los parámetros reportados en la sección anterior se tiene  $D_0 = 1$ . Es claro que en ausencia de campo externo los movimientos en direcciones  $x$  y  $z$  son equivalentes como es de esperar. En general, la constante de difusión puede determinarse a partir de los resultados numéricos para el desplazamiento cuadrático medio. Nótese que en la suspensión las ecuaciones de movimiento para la partícula en las direcciones  $x$  y  $z$  están desacopladas lo que facilita la solución analítica del problema.

El tiempo promedio  $t_d$  que tarda una partícula en llegar al sustrato desde una altura  $z_0$  está dada por la solución de la Ecuación (10) con  $z(0) = z_0$  y  $z(t_d) \rightarrow 0$ . Note que esta ecuación no es válida una vez la partícula alcanza el rango de interacción con el sustrato en  $z = (1 + \zeta) \sigma$ . Sin embargo, la distancia recorrida mientras la partícula interactúa con el sustrato es mucho menor que  $L_z$  y por lo tanto puede despreciarse en el cálculo de  $t_d$ . Como es de esperarse, si el tiempo de caída es mucho mayor que el tiempo que tarda la partícula en llegar al estado estacionario  $\tau$  se encuentra que  $t_d \approx z_0 \zeta_0 / F_z$ . La tasa de deposición  $\mathcal{F}$  se define como el número de partículas depositadas sobre el sustrato por unidad de longitud y tiempo. Como el reservorio de partículas se encarga de mantener la suspensión con un número de partículas constante, entonces, el flujo neto de partículas en la suspensión es aproximadamente cero. De esta forma es razonable suponer que la densidad de partículas en la suspensión es homogénea, esto es,  $\rho = N / (L_x L_z)$  y por lo tanto, el número de partículas que se depositan en el sustrato en un intervalo de tiempo  $t$  está dado por  $n \approx v_z t L_x \rho$  con  $v_z = F_z / \zeta_0$ . La tasa de deposición promedio en el intervalo de tiempo  $t$  está dada entonces por:

$$\mathcal{F} \approx \frac{n}{L_x t} = \frac{F_z \rho}{\zeta_0}. \quad (13)$$

Es importante notar que la Eq. (13) supone que hay un flujo estacionario y homogéneo a lo largo de la suspensión, el cual se dirige hacia el sustrato debido a la acción del campo  $F_z$ . Esta aproximación es válida siempre y cuando  $F_z \gg g^2 / (L_z \zeta_0)$ . Entonces, es de esperar que la Ecuación (13) falle para valores pequeños de  $F_z$ .

Una forma más general de encontrar  $\mathcal{F}$  se muestra a continuación. Consideremos la ecuación de Langevin de una partícula de la suspensión en el límite sobreamortiguado, la cual está dada por

$$\frac{d\vec{r}}{dt} = \frac{1}{\zeta_0} \left( -\mathbf{g}\vec{\eta}(t) + \vec{F}_T(t) \right). \quad (14)$$

La ecuación de Fokker-Planck (FP) asociada a la componente  $z$  de la Ecuación (14) es <sup>(30)</sup>:

$$\frac{\partial P(z,t)}{\partial t} = \frac{1}{\zeta_0} \frac{\partial}{\partial z} \left( F_z P(z,t) + \frac{\mathbf{g}^2}{2\zeta_0} \frac{\partial P(z,t)}{\partial z} \right), \quad (15)$$

donde  $P(z, t)$  es la densidad de probabilidad para la componente  $z$  de la posición. Puesto que se considera que una vez las partículas llegan al sustrato son retenidas por este último, es decir, se ignora el proceso de reevaporación, entonces  $P(0, t) = 0$ . La solución estacionaria ( $\partial P(z, t)/\partial t = 0$ ) de la Ecuación (15) puede obtenerse fácilmente usando métodos estándar como el de factor de integración. De forma explícita se tiene:

$$\begin{aligned} P(z,t) &= e^{\frac{-2\zeta_0 F_z z}{\mathbf{g}^2}} \left[ \frac{2\zeta_0^2 P_f}{\mathbf{g}^2} \int_0^z dx e^{\frac{2\zeta_0 F_z x}{\mathbf{g}^2}} \right] \\ &= \frac{\zeta_0 P_f}{F_z} \left( 1 - e^{\frac{-2\zeta_0 F_z z}{\mathbf{g}^2}} \right), \end{aligned} \quad (16)$$

con  $P_f$  el flujo de probabilidad que se determina por medio de la condición de normalización. Es importante recalcar que la solución estacionaria existe siempre y cuando haya un flujo constante y homogéneo. De esta forma se encuentra:

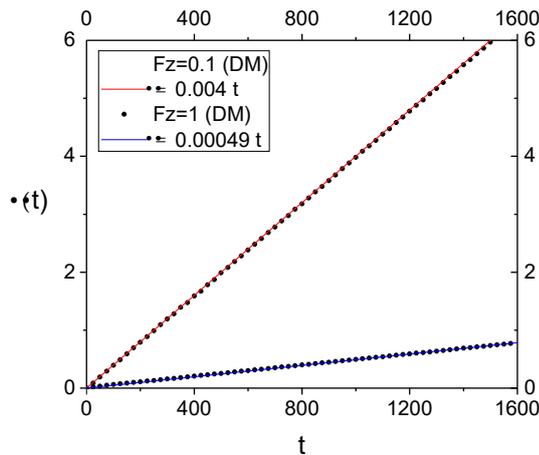
$$P_f = \frac{2F_z^2}{\mathbf{g}^2 \left( e^{\frac{2\zeta_0 F_z L_z}{\mathbf{g}^2}} - 1 \right) + 2\zeta_0 F_z L_z}. \quad (17)$$

Finalmente es necesario recordar que  $P_f$  es la corriente de probabilidad para una sola partícula y por lo tanto la tasa de deposición resultante es:

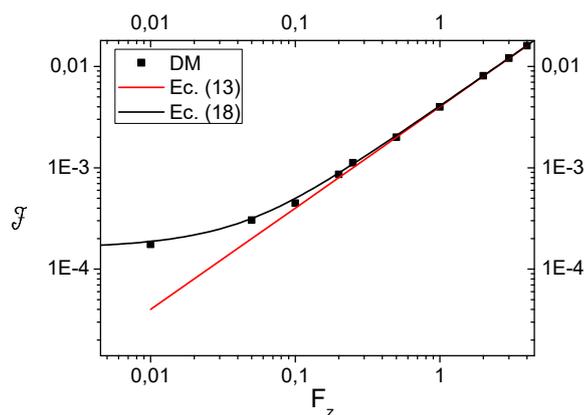
$$\mathcal{F} = \frac{NP_f}{L_x} = \frac{2\rho F_z^2}{\frac{\mathbf{g}^2}{L_z} \left( e^{\frac{2\zeta_0 F_z L_z}{\mathbf{g}^2}} - 1 \right) + 2\zeta_0 F_z}, \quad (18)$$

la cual se reduce a la Ecuación (13) para  $F_z L_z \ll k_b T$ , es decir, cuando la energía cinética promedio de una partícula es mucho mayor que el trabajo que  $F_z$  realiza sobre ella. De hecho, si  $F_z L_z \ll k_b T$  entonces  $P(z, t) \approx \frac{\zeta_0 P_f z}{k_B T}$ , es decir, la probabilidad de encontrar una partícula a una altura  $z$  del sustrato crece linealmente. Por su parte, en el límite opuesto  $P(z, t) \approx \frac{\zeta_0 P_f}{F_z}$  es uniforme para  $z \gg k_B T/F_z$  y  $P(z, t)$  solo se comporta linealmente en las vecindades del sustrato en

donde  $z \ll k_B T / F_z \ll L_z$ . Puesto que la Ecuación (13) supone una densidad uniforme, para un  $L_z$  dado solo funcionará apropiadamente si  $F_z \gg k_B T / L_z$  que es aproximadamente 0.02 para los parámetros usados. Además, para un valor dado de  $L_z$ , si  $F_z \rightarrow 0$  de acuerdo a la Ec. (18) la tasa de deposición tiende a  $F = g^2 \rho / (\zeta_0^2 L_z)$  mientras que la Ecuación (13) predice flujo nulo. Como es de esperar, la Ecuación (18) muestra que en ausencia de fuerza externa la rata de deposición  $F$  depende exclusivamente de las fluctuaciones térmicas.



**Figura 3.** Densidad de partículas sobre el sustrato como función del tiempo para dos valores diferentes de  $F_z$ . Los puntos corresponden a simulaciones de dinámica molecular mientras que las líneas continuas a funciones de la forma  $\rho(t) = F t$ . Los resultados mostrados corresponden a  $L_x = 120 \sigma$  y  $L_z = 50 \sigma$ . Note que para facilitar el cálculo de  $F$  se ha ignorado la interacción de pares entre las partículas permitiendo el solapamiento de estas sobre el sustrato dando como resultado densidades mayores a la unidad.



**Figura 4.** Tasa de deposición  $F$  como función de  $F_z$ . Los puntos representan los resultados obtenidos usando dinámica molecular mientras que las líneas continuas roja y negra representan las Ecs. (13) y (18), respectivamente. Los resultados mostrados corresponden a una densidad  $\rho = 4 \times 10^{-3}$  con  $L_x = 120 \sigma$  y  $L_z = 50 \sigma$ .

En la Figura 3 se muestra el comportamiento de la densidad de partículas sobre el sustrato,  $\rho(t)$ , como función del tiempo  $t$ . La pendiente de esta curva es la tasa de deposición  $F$ , la cual puede determinarse fácilmente por medio de una linealización de los datos obtenidos por medio de simulaciones de DM. La Figura 4 muestra una comparación entre los resultados numéricos obtenidos por medio de dinámica molecular (DM) y los dados por las Ecuaciones (13) y (18). Los puntos representan los resultados numéricos mientras que las líneas continuas los analíticos. El modelo analítico arroja excelentes resultados comparados con los datos DM para valores grandes de  $F_z$ ; sin embargo, la Ecuación (13) falla en predecir el flujo para valores pequeños de  $F_z$ .

### 3.2 Difusión sobre el sustrato

El segundo objetivo de interés es estimar la tasa de difusión lateral  $D$  de una sola partícula previamente depositada sobre el sustrato. Para esto es necesario resolver la Ecuación (2) para una partícula sometida al campo externo  $F_z$  y al potencial determinado por la interacción de pares entre las partículas que conforman el sustrato y la partícula depositada (ver Ecuación (1)). Este potencial está dado por:

$$\mathcal{V}(x, z) = \sum_i V(r_i) \quad \text{con} \quad r_i = \sqrt{(x - x_i)^2 + z^2}, \quad (19)$$

en donde  $(x_i, 0)$  son las coordenadas de la  $i$ -ésima partícula del sustrato, mientras que  $(x, z)$  son las coordenadas de la partícula móvil. Como es de natural  $\mathcal{V}(x, z)$  es un potencial periódico en dirección  $x$  con periodo  $\sigma$  el cual además cambia rápidamente con la coordenada  $z$ , como se muestra en el panel derecho de la Figura 2.

En general, las partículas que se mueven sobre el sustrato pueden escapar de nuevo a la suspensión especialmente para valores pequeños de  $F_z$ . Con el fin de definir de forma apropiada el coeficiente de difusión lateral “sobre el sustrato”,  $D$ , vamos a restringir de forma artificial el movimiento del centro de la partícula en el intervalo  $z \in [0, \sigma]$ . Por esta razón, en la simulación numérica se impone una condición de frontera reflectiva en la posición  $z = 3\sigma/2$  mientras que para el cálculo analítico se procede como se muestra a continuación.

Como se mostró en la sección anterior, en el límite sobreamortiguado el tiempo típico de deposición es mucho mayor que el tiempo de amortiguamiento  $\tau$ . De esta forma es razonable utilizar esta aproximación para estudiar la dinámica de las partículas depositadas sobre el sustrato. En este régimen la Ecuación 2 es equivalente a:

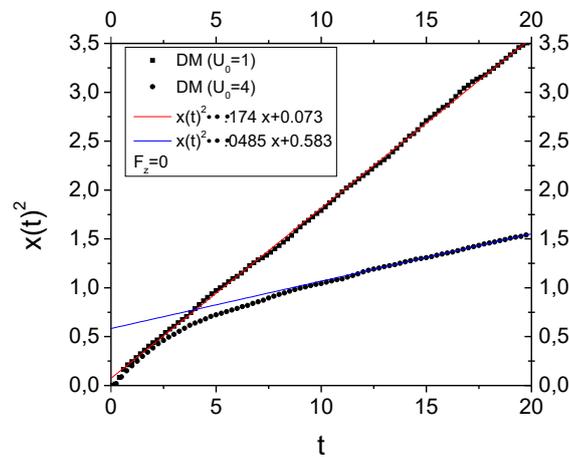
$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{\zeta_0} \left( -g\eta_x(t) - \frac{\partial \mathcal{V}(x, z)}{\partial x} \right) \quad (20)$$

y

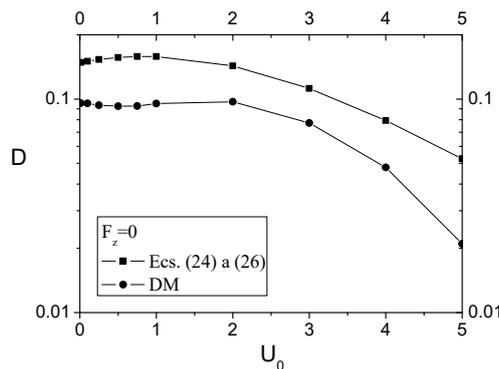
$$\frac{\partial P(x, z^*, t)}{\partial t} = \frac{1}{\zeta_0} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial x} + \frac{g^2}{2\zeta_0} \frac{\partial}{\partial x} \right) P(x, z^*, t). \quad (21)$$

Debido a la interacción con el sustrato las ecuaciones de movimiento para las coordenadas  $x$  y  $z$  están acopladas lo que dificulta el cálculo analítico de la constante de difusión sobre el sustrato. Sin embargo, es posible estimar el valor de  $D$  como se muestra a continuación. Suponiendo que la partícula se mueve sobre el sustrato a una altura constante  $z = z^*$  entonces la ecuación de FP asociada está dada por<sup>(30)</sup>:

$$\frac{\partial P(x, z^*, t)}{\partial t} = \frac{1}{\zeta_0} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial x} + \frac{g^2}{2\zeta_0} \frac{\partial}{\partial x} \right) P(x, z^*, t). \quad (22)$$



**Figura 5.** Desplazamiento cuadrático medio en dirección  $x$ . La pendiente de esta curva en el límite de tiempos grandes es dos veces el coeficiente de difusión sobre el sustrato.



**Figura 6.** Coeficiente de difusión sobre el sustrato  $D$  como función de la intensidad  $U_0$  de la contribución atractiva al potencial de pares. En este caso se tomó  $L_x = 120 \sigma$ .

Dado que el potencial generado por el sustrato es periódico, entonces, la solución  $P(x, z^*, t)$  será también periódica, es decir,  $P(x, z^*, t) = P(x + \sigma, z^*, t)$ . La solución estacionaria de la Ecuación (22) puede obtenerse de manera similar a la mencionada en la sección anterior:

$$P(x, z^*, t) = e^{\frac{-2\zeta_0 \mathcal{V}(x, z^*)}{g^2}} \left[ \frac{2\zeta_0^2 P_c}{g^2} \int_0^x dx' e^{\frac{2\zeta_0 \mathcal{V}(x', z^*)}{g^2}} + P_n \right]. \quad (23)$$

en donde  $P_c$  y  $P_n$  son la corriente de probabilidad y la constante de normalización, respectivamente. Bajo estas condiciones, el coeficiente de difusión para un valor de  $z^*$  dado,  $D(z^*)$ , se puede expresar como <sup>(30, 32)</sup>:

$$D(z^*) = D_0 \sigma^2 I_2^{-1}(z^*) \quad (24)$$

con

$$I_2(z^*) = \int_0^\sigma dx e^{\frac{\mathcal{V}(x, z^*)}{k B^T}} \int_0^x dx e^{-\frac{\mathcal{V}(x, z^*)}{k B^T}}. \quad (25)$$

Por otro lado, con el fin de realizar un avance en el cálculo analítico del coeficiente de difusión se supone que la posición de la partícula que se difunden sobre el sustrato está uniformemente distribuida a lo largo del intervalo  $z \in [z_0, 1]$  con  $z_0 = 0.85$ . Valores mucho menores a la posición de equilibrio  $z_e = \sqrt{3}/2$  no son consideradas debido al carácter impenetrable de las partículas del sustrato. Finalmente, el coeficiente de difusión puede estimarse promediando sobre la coordenada  $z$ , esto es:

$$D \approx \frac{1}{\sigma - z_0} \int_{z_0}^\sigma dz^* D(z^*) \quad (26)$$

La Figura 5 muestra el comportamiento del desplazamiento cuadrático medio en dirección  $x$ . De acuerdo con la Ec. (11), el coeficiente de difusión es la mitad de la pendiente de dicho desplazamiento en el límite de tiempos grandes. De esta forma, los coeficientes de difusión se pueden obtener por medio de ajustes lineales. En la Figura 6 se muestran los resultados obtenidos para  $D$  por medio de la Ecuación (26) y los encontrados en simulaciones DM a partir de la pendiente del desplazamiento cuadrático medio con  $F_z = 0$ . Se puede observar una reducción de uno a dos órdenes de magnitud en el coeficiente difusión con respecto a  $D_0$  a medida que la intensidad de la contribución atractiva  $U_0$  del potencial entre partículas es incrementada. Es importante notar que incluso para valores pequeños de  $U_0$  el coeficiente de difusión lateral se ve reducido drásticamente con respecto a  $D_0$  debido a que en este régimen la fuerza aplicada por el sustrato no se desvanece, sino que permanece su parte repulsiva. También se estudió el efecto del campo  $F_z$  sobre el coeficiente de difusión tomando  $U_0 = 1$  (datos no mostrados). Tanto los resultados de las simulaciones como los analíticos muestran una dependencia débil al menos para los valores de  $F_z$  considerados, con  $D = 0.096$  para  $F_z = 0.0$  y  $D = 0.0688$  para  $F_z = 5$ .

## 4 Conclusiones

Mediante el modelo analítico planteado, es posible determinar de forma exacta la tasa de deposición de partículas en el sustrato para el caso en el que la probabilidad de escape de las partículas del sustrato es baja (ver Ecuación (18)). No obstante, las aproximaciones empleadas, el resultado del modelo dado por la Ecuación (26) permite estimar el orden de magnitud del coeficiente de difusión sobre el sustrato, así como también su comportamiento como función de la intensidad de las interacciones, esto es de  $U_0$  y de  $F_z$ . Vale la pena mencionar que la tasa de deposición ha sido calculada en el límite de baja densidad de coloides en la suspensión, es decir, en el límite en que la distancia promedio entre las partículas,  $\ell_p$ , es mucho mayor que el rango de interacción entre ellas:  $\ell_p \sim (L_x L_z/N)^{1/2} \gg (1 + \xi)\sigma$ . Este límite es más que una simplificación matemática, pues es una de las condiciones necesarias para garantizar que no haya formación de agrupaciones de partículas en la suspensión de tal forma que solo se depositen partículas individuales en el sustrato.

A partir de los resultados obtenidos se puede concluir claramente que con el modelo de interacción coloidal presentado en este trabajo es extremadamente complicado obtener cocientes  $D/\mathcal{F}$  del orden de magnitud de los encontrados en el crecimiento epitaxial convencional. Para maximizar este cociente en el presente modelo es necesario tomar  $U_0$  cercano a la unidad para tener un coeficiente de difusión del orden de  $D \sim 0.1$  y que al mismo tiempo exista una interacción atractiva entre las partículas depositadas y el sustrato. Por su parte, con el fin de minimizar la tasa de deposición lo ideal es tomar campos nulos,  $F_z = 0$ , para obtener  $\mathcal{F} \sim 0.0001$ . De esta forma, para los parámetros usados en este trabajo  $D/\mathcal{F} \sim 10^3$ . En este régimen, las partículas no tienen suficiente tiempo para difundirse entre deposiciones consecutivas y las islas se forman básicamente por medio de deposiciones totalmente aleatorias. Dado que la tasa de deposición es proporcional a la concentración de partículas en la suspensión, la forma más sencilla de incrementar el valor del cociente emplear el sistema más diluido posible. En este trabajo se ha usado  $\rho = 4 \times 10^{-3}$ , por lo que se recomienda explorar densidades dos órdenes de magnitud menor para garantizar la formación de islas con posiciones correlacionadas.

### Apéndice: Modelo continuo de $V_{ao}(r)$

El potencial de Asakura-Oosawa (AO) representa el potencial de interacción efectivo entre dos partículas coloidales de diámetro  $\sigma$  inmersos en una suspensión de polímeros de diámetro de giro  $\sigma_p < \sigma$ . Los coloides se representan como esferas duras y los polímeros como esferas blandas ideales que no pueden penetrar a los coloides. Los polímeros dan lugar a una interacción de agotamiento (*depletion interaction*) de origen entrópico: mientras que la concentración  $\rho_c$  de los polímeros determina la intensidad de la interacción, la razón de talla  $\xi = \sigma_p/\sigma < 1$  actúa como un parámetro de control de su alcance <sup>(29)</sup>.

La discontinuidad del potencial AO (Ec. (1)) lo hace inadecuado para ser empleado en simulaciones DM y entonces es necesario plantear un modelo aproximado que sea continuo tanto en el potencial como en la fuerza. A continuación, se muestra la aproximación seguida en este trabajo. Definiendo la función

$$A(r) = 1 - \frac{3(r/\sigma)}{2(1+\xi)} + \frac{(r/\sigma)^3}{2(1+\xi)^3}, \quad (27)$$

la cual es proporcional al factor geométrico  $\Omega$  de la Ec. 1), entonces la fuerza dada por

$$F(r) = U_0 \begin{cases} \frac{B(\sigma)}{A(\sigma)} \left( \frac{r}{\sigma} \right) + \frac{F_0}{\beta U_0} (\sigma - r) & r/\sigma < 1 \\ \frac{B(r)}{A(\sigma)} & 1 < r/\sigma < 1 + \xi \\ 0 & 1 + \xi < r/\sigma, \end{cases} \quad (28)$$

con  $B(r) = A'(r)$  resulta continua para todo  $r$  y su integración da lugar a un potencial de pares  $V(r)$  continuo que preserva las características generales del modelo AO, es decir,  $V(r \rightarrow \sigma) = V_{ao}(r \rightarrow \sigma) = -U_0$  y  $V(r) = V_{ao}(r) = 0$  para  $r > (1 + \xi)\sigma$ . El parámetro  $F_0$  caracteriza la fuerza repulsiva, de tal manera que si  $F_0 \rightarrow \infty$  entonces  $V(r)$  para  $r < \sigma$ . En el potencial representado en la Figura 2 se empleó  $F_0 = 10^4$ ,  $U_0 = 1$ ,  $\xi = 0,1\sigma$  y  $\sigma = 1$ .

**Agradecimientos.** Este trabajo ha sido financiado por Colciencias (Proyecto No 123365842816, Contrato FP44842-014-2015) con apoyo adicional de la Vicerrectoría de Investigaciones de la Universidad del Valle (Proyecto C.I. 1072) y de la Vicerrectoría de Ciencia, Tecnología e Innovación (VCTI) de la Universidad Antonio Nariño.

### Referencias bibliográficas

1. Pusey PN. Colloidal suspensions. En Hansen JP, Levesque D, Zinn-Justin J. (Ed.) Liquids, Freezing and Glass Transition. Les Houches Summer School Session. Elsevier Science Publisher; 1991.
2. Poon W. Physics. Colloids as big atoms. Science. 2004; 304: (5672):830.
3. Lu PJ, Weitz DA. Colloidal particles: crystals, glasses, and gels. Annu Rev Condens Matter Phys. 2013; 4: 217-233.
4. Savage JR, Hopp SF, Ganapathy R, Gerbode SJ, Heuer A, Cohen I. Entropy-driven crystal formation on highly strained substrates. Proc Natl Acad Sci; 110(23): 9301.
5. van Blaaderen A, Ruel R, Wiltzius P. Template directed colloidal crystallization. Nature. 1997; 385: 321-324.
6. Heni M, Löwen H. Surface freezing on patterned substrates. Phys Rev Lett. 2000; 85(17):3668.

7. Gasser U. Crystallization in three- and two-dimensional colloidal suspensions. *J Phys Condens Matter*. 2009; 21(20): 203101.
8. Ganapathy R, Buckley MR, Gerbode SJ, Cohen I. Direct measurements of island growth and step-edge barriers in colloidal epitaxy. *Science*. 2010; 327(5964):445.
9. Einstein TL, Stasevich TJ. Materials Science. Epitaxial growth writ large. *Science*. 2010; 327(5964):423.
10. Deb D, von Grünberg HH. Colloidal model system for island formation. *J Phys Condens Matter*. 2009; 21(24): 245102.
11. Dias SC, Araújo NAM, Telo da Gama MM. Non-equilibrium adsorption of  $2AnB$  patchy colloids on substrates. *Soft Matter*. 2013; 9(23):5616-5623.
12. Krug J, Politi P, Michely T. Island nucleation in the presence of step-edge barriers: Theory and applications. *Phys Rev B*. 2000; B61:14037.
13. Blackman J A, Mulheran P.A. Scaling behavior in submonolayer film growth: A one-dimensional model. *Phys Rev B*. 1996; B54:11681.
14. González DL. Island nucleation inside a one-dimensional gap with hindered aggregation. *J Phys A Math Theor*. 2017; 50(3):035001.
15. González DL, Pimpinelli A, Einstein TL. Fragmentation approach to the point-island model with hindered aggregation: Accessing the barrier energy. *Phys Rev E*. 2017; E96: 012804.
16. González DL. Modelo unidimensional de islas puntuales con agregación obstaculizada: un enfoque cinético. *Rev Ciencias*. 2014; 18(2):81-93.
17. González DL, Pimpinelli A, Einstein TL. Spacing distribution functions for the one-dimensional point-island model with irreversible attachment. *Phys Rev E*. 2011; E84:011601.
18. O'Neill KP, Grinfeld M, Lamb W, Mulheran PA. Gap-size and capture-zone distributions in one-dimensional point-island nucleation and growth simulations: Asymptotics and models. *Phys Rev E*. 2012; E85:021601.
19. Amar JG, Popescu MN. Asymptotic capture number and island size distributions for one-dimensional irreversible submonolayer growth. *Phys Rev B*. 2004; B69:033401.
20. Shi F, Shim Y, Amar JG. Capture-zone areas in submonolayer nucleation: Effects of dimensionality and short-range interactions. *Phys Rev E*. 2009; E79, 011602.
21. Amar JG, Popescu MN, Family F. Self-consistent rate-equation approach to irreversible submonolayer growth in one dimension. *Surf Sci*. 2001; 491:239-254.
22. Mulheran PA, O'Neill KP, Grinfeld M, Lamb W. Distributional fixed-point equations for island nucleation in one dimension: A retrospective approach for capture-zone scaling. *Phys Rev E*. 2012; E86:051606.

23. Grinfeld M, Lamb W, O' Neill KP, Mulheran PA. Capture-zone distribution in one-dimensional sub-monolayer film growth: a fragmentation theory approach. *J Phys A Math Theor.* 2012; 45 015002.
24. Lee J-S, Sugou S, Masumoto Y. *J Cryst Growth.* 1999; 205(4):467-473.
25. Lee J-S, Sugisaki M, Ren H-W, Sugou S, Masumoto Y. Alineamiento lateral unidimensional espontáneo de puntos cuánticos InGaAs multiestabulados en GaAs (norte11) sustratos B. *Physica E: Low-dimensional Systems Nanostructures.* 2000; E7(3-4) 303-307.
26. Gambardella P, Brune H, Kern K, Marchenko V.I. Equilibrium island-size distribution in one dimension. *Phys Rev B.* 2006; B73:245425.
27. Tokar VI, Dreyssé H. Influence of relaxation on the size distribution of monatomic Ag chains on the steps of a vicinal Pt surface. *Phys Rev B.* 2007; B76:073402.
28. Picaud F, Ramseyer C, Girardet C, Brune H, Kern K. Grating formation in step flow heterogeneous growth and wavelength selection induced by confinement. *Surf Sci.* 2004; 553:1-3.
29. Lekkerkerker HNW, Tuinier R. *Colloids and the Depletion Interaction.* Springer; 2011.
30. Risken H. *The Fokker-Planck Equation: methods of solution and applications.* Springer Series in Synergetics. 1996; 18.
31. Kröger M, *Models for polymeric and anisotropic liquids.* Springer: Berlin; 2005.
32. Pavliotis GA, Vogianou A. Diffusive transport in periodic potentials: underdamped dynamics. *Fluct Noise Lett.* 2008; 8(2) :L155-173.

### **Dirección de los autores**

Diego Luis González  
Departamento de Física, Universidad del Valle, Cali - Colombia  
diego.luis.gonzalez@correounivalle.edu.co

Manuel A. Camargo  
CICBA, Universidad Antonio Nariño, Sede Farallones, Cali – Colombia  
manuel.camargo@uan.edu.co

Julián A. Sánchez M.  
Departamento de Física, Universidad del Valle, Cali - Colombia  
julian.a.sanchez@correounivalle.edu.co

**Island size distribution with hindered aggregation**Diego Luis González,<sup>1,\*</sup> Manuel Camargo,<sup>2,†</sup> and Julián A. Sánchez<sup>1,‡</sup><sup>1</sup>*Departamento de Física, Universidad del Valle, A.A. 25360, Cali, Colombia*<sup>2</sup>*CICBA, Universidad Antonio Nariño—Campus Farallones, Km 18 vía Cali-Jamundí, Cali, Colombia*

(Received 9 February 2018; published 10 May 2018)

We study the effect of hindered aggregation on the island formation processes for a one-dimensional model of epitaxial growth with arbitrary nucleus size  $i$ . In the proposed model, the attachment of monomers to islands is hindered by an aggregation barrier,  $\epsilon_a$ , which decreases the hopping rate of monomers to the islands. As  $\epsilon_a$  increases, the system exhibits a crossover between two different regimes; namely, from diffusion-limited aggregation to attachment-limited aggregation. The island size distribution,  $P(s)$ , is calculated for different values of  $\epsilon_a$  by a self-consistent approach involving the nucleation and aggregation capture kernels. The results given by the analytical model are compared with those from kinetic Monte Carlo simulations, finding a close agreement between both sets of data for all considered values of  $i$  and  $\epsilon_a$ . As the aggregation barrier increases, the spatial effect of fluctuations on the density of monomers can be neglected and  $P(s)$  smoothly approximates to the limit distribution  $P(s) = \delta_{s,i+1}$ . In the crossover regime the system features a complex and rich behavior, which can be explained in terms of the characteristic timescales of different microscopic processes.

DOI: [10.1103/PhysRevE.97.052802](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.97.052802)**I. INTRODUCTION**

Epitaxial growth (EG) has long been a subject of study due to both its academic and industrial importance. From an academic point of view, this out-of-equilibrium process is interesting as it displays a rich and complex behavior arising from the several timescales involved [1–14]. On the other hand, an understanding of the microscopic mechanisms affecting the growth process is a requirement to achieve an accurate description of material properties in industrial applications. A typical example of the latter is the use of atomic chains in nanoscale devices, life sciences, and fuel cells [15–17] which can be formed, for example, by using stepped surfaces [18,19] or by anisotropic diffusion on two-dimensional substrates [20–23].

In general terms, the microscopic mechanisms of EG involve three basic processes: nucleation, aggregation, and transport of basic growth units, usually referred to as monomers, which may be atoms, molecules, or colloidal particles. During EG, monomers are deposited onto a flat substrate or a stepped surface at a constant deposition rate,  $F$ . The latter is well controlled in experimental setups and therefore can be considered as a known parameter in theoretical models. The time evolution of the deposition process is normally described in terms of the coverage  $\theta$ , which is defined as the number of monomers per lattice site on the substrate at time  $t$ . If evaporation of monomers from substrate is negligible, then  $\theta \approx Ft$ . After its deposition, a monomer diffuses on the substrate with (lateral) diffusion constant  $D$  until they nucleate or aggregate. Nucleation occurs when a number of monomers

form an island, i.e., a stable cluster, and the aggregation process takes place when a monomer attaches to a previously nucleated island.

A paramount concept in standard models of epitaxial growth is that of the critical nucleus size  $i$ , which is defined as the size of the largest unstable cluster, i.e., clusters with size larger than  $i$  are static and stable. Consequently clusters with size smaller than  $i + 1$  are considered unstable and the monomers belonging to such clusters can diffuse away with diffusion constant  $D$ . Therefore, each monomer forming an unstable cluster behaves as a free monomer. In most EG models, nucleation and aggregation are instantaneous processes, i.e., monomers are incorporated to the clusters once they reach the interaction range; in such a case, the aggregation belongs to the diffusion-limited-aggregation (DLA) regime. Nevertheless, in more realistic situations nucleation and/or aggregation could be hindered by additional energy barriers which would increase the time required for each reaction.

For instance, experiments on nucleation and growth of Ge islands on a Pb overlayer covering a Si(111) surface suggest that such a barrier could appear due to strain [24–27]. Also, nucleation hindered by attachment barriers has been observed in Fe deposition on graphene [28] and in metal (111) homoepitaxial systems [29,30]. Similarly, attachment barriers must be considered to properly explain the formation of graphene sheets on metal [31–34] and oxide [35] substrates. In the former case, individual graphene islands spread at a constant rate, suggesting that their growth is controlled by the attachment rate of carbon adatoms to the island edges.

Motivated by previous theoretical [2,3,12,14,36–46] and experimental [21,22,47–51] studies, in this work we propose a one-dimensional model in which the aggregation of monomers is hindered by an additional attachment barrier  $\epsilon_a$ . As explained in the next sections, this barrier decreases the hopping rate of monomers to islands. Thus, for large barriers the monomers

\*diego.luis.gonzalez@correounivalle.edu.co

†manuel.camargo@uan.edu.co

‡julian.a.sanchez@correounivalle.edu.co

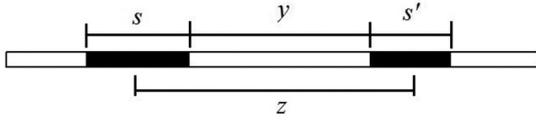


FIG. 1. Two adjacent islands (black segments) with lengths  $s$  and  $s'$ . The length of the gap between island edges is  $y$ , while the distance between their centers is  $z$ .

need many attempts to be incorporated into the islands. In this case, the aggregation is attachment limited and the system is in the attachment-limited-aggregation (ALA) regime. Naturally, for zero and weak barriers, our model recovers the widely studied DLA regime. Although an attachment barrier could also be considered for unstable clusters (see Ref. [52]), we neglect it to keep our approach as one of the simplest models from which we can learn some general properties of systems exhibiting a crossover between DLA and ALA.

One-dimensional models have distinctive features which make them amenable to theoretical treatment. For example, islands in a one-dimensional (1D) defect-free flat substrate unambiguously split it into independent segments called gaps, as schematically shown in Fig. 1. A monomer deposited inside of a particular gap must eventually either aggregate to one of the islands delimiting the gap, or coalesce with an unstable cluster to nucleate a new island and therefore form two new gaps. Furthermore, the 1D model allows the explicit calculation of several quantities of interest (e.g., capture kernels as a function of the capture zone length, gap length distribution in terms of the nucleation rate, etc.). There are several ways to represent islands in EG models. In the so-called “point-island model,” all monomers belonging to an island are on top of each other on the same lattice site and the island size is given just by the number of monomers,  $s$ , attached to it. On the other hand, in the “extended-island model,” the islands growth laterally and the size of an island are given by the length between its edges as shown in Fig. 1.

As previously mentioned, several timescales are involved in epitaxial growth. In order to simplify the discussion, let us consider a single gap of length  $y$  (see Fig. 1). The average time between consecutive depositions inside the gap is  $\tau_{\text{dep}}$  and the typical time of the first encounter between a monomer and the edge of an island is  $\tau_{\text{tr}}$ . The aggregation barrier  $\epsilon_a$  defines the aggregation time,  $\tau_a$ , i.e., the typical time that a single monomer spends inside the gap. If  $\tau_a \approx \tau_{\text{tr}}$  the system is in the realm of the DLA regime; in the opposite case, when large barriers are considered,  $\tau_a \gg \tau_{\text{tr}}$  and consequently the system is set in the ALA regime. It is also possible to define the typical time of nucleation  $\tau_n$ . Naturally, the ratio between these timescales depends directly on the size of the gap  $y$  and determines the physical properties of the system [36–41,52–57].

A further important quantity for modeling EG is the island size distribution,  $P(s)$ . In the case of two-dimensional (2D) systems,  $P(s)$  can be measured experimentally and used to extract information regarding the underlying microscopic processes [58,59]. Up to now, most theoretical investigations have been mainly focused on the DLA regime. Among the few studies considering the ALA regime, one of the most

prominent for 2D islands is Ref. [60], where a novel behavior for the density of islands was found as a function of the flux  $F$  and temperature  $T$ , explaining experimental results which were inconsistent with the standard DLA theory. Recent works have presented significant results in the ALA regime for some quantities such as the densities of monomers and islands, the capture zone, and gap size distributions [36–38,52]. However, almost nothing has been said about the behavior of  $P(s)$ . In the present paper, we report a detailed analysis of the island size distribution for a 1D model, which exhibits a crossover between DLA and ALA regimes.

This paper is organized as follows: Sec. II summarizes the general framework used to calculate the quantities of interest, i.e., the density of free monomers, the average density of islands, and the island size distribution. Section III presents a model where the attachment of monomers to islands is hindered by an additional barrier. Finally, the analytical results are compared with those from numerical simulations in Sec. IV, where we also draw our conclusions.

## II. ANALYTICAL MODEL

### A. Rate equations

As mentioned above, this work is focused on the island size distribution, which is defined as  $P(s) = N_s/N$ , where  $N_s$  represents the average density of islands with size  $s > i$  and  $N = \sum_{s \geq i+1} N_s$  is the total island density. On the other hand, the density of free monomers  $N_1$  is expressed in terms of the density  $\eta_s$  of unstable clusters with size  $1 \leq s \leq i$ , according to  $N_1 = \sum_{s=1}^i \eta_s$ . The time evolution of  $N_1$  and  $N_s$  can be described by standard rate equations (REs) [12–14,46,61].

In terms of the coverage, the RE for  $N_1$  can be written as

$$\frac{dN_1}{d\theta} = \gamma - (i+1)\sigma_u \mathfrak{N} N_1 \eta_i - \mathfrak{N} N_1 \sum_{s \geq i+1} \sigma_s N_s, \quad (1)$$

where  $\gamma$  is the fraction of the substrate which is not covered by islands. Thus,  $\gamma = 1 - \theta + N_1$  for the extended-island model and  $\gamma = 1 - N$  for the point-island model. The second term of Eq. (1) represents nucleation while the third one takes into account the aggregation. Note that we have neglected the direct deposition onto occupied lattice sites and consequently, in our simulations only depositions on empty sites are allowed. The constant  $\mathfrak{N} = D/F$  is the ratio between the diffusion constant and the deposition rate. In the experimental setup, the diffusion constant  $D$  is usually much larger than  $F$ ; then, from now on, we set  $\mathfrak{N} = 5 \times 10^6$  for numerical calculations. The coverage-dependent factors  $\sigma_u$  and  $\sigma_s$  are the capture kernels for unstable clusters of size  $i$  and islands, respectively. From now on, the subscript  $u$  stands for unstable.

Similarly, the evolution of  $N_s$  is given by

$$\frac{dN_s}{d\theta} = \mathfrak{N} N_1 (\sigma_{s-1} N_{s-1} - \sigma_s N_s), \quad (2)$$

where  $\sigma_{s=i} = \sigma_u$  and  $N_i = \eta_i$ . The terms on the right side of Eq. (2) represent the aggregation of monomers to islands with size  $s-1$  and  $s$ , respectively. The evolution of the total density of islands is obtained by summing Eq. (2) over  $s > i$ , resulting

in

$$\frac{dN}{d\theta} = \sigma_u \mathfrak{R} N_1 \eta_i. \quad (3)$$

In order to make analytical progress, the Walton's relation is used to write  $\eta_i \approx N_1^i$  [62,63]. Defining the average capture kernel as

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{N} \sum_{s \geq i+1} \sigma_s N_s, \quad (4)$$

we obtain

$$\frac{dN_1}{d\theta} = \gamma - (i+1) \mathfrak{R} \sigma_u N_1^{i+1} - \bar{\sigma} \mathfrak{R} N_1 N \quad (5)$$

and

$$\frac{dN}{d\theta} = \mathfrak{R} \sigma_u N_1^{i+1}. \quad (6)$$

An equivalent way to write Eqs. (5) and (6) is introducing the nucleation and monomer capture lengths, which are denoted as  $\xi_u$  and  $\xi$ , respectively. By using the capture lengths, Eqs. (5) and (6) take the form

$$\frac{dN_1}{d\theta} = \gamma - \mathfrak{R} \frac{N_1}{\xi^2} \quad (7)$$

and

$$\frac{dN}{d\theta} = \mathfrak{R} \frac{N_1}{(i+1)\xi_u^2}. \quad (8)$$

This set of differential equations is usually called ‘‘contracted’’ RE [14]. The relation between capture kernels and lengths can be easily obtained comparing Eqs. (5) and (6) with their contracted counterparts. Therefore

$$\frac{1}{\xi^2} = \frac{1}{\xi_u^2} + \sum_{s \geq i+1} \sigma_s N_s \quad (9)$$

and

$$\frac{1}{\xi_u^2} = (i+1) \sigma_u N_1^i. \quad (10)$$

The monomer capture length and the timescales  $\tau_a$  and  $\tau_n$  are related according to

$$\frac{1}{\xi^2} = \frac{N}{D N_1} \left( (i+1) \left\langle \frac{\bar{n}_1 y}{\tau_n} \right\rangle + \left\langle \frac{\bar{n}_1 y}{\tau_a} \right\rangle \right), \quad (11)$$

where  $\langle \cdot \rangle$  represents the average over the gaps ensemble and  $\bar{n}_1$  is the average density of (free) monomers inside the gap of length  $y$ .

The RE are equivalently defined by the capture kernels, the capture lengths, or the timescales  $\tau_n$  and  $\tau_a$ . If one of these sets of parameters is known, then the densities  $N$  and  $N_1$  can be obtained from the numerical solution of the corresponding RE. However, the calculation of the island size distribution  $P(s)$  is more involved because the dependence of the capture kernels on the size of the islands has to be taken into account. In other words, the size-dependent kernels  $\sigma_s$  must be explicitly calculated rather than simply the average kernel  $\bar{\sigma}$ .

Perhaps, the simplest nontrivial case corresponds to constant kernels, i.e., size- and coverage-independent kernels.

Taking  $\sigma_u(\theta) = \sigma_u, \sigma_s(\theta) = \sigma$  and defining  $\tau = \sigma \mathfrak{R} \int_0^\theta N_1 d\theta'$ , Eq. (2) can be rewritten as

$$\frac{dN_{i+1}}{d\tau} = \frac{\sigma_u}{\sigma} N_1^i - N_{i+1}, \quad (12)$$

$$\frac{dN_s}{d\tau} = N_{s-1} - N_s \quad \text{for } s > i+1. \quad (13)$$

For large coverages the solution of Eq. (13) can be approximated by (see Appendix)

$$N_{s+i+1} \approx \frac{\sigma_u}{\sqrt{\pi\sigma}} \int_z^\infty dv \exp(-v^2) [\sqrt{2\tau}(v-z)]^{-[i\chi(1+\chi)]}, \quad (14)$$

where  $\chi$  is a growth exponent defined by  $N_1 \propto \theta^\chi$  and  $z = (s-\tau)/\sqrt{2\tau}$ . The realm of validity of Eq. (14) is discussed in Sec. IV.

In general, the capture kernel of an island depends on both the coverage and the island size. For those cases Eq. (14) does not apply. As described below, the standard procedure used to calculate  $\sigma_s$  is based on the solution of a self-consistent set of equations, which in turn are rooted in an approximate description of the nucleation process.

## B. Self-consistent approach for capture kernels

Given its importance, the functional form of  $P(s)$  in the DLA regime has been discussed in many previous works. Based on scaling arguments and numerical evidence, semiempirical distributions have been employed to describe the distribution of cluster sizes [64–66]. For instance, Amar and Family suggested a coverage-independent distribution given by

$$P(s) = A_i s^i \exp(-i B_i x^{1/B_i}), \quad (15)$$

where  $C_i$  and  $a_i$  are fitting parameters depending on the critical nucleus size  $i$ . Also, some analytical expressions relating  $P(s)$  to the capture kernels have been proposed [8,10,46,67]. Based on a continuum limit of the RE, Bartelt and Evans obtained the expression

$$P(s) = P(0) \exp \left( \int_0^s dx \frac{(2C_1 - 1) - \frac{dC}{dx}}{C(x) - C_2 x} \right), \quad (16)$$

where  $C_1$  and  $C_2$  are fit parameters close to  $\partial(\ln \bar{\sigma})/\partial(\ln \theta)$ , and  $C(s) \approx \sigma_s/\bar{\sigma}$  [67]. This expression is not hard to evaluate but requires the capture kernels  $\sigma_s$  as input. More general—although not explicit—expressions to calculate  $P(s)$  can also be found by means of a self-consistent (SC) method which involves the kernels  $\sigma_s$  and  $\sigma_u$  as inputs. This approach has been successfully used for the case  $i = 1$  in the DLA regime [13,14]; nevertheless, the SC method is quite general and can be applied to more general models of epitaxial growth, as summarized in the following.

Let  $z$  be the distance between the center of an island with length  $s$  and the center of the adjacent island at the right. The associated gap length between these adjacent islands is  $y$  as shown in Fig. 1. For point islands we consider  $y \approx z$ , while for extended islands we assume that there exists no correlation between the size of adjacent islands. Under this assumption, the relation between  $y$  and  $z$  can be approximated by  $y \approx z - (s + \bar{s})/2$  with  $\bar{s} = (\theta - N_1)/N$  the average island size.

The distribution  $p_s(z; \theta)$  is defined as the probability density to find an island with size  $s$  and distance between adjacent centers  $z$ . Neglecting the effect of the deposition of monomers on top of the islands and the breakup of gaps due to nucleation, the set of equations for the time evolution of  $p_s(z, \theta)$  is given by

$$\frac{dp_{i+1}(z; \theta)}{d\theta} = \frac{dN}{d\theta} \delta(z - \bar{z}) - \Re N_1 \tilde{\sigma}_{i+1}(y) p_{i+1}(z; \theta) \quad (17)$$

and

$$\frac{dp_s(z; \theta)}{d\theta} = \Re N_1 [\tilde{\sigma}_{s-1}(y) p_{s-1}(z; \theta) - \tilde{\sigma}_s(y) p_s(z; \theta)], \quad (18)$$

with  $s > i + 1$  [14]. The first term of Eq. (17) represents nucleation. Note that the Dirac delta function  $\delta(z - \bar{z})$  implies that the length of the new gaps generated by nucleation is always equal to the average gap size  $\bar{y} = \gamma/N$ . The additional terms in Eqs. (17) and (18) represent the aggregation of monomers to islands. Defining  $\theta_z$  according to  $z = 1/N(\theta_z)$ , it is possible to write Eq. (17) as

$$\frac{dp_{i+1}(z; \theta)}{d\theta} = \frac{1}{z^2} \delta(\theta - \theta_z) - \Re N_1 \tilde{\sigma}_{i+1}(y) p_{i+1}(z; \theta). \quad (19)$$

By definition,  $\tilde{\sigma}_s(y_s)$  is the local capture kernel of an island of size  $s$  with an associated gap of length  $y_s$ . Thus, the kernels  $\sigma_s$  which appear in the RE are the average over the gap lengths of  $\tilde{\sigma}_s(y_s)$ . For point islands, the capture kernels have no explicit dependence on the island size. However, for extended islands the explicit dependence on the island size  $s$  in the capture kernels does not allow one to analytically solve Eqs. (18) and (19). Nevertheless, the capture kernels for extended islands can be approximated by  $\tilde{\sigma}_s(y) \approx \tilde{\sigma}_{\bar{y}}(y) = \tilde{\sigma}_{\bar{y}}(z - \bar{y})$ . Consequently, for both point and extended islands it becomes possible to use the transformation,

$$X_z = \Re \int_{\theta_z}^{\theta} N_1(\theta') \tilde{\sigma}_s(z) d\theta', \quad (20)$$

to find the solution of Eqs. (18) and (19). In terms of the new variable  $X_z$ , the explicit solution is given by [14]

$$p_s(z; X_z) = \frac{X_z^{s-(i+1)} \exp(-X_z)}{z^2 [s - (i + 1)]!}. \quad (21)$$

The average value of  $z$  for a given  $s$ ,  $\bar{z}_s$ , can be calculated from

$$\bar{z}_s = \frac{\sum_z z p_s(z; X_z)}{\sum_z p_s(z; X_z)}. \quad (22)$$

For large coverages, i.e., beyond the nucleation regime,  $p_s(z; X_z)$  is a sharply peaked distribution of  $z$  and therefore the capture kernels can be approximated by

$$\sigma_s = \frac{\sum_z \tilde{\sigma}_s(z) p_s(z; X_z)}{\sum_z p_s(z; X_z)} \approx \tilde{\sigma}_s(\bar{z}_s). \quad (23)$$

Note that it is also possible to use the peak position  $z^*$  in Eq. (23) instead of  $\bar{z}_s$  to approximate the capture kernels [13,14]. We found similar results by using both procedures; nevertheless, from the computational point of view, it is more convenient to find  $\bar{z}_s$  than  $z^*$ . The average value of  $z_s$  calculated from Eq. (22) is larger than the correct value since the effect of the breakup due to nucleation has been neglected in Eqs. (17)–(19). To include the nucleation effect, it

is necessary to rescale the length to ensure the correct average value  $\bar{z} = \gamma/N = \sum_s z_s N_s/N$ . Using

$$\tilde{z}_s = \frac{\gamma \bar{z}_s}{\sum_s \bar{z}_s N_s}, \quad (24)$$

the capture kernels  $\sigma_s$  appearing in the RE are finally given by

$$\sigma_s = \tilde{\sigma}_s \left( \tilde{z}_s - \frac{s + \bar{y}}{2} \right), \quad (25)$$

for extended islands, while  $\sigma_s = \tilde{\sigma}(\tilde{z}_s)$  for point islands.

In summary, the procedure to determine  $N_1$  and  $N_s$  is the following: if the local capture kernel  $\tilde{\sigma}_s(y)$  is known, at each discrete time step the integral given by Eq. (20) can be calculated. Then the values of  $\bar{z}_s$  are found from Eqs. (21) and (22) for all relevant values of  $s$ . Afterward, the size-dependent capture kernels,  $\sigma_s$ , can be calculated using Eqs. (24) and (25). Finally, Eqs. (2) and (5) are integrated to find the densities of monomers and islands at the next time step. This self-consistent procedure is schematically represented in Fig. 2. For small coverages, where the distribution  $p_s(z; X_z)$  does not feature a well-defined peak, the RE can be solved by means of the mean-field (MF) approximation  $\sigma_s \approx \bar{\sigma}$  for all  $s$ . In this approximation, the dependence on the island size of  $\sigma_s$  is neglected and the capture kernels just depend on the coverage.

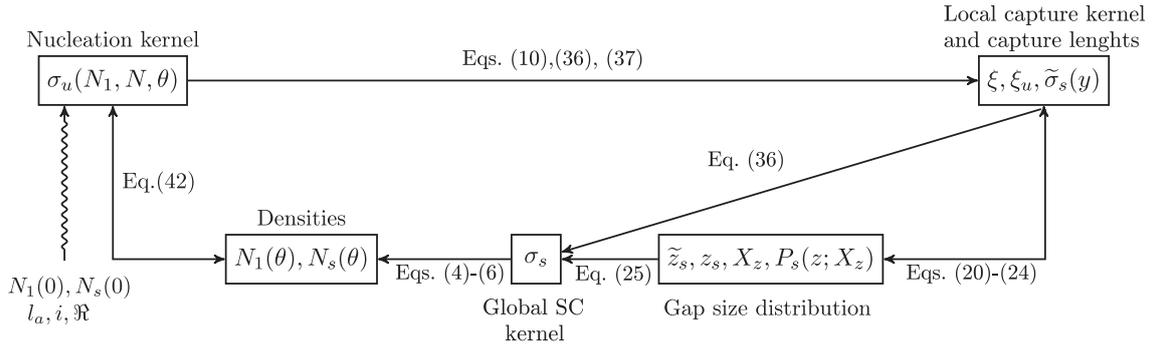
In the next section the local capture kernel  $\tilde{\sigma}_s(y)$  as well as the nucleation kernel  $\sigma_u$  are calculated for a model of EG where the aggregation of monomers to islands is hindered by an additional barrier.

### III. ISLAND FORMATION WITH HINDERED AGGREGATION

In standard EG models free monomers diffuse on the substrate with a hopping rate  $r = 2D$  until they are captured by an island (aggregation) or by an unstable cluster of size  $i$  (nucleation). Similarly, monomers belonging to unstable clusters can diffuse away with a hopping rate  $r$ . However, the hopping rate to stable islands is hindered by an additional attachment barrier  $\epsilon_a$  which reduces the hopping rate to those islands to  $r' = 2D'$ . As usual,  $\epsilon_a$  has an associated characteristic length  $l_a = \exp(\epsilon_a/k_B T) - 1$  which determines the asymmetry between  $D$  and  $D'$  as  $D/D' = l_a + 1$  [36–38,52,55]. As previously mentioned, for the sake of simplicity we neglect the deposition on occupied sites, which constrains the applicability of our model to the low coverage regime. The island size distributions reported here were evaluated at coverages up to  $\theta_{\max} = 0.25$ . For this value of coverage, the fraction of empty sites on the substrate is about 95% for point islands and 80% for extended islands. Thus, the deposition on top of stable islands is negligible especially for point islands, where it is below 5%.

The behavior of the system depends on the relevant timescales. For a single gap of length  $y$ , the average time between consecutive depositions is given by  $\tau_{\text{dep}} = (Fy)^{-1}$ , while the average aggregation time can be expressed as [39–41,55]

$$\tau_a = \frac{y}{12D} (y + 6l_a). \quad (26)$$

FIG. 2. Schematic representation of the SC procedure to determine  $N_1$  and  $N_s$ .

The transversal time can be calculated taking  $l_a = 0$  in last equation, i.e.,  $\tau_{tr} = y^2/(12D)$ . In the DLA regime  $\tau_{dep} \gg \tau_a \approx \tau_{tr}$ , while in the ALA regime  $\tau_{dep} \gg \tau_a \gg \tau_{tr}$ .

During the low coverage regime ( $L$ ), monomers diffuse in such a way that nucleation and aggregation are rare events and  $N_1 \approx \theta$ . The attachment barrier has no effect because  $\epsilon_a$  only affects aggregation of monomers to islands. On the other hand, for large times most of the monomers aggregate to islands and nucleation is negligible, defining the aggregation regime ( $A$ ). The time evolution of the system on the  $A$  regime strongly depends on  $\epsilon_a$ . In both  $L$  and  $A$  regimes, scaling forms  $N_1 \propto \theta^\chi$  and  $N \propto \theta^\beta$  are expected with  $\chi$  and  $\beta$  noninteger exponents. The crossover between  $L$  and  $A$  occurs at coverage  $\theta_c$  which depends on  $\mathfrak{R}$ ,  $i$ , and  $l_a$ . For large barriers, between  $L$  and  $A$  regimes an intermediate regime is found where  $N \approx \theta/(i+1)$  and  $N_1$  is almost constant, as explained in detail in Ref. [38].

The kernel  $\bar{\sigma}$  can be calculated considering the evolution of the spatial average of the local density of monomers  $\bar{n}_1$  inside a single gap with size  $y$  in the aggregation regime where nucleation is negligible. In this regime,

$$\frac{d\bar{n}_1}{d\theta} \approx 1 - \frac{\bar{n}_1}{F\tau_a} \approx 0, \quad (27)$$

and consequently  $\bar{n}_1 \approx F\tau_a$ . The total number of monomers can be calculated from

$$N_1 = \sum_y \bar{n}_1 y p(y) \mathcal{N} = \sum_y F y \tau_a p(y) \mathcal{N} = \langle F y \tau_a \rangle \mathcal{N} \quad (28)$$

with  $p(y) = \sum_{s \geq i+1} p_s(y; \theta)$  and  $\mathcal{N}$  the total number of islands. Defining the scaled gap size,  $\ell = y/\bar{y} \approx yN$ , from Eqs. (26) and (28) it is possible to show that [38]

$$N N_1 = \frac{1}{\mathfrak{R}} \left( \frac{\langle \ell^3 \rangle}{12N} + \frac{l_a \langle \ell^2 \rangle}{2} \right). \quad (29)$$

The relation between the densities and the capture kernel  $\bar{\sigma}$  in the  $A$  regime can be extracted from the rate equation (5), resulting in

$$\mathfrak{R} \bar{\sigma} N N_1 \approx 1. \quad (30)$$

Then, from Eqs. (29) and (30) we found

$$\bar{\sigma} = \frac{12N}{\langle \ell^3 \rangle + 6\langle \ell^2 \rangle l_a N}. \quad (31)$$

Equation (31) agrees with the results found in [38]. Note that for zero and small barriers  $\bar{\sigma} \propto N$ , while for large barriers

$\bar{\sigma} \propto l_a^{-1}$ . Furthermore,  $\tau_a$  and consequently  $\bar{\sigma}$  are single-particle properties which do not depend on  $i$ . Thus, Eq. (31) can be used for arbitrary critical nucleus size [38].

As mentioned above, the evaluation of  $\sigma_s(y)$  is a requirement to describe  $P(s)$ . To accomplish that, we focus on the time evolution of the local density of monomers  $n_1(x, \theta)$  at the position  $x$  inside a single gap with length  $y$ . Explicitly, we have

$$\frac{\partial n_1(x, \theta)}{\partial \theta} = 1 + \mathfrak{R} \frac{\partial^2 n_1(x, \theta)}{\partial x^2} - \mathfrak{R} \frac{n_1(x, \theta)}{\xi_u^2}, \quad (32)$$

with boundary conditions at gap edges

$$\begin{aligned} n_1(0, \theta) &= l_a \frac{\partial n_1(0, \theta)}{\partial x}, \\ n_1(y, \theta) &= -l_a \frac{\partial n_1(y, \theta)}{\partial x}. \end{aligned} \quad (33)$$

The three terms in the right side of Eq. (32) represent deposition, diffusion of monomers, and nucleation, respectively. Note that for  $l_a = 0$  and  $l_a \rightarrow \infty$ , Eqs. (33) represent absorbing and reflecting boundaries, respectively. In the former case, the monomers are captured by an island once they reach the interaction range. In contrast, for large barriers, the monomers need many attempts before being incorporated into an island. The average of the local monomer density in all the gaps,  $\bar{n}_1$ , is related with  $N_1$  according to  $N_1 = \gamma \bar{n}_1$ . Then, multiplying Eq. (7) by  $\gamma$  and subtracting Eq. (32), we arrive at

$$\frac{\partial^2 n_1(x, \theta)}{\partial x^2} \approx \xi_u^{-2} \left( n_1(x, \theta) - \frac{\alpha^2}{\gamma} N_1 \right), \quad (34)$$

where  $\alpha^2 = \xi_u^2/\xi^2$  and the approximation  $dN_1/d\theta \approx \gamma \partial n_1/\partial \theta$  has been used to eliminate the coverage dependence. The solution of Eq. (32) with boundary conditions (33) can be written as

$$n_1(x) = \frac{\alpha^2 N_1}{\gamma} \left( 1 - \frac{\cosh(\tilde{x} - \tilde{y}/2)}{\cosh(\tilde{y}/2) + \tilde{l}_a \sinh(\tilde{y}/2)} \right), \quad (35)$$

with  $\tilde{x} = \xi_u^{-1} x$ ,  $\tilde{y} = \xi_u^{-1} y$ , and  $\tilde{l}_a = \xi_u^{-1} l_a$ . As before,  $\bar{\sigma}_s(y)$  represents the local capture kernel of an island with size  $s$  and gap length  $y$ . Thus,  $\bar{\sigma}_s(y)$  can be calculated by equating the expression for the rate of capture of monomers by an island of size  $s$  given in Eq. (5),  $D\bar{\sigma}_s(y)N_1$ , to the microscopic rate of capture  $2D[\partial n_1/\partial x]_{x=0}$ . This leads to the following

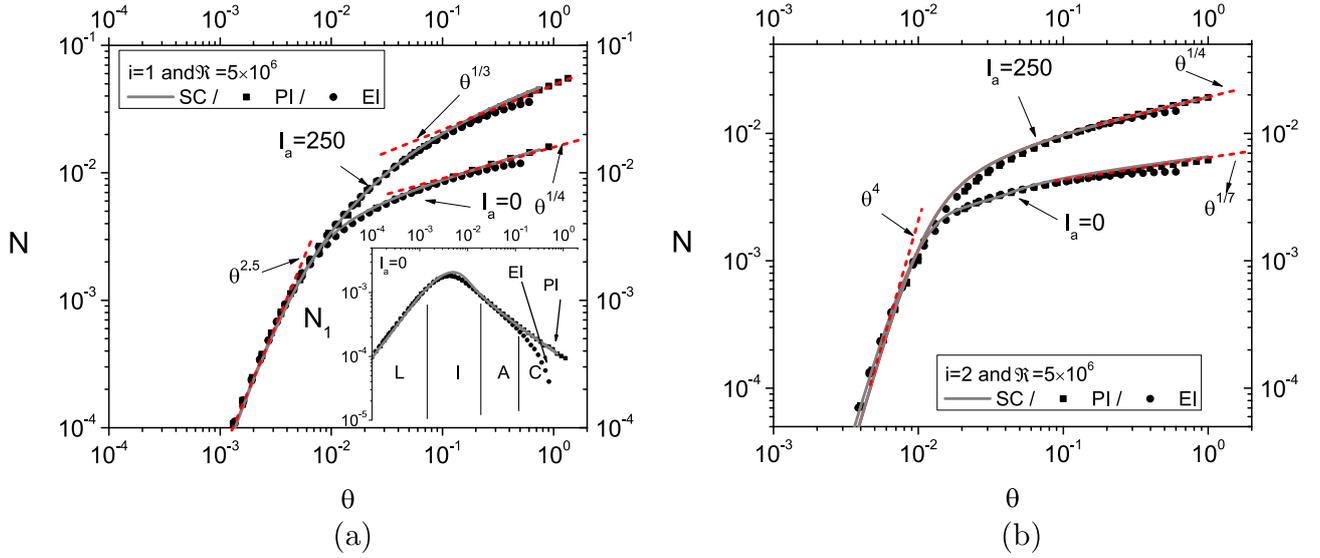


FIG. 3. Coverage evolution of the island density  $N$  for (a)  $i = 1$  and (b)  $i = 2$  with two different attachment barriers,  $l_a = 0$  and  $l_a = 250$ , for both point (PI) and extended islands (EI). Dots correspond to kMC simulations, while continuous lines correspond to the SC approach. The ratio between diffusion constant and deposition rate was  $\mathfrak{R} = 5 \times 10^6$ . Dotted lines are included as a guide to the eye. The low coverage ( $L$ ), intermediate ( $I$ ), aggregation ( $A$ ), and coalescence ( $C$ ) regimes are indicated in the inset of panel (a), where the corresponding evolution of the (free) monomer density  $N_1$  is shown.

expression:

$$\tilde{\sigma}_s(y) = \frac{2\alpha^2 \xi_u^{-1}}{\gamma} \frac{\tanh(\tilde{y}/2)}{1 + l_a \xi_u^{-1} \tanh(\tilde{y}/2)}. \quad (36)$$

Substituting Eq. (36) into (9) and replacing  $y$  by its average value  $\bar{y} = \gamma/N$ , we find another relation for the capture lengths

$$\xi^2 = \xi_u^2 \left( 1 - \frac{2\xi_u N}{\gamma} \frac{\tanh\left(\frac{\gamma}{2\xi_u N}\right)}{1 + l_a \xi_u^{-1} \tanh\left(\frac{\gamma}{2\xi_u N}\right)} \right). \quad (37)$$

It is worth emphasizing that, as expected, Eqs. (36) and (37) reduce to those found for the DLA case  $l_a = 0$  [14]. For large barriers, Eq. (37) reduces to  $\xi_u \approx \xi$  implying  $\alpha \approx 1$ . Thus, in this regime  $\tilde{\sigma}_s \approx 2/(\gamma l_a)$  and the dependence on the coverage and gap length vanishes as predicted by Eq. (31). For infinite barriers,  $\tilde{\sigma}_s = 0$  and the formation of islands with size larger than  $i + 1$  becomes unlikely.

Furthermore, the kernel  $\sigma_u$  can be estimated as follows. From the RE equations, the density of islands increases according to  $(i + 1)\mathfrak{R}\sigma_u N_1^{i+1}$ , which can also be written in terms of the nucleation rate  $\omega_n$  as  $(i + 1)N\langle \bar{n}_1 y \omega_n(y) \rangle / F$ . Thus, in the aggregation regime

$$\langle \bar{n}_1 y \omega_n(y) \rangle = D\sigma_u \frac{N_1^{i+1}}{N}. \quad (38)$$

On the other hand, the total nucleation rate inside a gap with length  $y$ ,  $\tilde{\omega}_n(y) = \bar{n}_1 y \omega_n(y)$ , has been estimated in Ref. [37] for the  $A$  regime. For small and weak barriers,  $\tilde{\omega}_n(y) \sim y^{2i+3}$  when  $i > 1$  and  $\tilde{\omega}_n(y) \sim y^4$  when  $i = 1$ . Thus, the average rates behave as

$$\langle \tilde{\omega}_n \rangle \sim \begin{cases} N_1^2 & \text{if } i = 1 \\ N_1^{(2i+3)/2} & \text{if } i > 1. \end{cases} \quad (39)$$

Finally, from Eqs. (29), (38), and (39), it is easy to show that for zero and weak barriers

$$\sigma_u \sim \begin{cases} N_1^{-1/2} & \text{for } i = 1 \\ \text{constant} & \text{for } i > 1. \end{cases} \quad (40)$$

Note that this result coincides with that found in Ref. [14] for  $i = 1$  and  $l_a = 0$ . The case of large but finite barriers can be handled similarly by taking into account that  $\tilde{\omega}_n(y) \sim y^{i+2}$  for all  $i$  [37]. Then,  $\sigma_u$  is a constant independent of the critical nucleus size. Following these results, for  $i = 1$  and weak and zero barriers Eq. (40) implies

$$\sigma_u = \left( \frac{4}{\mathfrak{R}N_1} \right)^{1/2} \quad (41)$$

as shown in [14]. For  $i = 1$  and strong barriers,  $\sigma_u$  follows Eq. (41) in the  $L$  regime and becomes constant in the  $A$  regime. For  $i > 1$  and arbitrary barrier the nucleation kernel is coverage independent in the  $L$  and  $A$  regimes with a weak dependence in the  $I$  regime because the value of  $\sigma_u$  is not necessarily the same in both regimes. Consequently, for those sets of parameters we propose the empirical expression

$$\sigma_u = \frac{c_1 g(\theta) - c_2}{1 + \left(\frac{\theta}{c_3}\right)^{c_4}} + c_2, \quad (42)$$

where the  $c_i$  constants are fitting parameters and  $g(\theta) = (4/\mathfrak{R}N_1)^{1/2}$  for  $i = 1$  and  $g(\theta) = 1$  for  $i > 1$ .

#### IV. RESULTS AND DISCUSSION

The coverage evolution of  $N$  for both point- and extended-island models in the DLA ( $l_a = 0$ ) and ALA ( $l_a = 250$ ) regimes are shown in Fig. 3, where kinetic Monte Carlo (kMC) simulations and the SC approach are contrasted. The low coverage ( $L$ ), intermediate ( $I$ ), aggregation ( $A$ ), and coalescence ( $C$ )

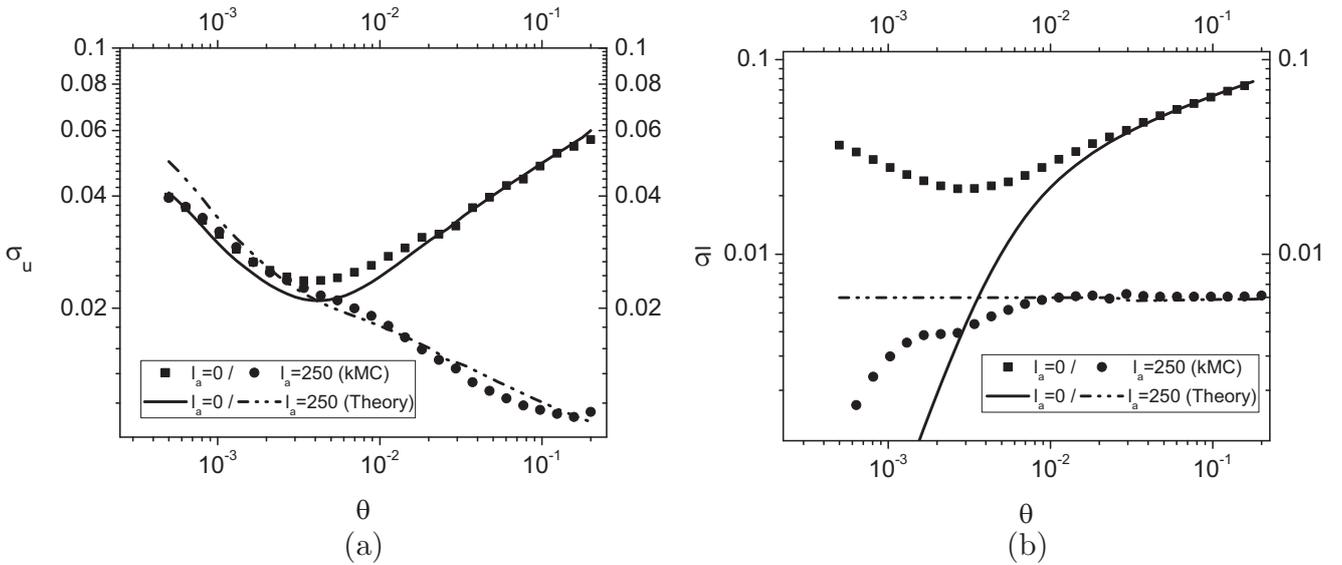


FIG. 4. Coverage evolution of the capture kernels (a)  $\sigma_u$  and (b)  $\bar{\sigma}$  for point islands with  $i = 1$  and two different attachment barriers:  $l_a = 0$  and  $l_a = 250$ . In panel (a) lines correspond to Eq. (42), while in panel (b) to Eq. (31). In panel (a) the fit parameters used in Eq. (42) are  $c_1 = 2$ ,  $c_2 = c_4 = 0$  for  $l_a = 0$ , while  $c_1 = 1.3$ ,  $c_2 = 0.01$ ,  $c_3 = 0.02$ , and  $c_4 = 1$  for  $l_a = 250$ .

regimes are indicated in the inset of Fig. 3(a). Note the power-law behavior  $N \propto \theta^\beta$  in the  $L$  and  $A$  regimes. By definition the  $\epsilon_a$  barrier does not affect nucleation; therefore in the  $L$  regime, which is dominated by nucleation, the evolution of  $N$  does not depend on  $l_a$ . However, in the  $A$  regime it does clearly depend on  $l_a$ ; in fact, the growth exponent  $\beta$  defined by  $N \propto \theta^\beta$  changes from  $\beta = 1/4$  in the DLA regime to  $\beta = 1/3$  in the ALA regime for  $i = 1$  and from  $\beta = 1/7$  to  $\beta = 1/4$  in the case  $i = 2$ . As expected for large coverages, there are important differences between the point- and extended-island models inasmuch as in this regime the average island size is comparable to the average gap length, as shown in the inset of Fig. 3(a). As expected, the  $C$  regime arises for lower coverages in the extended-island model than in the point-island model where unphysical coverages  $\theta > 1$  are possible.

Figure 4 shows the behavior of  $\sigma_u$  and  $\bar{\sigma}$  as a function of the coverage for the point-island model with  $i = 1$ . Numerical results obtained from kMC simulations are compared to those from the analytical approximation. The kernel  $\sigma_u$  was calculated from Eq. (6),  $\sigma_u = (dN/d\theta)/(\Re N_1^{i+1})$ , using the kMC results to evaluate  $N_1$  and  $dN/d\theta$ . The average kernel  $\bar{\sigma}$  was calculated similarly using Eq. (5).

From Fig. 4(a) it is clear that in the  $L$  regime  $\sigma_u$  does not depend on  $l_a$ . However, there is a strong dependence in the  $A$  regime. For  $l_a = 250$  the kernel  $\sigma_u$  seems to reach a constant value, while for  $l_a = 0$  it increases with the coverage according to  $\sigma_u \sim N_1^{-1/2}$  as predicted by Eq. (41). Due to the finite size of the islands, for the extended-island model an additional weak dependence on the coverage is found (not shown). For  $i > 1$  and arbitrary values of  $l_a$ ,  $\bar{\omega}_n \propto N_1^{i+1}$  regardless of the value of  $l_a$ , implying that  $\sigma_u$  can be taken as a constant. Consequently, for  $i > 1$  the local density of monomers inside a gap,  $n_1(x)$ , is in general well represented by the global average  $N_1$ .

According to Eq. (31), for arbitrary  $i$ ,  $\bar{\sigma} \sim N$  in the case of zero and weak barriers, while  $\bar{\sigma} \sim 1/l_a$  for strong barriers. As shown in Fig. 4(b), these trends are also reproduced by the

kMC simulations. This result agrees with those obtained from Eqs. (36) and (37), which predicts  $\xi_u \approx \xi \ll 1$  and  $\bar{\sigma}_s(y) \approx 2/(\gamma l_a)$  for large enough barriers. In this regime it is possible to neglect the island size dependence on the aggregation kernels. Moreover, given that the capture lengths are small in this regime, the density of monomers inside a gap can be considered homogeneous as predicted by Eq. (35).

For large barriers, the local density,  $n_1(x, \theta)$ , becomes almost homogeneous except close to the gap edges. This behavior is even more pronounced for large  $i$ . Consequently, the global density  $N_1$  describes well  $n_1(x, \theta)$  for all  $x$  far enough from the gap edges. Thus, we can expect that nucleation is almost uniform inside the gap and the nucleation capture kernel becomes almost independent on the local fluctuations of the monomer density. On the other hand, the aggregation kernel depends on the behavior of  $\partial n_1(x, \theta)/\partial \theta$  close to the gap edges, as explained in the derivation of Eq. (36). Then, even in the case of strong barriers  $\sigma_u$  depends on the spatial fluctuations of the monomer density. Our results agree thoroughly with these observations.

In regard to the island size distribution,  $P(s)$ , Figs. 5–8 report the comparison between the obtained results from kMC simulations and those from the SC approach. Note that the horizontal axis indicates the island size once it has been normalized to its average value, i.e.,  $s \rightarrow s/\bar{s}$ . The  $P(s)$  data shown were evaluated in the  $A$  regime at coverage  $\theta = 0.25$  for point islands (Figs. 5 and 6) and  $\theta = 0.2$  for extended islands (Fig. 7). Two barriers were considered given by  $l_a = 0$  and  $l_a = 250$  for two different critical nucleus sizes,  $i = 1$  and  $i = 2$ . In all cases the SC approach yields a good description of  $P(s)$  regardless of the value of  $l_a$ . For point islands the results given by the MF approach, for which  $\sigma_s \approx \bar{\sigma}$ , are also included. For comparison purposes, the Amar and Family (AF) and the continuum RE (CRE) approaches given by Eqs. (15) and (16), respectively, are shown for the particular case of point islands with  $i = 1$  (see Fig. 5). As shown, the island size

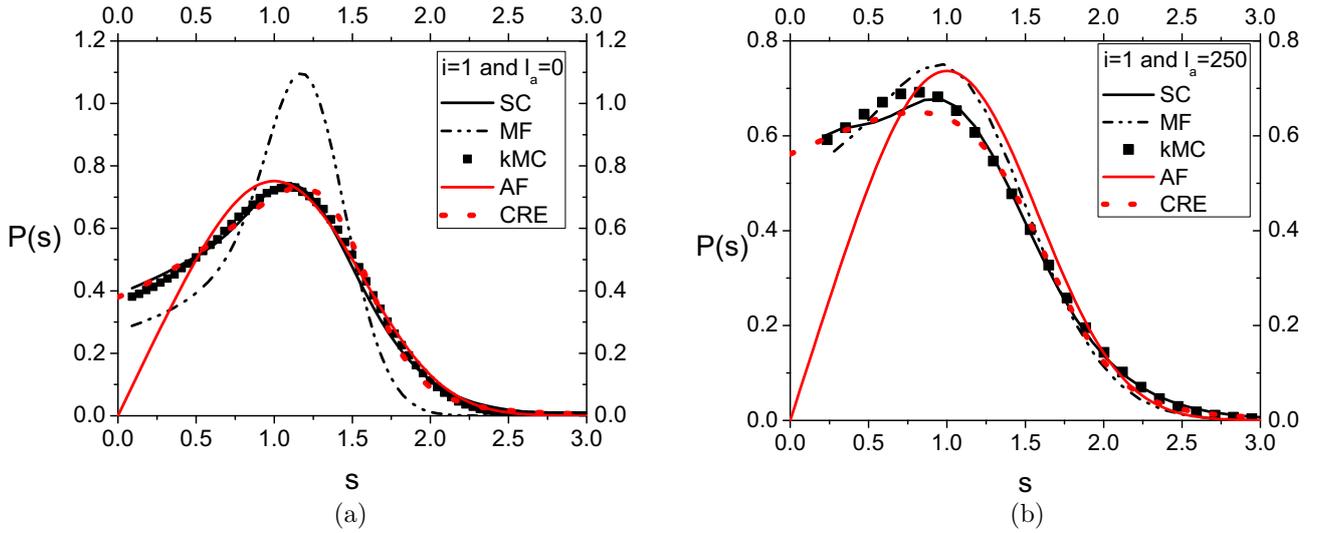


FIG. 5. Island size distribution for point islands with  $i = 1$  and two different attachment barriers, (a)  $l_a = 0$  and (b)  $l_a = 250$ . The parameters used are  $\theta = 0.25$  and  $\mathfrak{R} = 5 \times 10^6$ . Symbols correspond to kMC simulations, while continuous and dotted lines correspond to the SC and MF approaches, respectively. For the AF result [Eq. (15)] the fit parameters are  $A_i \approx 1.04$  and  $B_i \approx 0.32$  for  $l_a = 0$ , while for  $l_a = 250$  these are  $A_i \approx 1.03$  and  $B_i \approx 0.33$ . For the CRE approach [Eq. (16)] we use  $C_1 \approx 0.75$ ,  $C_2 \approx 0.70$  and  $C_1 \approx 0.7$ ,  $C_2 \approx 0.68$  for  $l_a = 0$  and  $l_a = 250$ , respectively. The fit parameters used in Eq. (42) are  $c_1 = 2$  and  $c_2 = c_4 = 0$  for  $l_a = 0$  and  $c_1 \approx 1.3$ ,  $c_2 \approx 0.01$ ,  $c_3 \approx 0.02$ , and  $c_4 \approx 1$  for  $l_a = 250$ .

distribution given by the MF approach deviates significantly from the kMC results even in the case  $l_a = 250$ . The same occurs in the case of extended islands (not shown). On the other hand, the AF approximation describes well the distribution for large values of  $s$  but deviates significantly from the kMC results for small values. For the considered set of parameters, the CRE approach gives good results for all island sizes. Unfortunately, the CRE requires the capture kernel  $\sigma_s$  as input which is not known explicitly. In Fig. 5 we used a third-order polynomial to approximate  $\sigma_s$ , whose coefficients were considered as fit parameters besides  $C_1$  and  $C_2$ . Note that  $l_a = 250$  represents a

large enough barrier to set the growth exponents of the densities  $N$  and  $N_1$  in the limit values corresponding to the ALA regime [38]. However, even for this barrier the size of the islands plays a quite important role in the behavior of the capture kernels and has to be taken into account in order to describe  $P(s)$  adequately.

For zero and weak barriers  $P(s)$  is a monomodal distribution with a well-defined maximum, as can be seen in the (a) panels of Figs. 5–7. On the other hand, for large enough barriers the height of the maximum decreases in such a way that  $P(s)$  becomes a monotonically decreasing distribution, as displayed

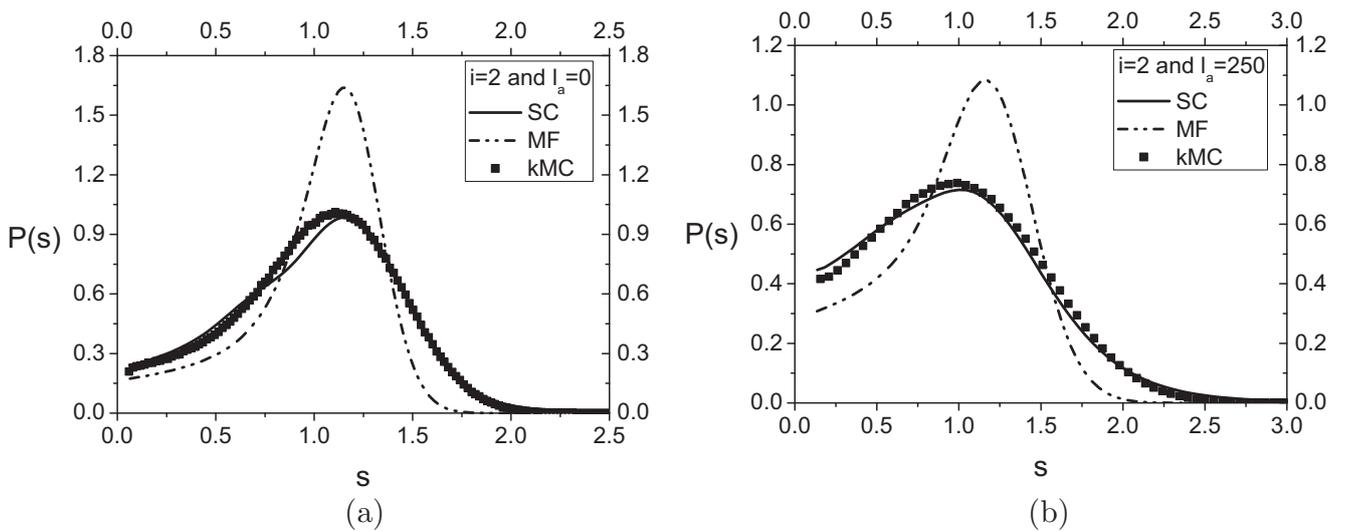


FIG. 6. Island size distribution for point islands with  $i = 2$  and two different attachment barriers, (a)  $l_a = 0$  and (b)  $l_a = 250$ . The parameters used are  $\theta = 0.25$  and  $\mathfrak{R} = 5 \times 10^6$ . Symbols correspond to kMC simulations, while continuous and dotted lines correspond to the SC and MF approaches, respectively. The fit parameters used in Eq. (42) are  $c_1 \approx 1$ ,  $c_2 \approx 0.84$ ,  $c_3 \approx 0.04$ , and  $c_4 \approx 13.36$  for  $l_a = 0$ , while  $c_1 \approx 0.18$ ,  $c_2 \approx 0.2$ ,  $c_3 \approx 0.04$ , and  $c_4 \approx 10.39$  are for  $l_a = 250$ .

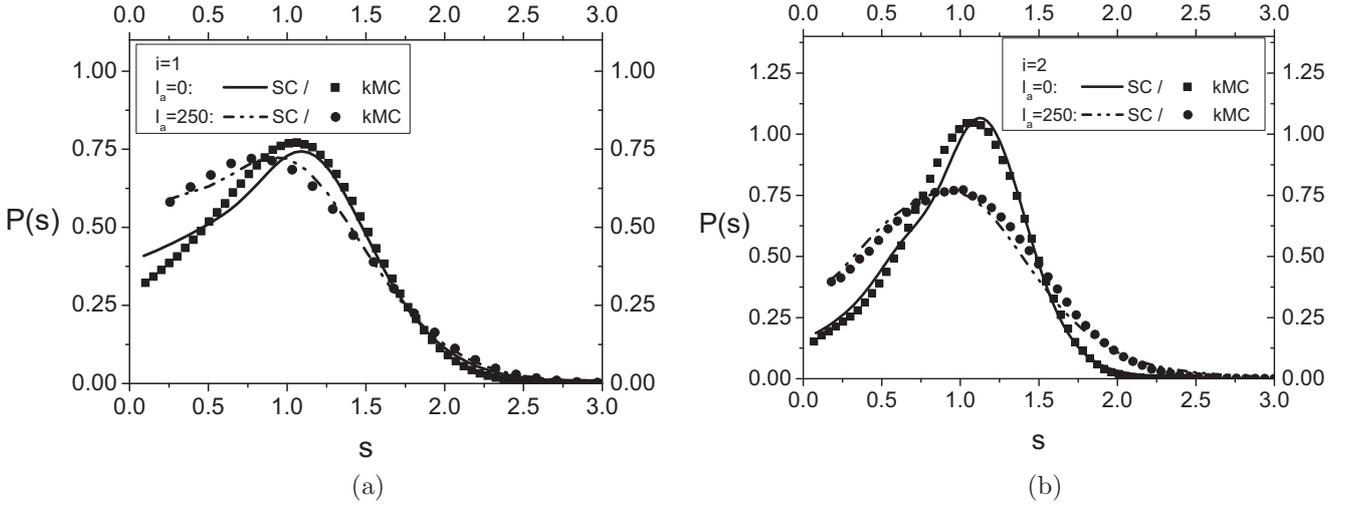


FIG. 7. Island size distribution for extended islands with (a)  $i = 1$  and (b)  $i = 2$ , and two different attachment barriers,  $l_a = 0$  and  $l_a = 250$ . The parameters used are  $\theta = 0.2$  and  $\aleph = 5 \times 10^6$ . Symbols correspond to kMC simulations, while lines correspond to the SC approach. In panel (a) the fit parameters used in Eq. (42) are  $c_1 = 2, c_2 = c_4 = 0$  for  $l_a = 0$ , while  $c_1 \approx 1, c_2 \approx 0.01, c_3 \approx 0.02$ , and  $c_4 \approx 3.1$  for  $l_a = 250$ . In panel (b) we used  $c_1 \approx 0.25, c_2 \approx 1, c_3 \approx 0.025$ , and  $c_4 \approx 2.21$  for  $l_a = 0$ , while  $c_1 \approx 0.23, c_2 \approx 0.31, c_3 \approx 0.07$ , and  $c_4 \approx 2.68$  for  $l_a = 250$ .

in Fig. 8(a). This is not an unexpected result inasmuch as the formation of large islands requires the aggregation of several monomers to small islands. The typical time of aggregation inside a gap of length  $y$  for large  $l_a$  values increases by a factor  $6l_a/y$  with respect to the case without barriers. Thus, the formation of large islands requires a significantly much longer time in the case of large barriers than in the case of zero and weak barriers. Additionally, for large barriers  $\tau_a \gg \tau_n$ , so that nucleation events occur more often than aggregation ones. For a given coverage, this implies that the average island size decreases for large barriers in comparison to the case of weak and zero barriers. In fact, if  $l_a \rightarrow \infty$ , then the limit case

$P(s) \rightarrow \delta_{s,i+1}$  is obtained and only formation of islands with size  $i + 1$  is found.

For a large but finite barrier, islands with size larger than  $i + 1$  start to appear at coverages  $\theta \approx F(\tau_a)$ . This defines the  $I$  regime where  $N_1$  remains almost constant and  $N \approx \theta/c$ , where  $c \geq i + 1$  and  $c \rightarrow i + 1$  when  $l_a \rightarrow \infty$ , as shown in the insets of Fig. 8. For finite systems the time required to form islands larger than  $i + 1$  may satisfy  $\theta > 1$ , which is not physically possible. For practical purposes, in those cases the barrier can be considered as infinite since the formation of islands with size larger than  $i + 1$  is very unlikely. Naturally, in this regime the density of monomers can be considered homogeneous;

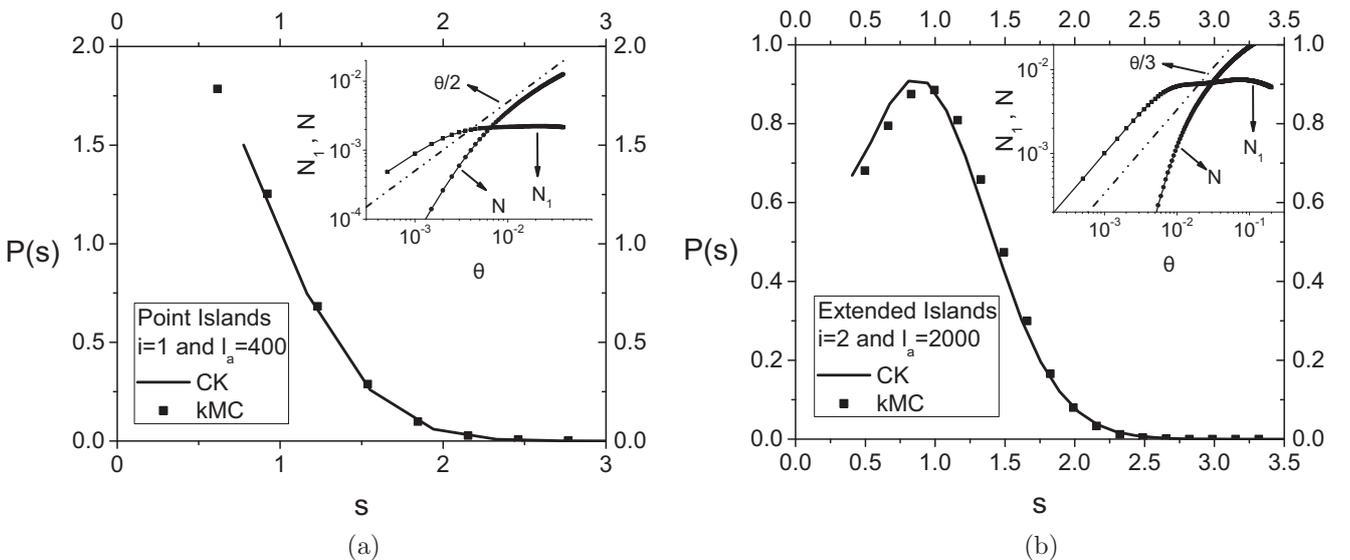


FIG. 8. Island size distribution for (a) point islands with  $i = 1$  and  $l_a = 400$ , and for (b) extended islands with  $i = 2$  and  $l_a = 2000$ . The solution of Eqs. (12) and (13) with constant kernels (CK) given by Eq. (14) is represented by the continuous line. Data were evaluated at  $\theta = 0.02$  with  $\aleph = 5 \times 10^6$ . Insets display the corresponding densities of monomers and islands in the intermediate regime.

consequently,  $\sigma_u$  and  $\sigma_s$  can be taken as constants and Eq. (14) can be used to describe  $P(s)$ . Figure 8 shows two examples,  $i = 1$  with  $l_a = 400$  and  $i = 2$  with  $l_a = 2000$ . In both cases  $\theta_c \approx 0.02$ . The agreement between the kMC and Eq. (14) results is excellent.

As a final remark we want to point out that our model is simple, easy to implement, and can be used as a starting point to improve the analysis of experimental data where the standard models based on the DLA regime do not achieve satisfactory results. Naturally, 2D systems have quantitatively different behavior from the 1D model discussed here. Nevertheless, the SC approach used in the present work can be extended and applied to the experimentally relevant case of a 2D substrate.

#### ACKNOWLEDGMENTS

This work was financially supported by Colciencias (Project No. 123365842816, Grant No. FP44842-014-2015) with the ancillary support of Vicerrectoría de Investigaciones - Universidad del Valle (Project C.I. 1072).

#### APPENDIX: SOLUTION OF THE RE FOR CONSTANT KERNELS

Using the Laplace's transformation,

$$\tilde{N}_s(r) = \mathcal{L}[N_s(\tau)](r) = \int_0^\infty d\tau \exp(-\tau r) N_s(\tau),$$

Eqs. (12) and (13) take the form

$$(r+1)\tilde{N}_{i+1} = \frac{\sigma_u}{\sigma} \mathcal{L}[N_1^i](r) \quad (\text{A1})$$

and

$$(r+1)\tilde{N}_s = \tilde{N}_{s-1} \quad \text{for } s > i+1, \quad (\text{A2})$$

where it has been assumed  $\tilde{N}_s(0) = 0$  for  $s \geq i+1$ . Equations (A1) and (A2) form a closed set of equations which can be solved recursively. The explicit solution of  $\tilde{N}_s$  is

$$\tilde{N}_{s+i+1} = \frac{1}{(r+1)^s} \frac{\sigma_u}{\sigma} \mathcal{L}[N_1^i](r). \quad (\text{A3})$$

Noticing that the last equation can be interpreted as the Laplace's transform of a convolution product, it is possible to write

$$\begin{aligned} N_{s+i+1} &= \frac{\sigma_u}{\sigma} \int_0^\tau dr \exp(-r) \binom{r^s}{s!} N_1^i(\tau-r) \\ &= \frac{\sigma_u}{s! \sigma} \int_0^\tau dr \exp(-r + s \ln r) N_1^i(\tau-r). \end{aligned} \quad (\text{A4})$$

In order to make analytical progress we focus in the limit of  $\tau \approx s$  with  $\tau, s \rightarrow \infty$  and  $z = (s-\tau)/\sqrt{2\tau}$  finite. In this case, it is possible to approximate  $\exp(-r + s \ln r)$  around the maximum  $r = s$  by a Gaussian function. This leads to

$$N_{s+i+1} \approx \frac{\sigma_u}{\sigma \sqrt{2\pi s}} \int_0^\tau dr \exp\left[-\frac{(r-s)^2}{2s}\right] N_1^i(\tau-r), \quad (\text{A5})$$

where the approximation  $s! \approx \sqrt{2\pi s} s^s / e^s$  has been used. Making the change of variable  $r = s - v\sqrt{2\tau}$  in Eq. (A5) we obtain

$$N_{s+i+1} \approx \frac{\sigma_u}{\sqrt{\pi}\sigma} \int_z^\infty dv \exp(-v^2) N_1^i[\sqrt{2\tau}(v-z)]. \quad (\text{A6})$$

Finally, in the aggregation regime the average monomer density behaves as  $N_i \propto \tau^{-i\chi/(1+\chi)}$  with  $\chi$  the growth exponent of  $N_1$  [38]. Using this expression on Eq. (A6) we found Eq. (14).

- 
- [1] H. J. Fecht, *Europhys. News*, **28**, 89 (1997).  
 [2] F. Shi, Y. Shim, and J. G. Amar, *Phys. Rev. E* **79**, 011602 (2009).  
 [3] J. G. Amar and M. N. Popescu, *Phys. Rev. B* **69**, 033401 (2004).  
 [4] M. N. Popescu, J. G. Amar, and F. Family, *Phys. Rev. B* **58**, 1613 (1998).  
 [5] F. Shi, Y. Shim, and J. G. Amar, *Phys. Rev. B* **71**, 245411 (2005); *Phys. Rev. E* **74**, 021606 (2006).  
 [6] C. Ratsch, A. Zangwill, P. Šmilauer, and D. D. Vvedensky, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3194 (1994).  
 [7] P. A. Mulheran and J. A. Blackman, *Phys. Rev. B* **53**, 10261 (1996).  
 [8] J. W. Evans and M. C. Bartelt, *Phys. Rev. B* **63**, 235408 (2001).  
 [9] C. Ratsch, Y. Landa, and R. Vardavas, *Surf. Sci.* **578**, 196 (2005).  
 [10] V. I. Tokar and H. Dreyssé, *Phys. Rev. B* **80**, 161403(R) (2009).  
 [11] J. W. Evans and M. C. Bartelt, *Phys. Rev. B* **66**, 235410 (2002).  
 [12] J. A. Blackman and P. A. Mulheran, *Phys. Rev. B* **54**, 11681 (1996).  
 [13] M. N. Popescu, J. G. Amar, and F. Family, *Phys. Rev. B* **64**, 205404 (2001).  
 [14] J. G. Amar, M. N. Popescu, and F. Family, *Surf. Sci.* **491**, 239 (2001).  
 [15] C. Thelander, P. Agarwal, S. Brongersma, J. Eymery, L. F. Feiner, A. Forchel, M. Scheffler, W. Riess, B. J. Ohlsson, U. Gosele, and L. Samuelson, *Mater. Today* **9**, 28 (2006).  
 [16] W. Wang, F. Lv, B. Lei, S. Wan, M. Luo, and S. Guo, *Adv. Mater.* **28**, 10117 (2016).  
 [17] F. Patolsky, G. Zheng, and C. M. Lieber, *Nanomedicine* **1**, 51 (2006).  
 [18] K. Morgenstern, J. Kibsgaard, J. V. Lauritsen, E. Laegsgaard, and F. Besenbacher, *Surf. Sci.* **601**, 1967 (2007).  
 [19] V. Repain, S. Rohart, Y. Girard, A. Tejada, and S. Rousset, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, S17 (2006).  
 [20] J. R. Albia and M. A. Albao, *Phys. Rev. E* **95**, 042802 (2017).  
 [21] M. A. Albao, M. M. R. Evans, J. Nogami, D. Zorn, M. S. Gordon, and J. W. Evans, *Phys. Rev. B* **72**, 035426 (2005).  
 [22] J. Javorský, M. Setvín, I. Ošťádal, P. Sobotík, and M. Kotrla, *Phys. Rev. B* **79**, 165424 (2009).  
 [23] M. Kučera, P. Kocán, P. Sobotík, K. Majer, and I. Ošťádal, *Phys. Rev. B* **96**, 045430 (2017).

- [24] T.-C. Chang, I.-S. Hwang, and T. T. Tsong, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1191 (1999).
- [25] T.-C. Chang, K. Chatterjee, S.-H. Chang, Y.-H. Lee, and I.-S. Hwang, *Surf. Sci.* **605**, 1249 (2011).
- [26] I.-S. Hwang, T. C. Chang, and T. T. Tsong, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4229 (1998).
- [27] I.-S. Hwang, T. C. Chang, and T. T. Tsong, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 4100 (2000).
- [28] S. M. Binz, M. Hupalo, X. Liu, C. Z. Wang, W.-C. Lu, P. A. Thiel, K. M. Ho, E. H. Conrad, and M. C. Tringides, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 026103 (2012).
- [29] H. Jónsson, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **51**, 623 (2000).
- [30] C. Ratsch and J. A. Venables, *J. Vac. Sci. Technol. A* **21**, S96 (2003).
- [31] E. Loginova, N. C. Bartelt, P. J. Feibelman, and K. F. McCarty, *New J. Phys.* **10**, 093026 (2008).
- [32] E. Loginova, N. C. Bartelt, P. J. Feibelman, and K. F. McCarty, *New J. Phys.* **11**, 063046 (2009).
- [33] H. S. Mok, A. Ebnoussair, Y. Murata, S. Nie, K. F. McCarty, C. V. Ciobanu, and S. Kodambaka, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 101606 (2014).
- [34] J. Ning, D. Wang, D. Han, Y. Shi, W. Cai, J. Zhang, and Y. Hao, *J. Cryst. Growth* **424**, 55 (2015).
- [35] J. Park, J. Lee, J.-H. Choi, D. K. Hwang, and Y.-W. Song, *Sci. Rep.* **5**, 11839 (2015).
- [36] D. L. González, *Revista de Cienc.* **18**, 81 (2014).
- [37] D. L. González, *J. Phys. A: Math. Theor.* **50**, 035001 (2017).
- [38] D. L. González, A. Pimpinelli, and T. L. Einstein, *Phys. Rev. E* **96**, 012804 (2017).
- [39] C. Castellano and P. Politi, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 056102 (2001).
- [40] P. Politi and C. Castellano, *Phys. Rev. E* **66**, 031605 (2002).
- [41] P. Politi and C. Castellano, *Phys. Rev. E* **66**, 031606 (2002).
- [42] D. L. González, A. Pimpinelli, and T. L. Einstein, *Phys. Rev. E* **84**, 011601 (2011).
- [43] K. P. O'Neill, M. Grinfeld, W. Lamb, and P. A. Mulheran, *Phys. Rev. E* **85**, 021601 (2012).
- [44] P. A. Mulheran, K. P. O'Neill, M. Grinfeld, and W. Lamb, *Phys. Rev. E* **86**, 051606 (2012).
- [45] M. Grinfeld, W. Lamb, K. P. O'Neill, and P. A. Mulheran, *J. Phys. A: Math. Theor.* **45**, 015002 (2012).
- [46] M. Körner, Mario Einax, and P. Maass, *Phys. Rev. B* **86**, 085403 (2012).
- [47] J.-S. Lee, S. Sugou, and Y. Masumoto, *J. Cryst. Growth* **205**, 467 (1999).
- [48] J.-S. Lee, M. Sugisaki, H.-W. Ren, S. Sugou, and Y. Masumoto, *Physica E* **7**, 303 (2000).
- [49] P. Gambardella, H. Brune, K. Kern, and V. I. Marchenko, *Phys. Rev. B* **73**, 245425 (2006).
- [50] V. I. Tokar and H. Dreyssé, *Phys. Rev. B* **76**, 073402 (2007).
- [51] F. Picaud, C. Ramseyer, C. Girardet, H. Brune, and K. Kern, *Surf. Sci.* **553**, L68 (2004).
- [52] Y. Han, É. Gaudry, T. J. Oliveira, and J. W. Evans, *J. Chem. Phys.* **145**, 211904 (2016).
- [53] R. C. Ball, D. A. Weitz, T. A. Witten, and F. Leyvraz, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 274 (1987).
- [54] H. Kallabis, P. L. Krapivsky, and D. E. Wolf, *Eur. Phys. J. B* **5**, 801 (1998).
- [55] J. Krug, P. Politi, and T. Michely, *Phys. Rev. B* **61**, 14037 (2000).
- [56] P. Meakin and F. Family, *Phys. Rev. A* **38**, 2110 (1988).
- [57] Z. Zhang and M. G. Lagally, *Science* **276**, 377 (1997).
- [58] T. Potocar, S. Lorbeck, D. Nabok, Q. Shen, L. Tumbek, G. Hlawacek, P. Puschnig, C. Ambrosch-Draxl, C. Teichert, and A. Winkler, *Phys. Rev. B* **83**, 075423 (2011).
- [59] L. Tumbek, C. Gleichweit, K. Zojer, and A. Winkler, *Phys. Rev. B* **86**, 085402 (2012).
- [60] D. Kandel, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 499 (1997).
- [61] V. I. Tokar and H. Dreyssé, *Phys. Rev. E* **92**, 062407 (2015).
- [62] D. Walton, *J. Chem. Phys.* **37**, 2182 (1962).
- [63] H. Ibach, *Physics of Surfaces and Interfaces* (Springer, Berlin, 2006).
- [64] J. G. Amar and F. Family, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2066 (1995).
- [65] M. C. Bartelt and J. W. Evans, *Phys. Rev. B* **46**, 12675 (1992).
- [66] J. G. Amar, F. Family, and P.-M. Lam, *Phys. Rev. B* **50**, 8781 (1994).
- [67] M. C. Bartelt and J. W. Evans, *Phys. Rev. B* **54**, R17359 (1996).