

Mecánica Estadística del Crecimiento de Superficies: Superficies sin Tensión Superficial

Juan J. Ruiz-Lorenzo

Departamento de Física (UEx)
Instituto de Biocomputación y
Física de los Sistemas Complejos [BIFI](UZ)

`ruiz@unex.es`

En colaboración con:

R. Cuerno, E. Moro and A. Sánchez. Dept. Matemáticas, Univ. Carlos III and GISC.

D. J. Lancaster. Computer Science, Westminster University. UK.

Badajoz, Febrero 2004.

Plan del seminario

1. Algunas propiedades de las superficies
2. Modelo continuo
3. Modelo discreto
4. El modelo bilaplaciano discreto
 - Algunos ejemplos: MBE, membranas biológicas y sólidos bidimensionales
 - Cálculos analíticos: Variacional y Grupo de renormalización
 - Simulaciones numéricas previas
 - Nuestros resultados
5. El modelo laplaciano discreto con desorden
 - Algunos ejemplos: Crecimiento de superficies en substratos desordenados y dinámica de líneas de flujo en capas bidimensionales con impurezas.
 - Cálculos analíticos: Variacional y Grupo de renormalización
 - Simulaciones numéricas previas
 - Nuestros resultados
6. Conclusiones

Superficies

La energía libre de una superficie es

$$F = \mu N - pV + \sigma A ,$$

que puede escribirse de una manera más general como:

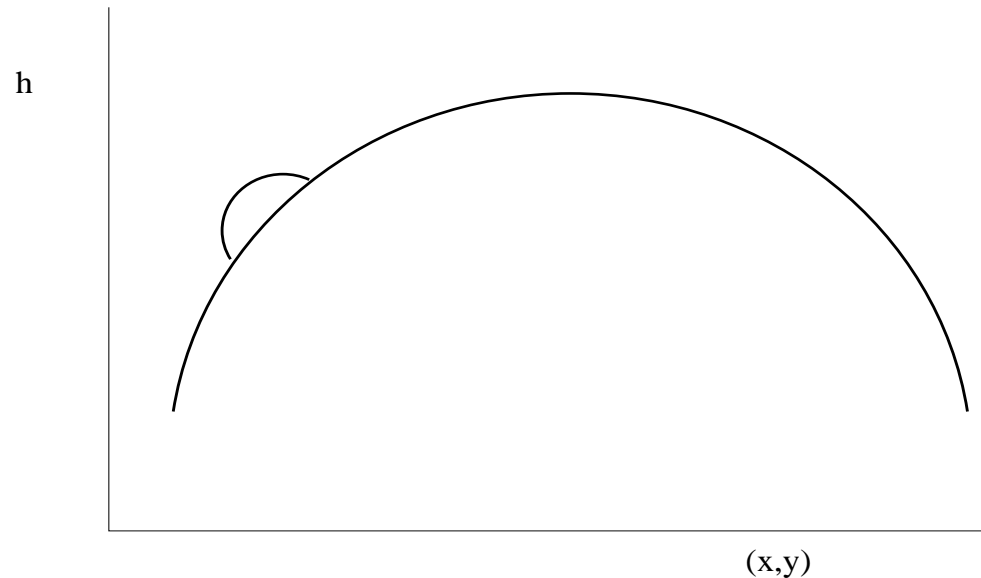
$$F = \left(\frac{\mu}{v} - p\right) \int \int dx dy h(x, y) + \int \int dx dy \phi(h_x, h_y) .$$

μ es el potencial químico, $v = V/N$, $h(x, y)$ es la altura de la superficie en el punto del substrato (x, y) , p es la presión σ es la tensión superficial y $\phi(h_x, h_y) = \sigma(h_x, h_y) \sqrt{1 + h_x^2 + h_y^2}$.

Trabajando a presión constante se puede estudiar el efecto de

- La tensión superficial
- El potencial químico

Difusión en superficies: El potencial químico



Si variamos el número de partículas en la superficie de manera isoterma, tenemos:

$$\delta F = -p\delta V + \mu\delta N .$$

Esto equivale a $h \rightarrow h + \delta h$. Impondremos que la variación es local y que se anula en la frontera de la superficie.

Un desarrollo de Taylor funcional nos da:

$$\delta F = \left(\frac{\mu_0}{v} - p \right) \int \int dx dy \delta h + \int \int dx dy \left(\frac{\partial \phi}{\partial h_x} \delta h_x + \frac{\partial \phi}{\partial h_y} \delta h_y \right) .$$

Integrando por partes:

$$\delta F = \int \int dx dy \left(\frac{\mu_0}{v} - p - \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial \phi}{\partial h_x} - \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial \phi}{\partial h_y} \right) \delta h .$$

Podemos identificar

$$\mu = \mu_0 - v \left[\frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{\partial \phi}{\partial h_x} - \frac{\partial \phi}{\partial y} \frac{\partial \phi}{\partial h_y} \right] .$$

Si la superficie es suave:

$$\int \int dx dy \phi = \int \int dx dy \sigma(h_x, h_y) \sqrt{1 + h_x^2 + h_y^2} \simeq \int \int dx dy \frac{\bar{\sigma}}{2} [h_x^2 + h_y^2] ,$$

y,

$$\phi \simeq \frac{\bar{\sigma}}{2} [h_x^2 + h_y^2] .$$

Por lo tanto el potencial químico local puede escribirse en el caso de superficies suaves como

$$\mu = \mu_0 - a \nabla^2 h ,$$

donde μ_0 es el potencial químico en el equilibrio del sólido (bajo la hipótesis de equilibrio local). Así una montaña tiene mayor potencial químico que un valle.

Ejemplo: consideremos la siguiente superficie:

$$h(x, y) \simeq h_0 - \frac{1}{2} \left(\frac{x^2}{R_1} + \frac{y^2}{R_2} \right) ,$$

donde R_1 y R_2 son los radios principales de curvatura, entonces:

$$\delta\mu = v\bar{\sigma} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) .$$

Por lo tanto el potencial químico induce una difusión en la superficie desde regiones con mayor μ a regiones con potencial químico más bajo. La corriente superficial que se genera es

$$\mathbf{j} = -D_s \nabla \mu$$

y teniendo en cuenta que el número de partículas es constante, tenemos la siguiente ecuación de continuidad:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -\nabla \mathbf{j} .$$

Uniéndolo todo

$$\frac{\partial h}{\partial t} = D_s \nabla^2 \mu = -\kappa (\nabla^2)^2 h ,$$

$$\kappa > 0.$$

El potencial químico tiende a minimizar la curvatura media de la superficie.

Evaporación en superficies: tensión superficial

Asumiendo que el potencial químico del vapor es uniforme μ_0 , tendremos evaporación en las regiones de la superficie donde $\mu > \mu_0$.

El modelo más sencillo es asumir que la variación de la altura de la superficie con el tiempo es directamente proporcional a la diferencia de potenciales químicos:

$$\frac{\partial h}{\partial t} \propto -(\mu - \mu_0) ,$$

por lo tanto,

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \nu \nabla^2 h ,$$

$$\nu > 0.$$

El papel principal de la tensión superficial es minimizar el área de la superficie.

El modelo continuo

Teniendo en cuenta difusión, evaporación, fluctuaciones térmicas y flujo incidente de partículas ($F + \delta F$), podemos escribir

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \nu \nabla^2 h - \kappa (\nabla^2)^2 h + \eta(\mathbf{r}, t) + F + \delta F ,$$

donde $\eta(\mathbf{r}, t)$ es el ruido térmico (e.g. Gaussiano)

Nota: Haciendo el cambio de variables $h \rightarrow h + Ft$, podemos tomar $F = 0$.

El tiempo característico del modo de Fourier q es

$$\frac{1}{\tau(q)} = \nu q^2 + \kappa q^4 .$$

Por lo tanto para momentos pequeños (largas distancias) la tensión superficial siempre domina, la longitud de crossover es:

$$L_c = \sqrt{\frac{\kappa}{\nu}} .$$

Si $L < L_c$ el sistema se comporta como si no tuviera tensión superficial.

Si $\nu = 0$ el modelo no tiene límite termodiámico cuando al dimensión del substrato es 2 (es decir la superficie vive en 2+1 dimensiones). La función de correlación entre las alturas diverge incluso a distancias finitas:

$$C(r) \equiv \langle (h(\mathbf{r}) - h(0))^2 \rangle \rightarrow \infty \text{ as } L \rightarrow \infty .$$

Posteriormente usaremos la función de correlación entre las pendientes en puntos diferentes:

$$C_d(\mathbf{s}) \equiv \langle (\nabla h(\mathbf{r} + \mathbf{s}) - \nabla h(\mathbf{r}))^2 \rangle .$$

El modelo discreto

La superficie está formada por átomos. Teniendo en cuenta esta propiedad, podemos introducir el modelo discreto:

$$\mathcal{H} = \nu \sum_{\mathbf{r}} \{ [\nabla_d h(\mathbf{r})]^2 + \kappa [\nabla_d^2 h(\mathbf{r})]^2 \} ,$$

∇_d es el gradiente discreto y $h \in \mathbb{Z}$.

Su límite continuo está bien descrito (via la formula de sumación de Poisson) por el modelo de sine-Gordon (sG):

$$\mathcal{H} = \int d^d r \left[\nu [\nabla h(\mathbf{r})]^2 + \kappa [\nabla^2 h(\mathbf{r})]^2 + V \{1 - \cos(2\pi h(\mathbf{r}))\} \right] .$$

Ahora, $h \in \mathbb{R}$.

Cuando $\kappa = 0$ y en dos dimensiones, tanto el laplaciano discreto como el sG presenta la transición de fase de rugosidad que está en la clase de universalidad de Kosterlitz-Thouless:

- $T < T_R$, $C(r) \simeq e^{-r/\xi}$. Superficie plana. Fase masiva.
- $T > T_R$, $C(r) \simeq \log r$. Superficie rugosa. Fase sin masa.
- $\xi(T) \simeq \exp \left[-\frac{C}{\sqrt{T_R - T}} \right]$, cuando $T \rightarrow T_R^-$. Transición de fase de orden infinito.
- $T_R(L) = T_R + a/(\log L + b)^2$.

Gravedad.

Hay que añadir la energía potencial de una columna de átomos a la energía libre:

$$\delta F_{\text{grav}} = \frac{\rho g}{2} \int dx dy h^2 .$$

La función de correlación entre alturas es ahora:

$$C(R) = \langle [h(\mathbf{r}) - h(\mathbf{r} + \mathbf{R})]^2 \rangle \simeq \int_{1/R}^{1/a} dq 2\pi q \frac{2k_B T}{\rho g + \bar{\sigma} q^2} .$$

Si

$$R \ll \sqrt{\frac{\bar{\sigma}}{\rho g}} \equiv R_c ,$$

el comportamiento es rugoso: $C(R) \simeq \log R$.

Pero si

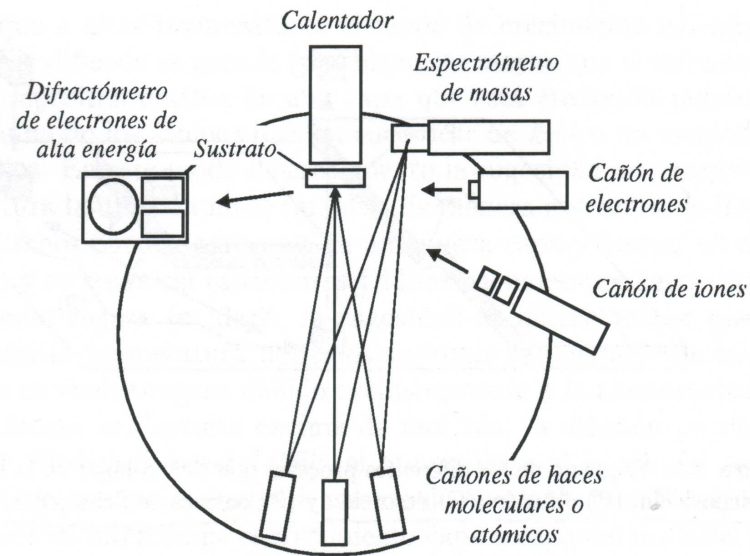
$$R \gg R_c .$$

la fase será siempre plana (decaimiento exponencial de la función de correlación).

Algunas estimaciones numéricas: $\bar{\sigma}$ es del orden de 1 eV/átomo, esto es $\bar{\sigma} \simeq 20 \text{ J/m}^2$. Asumiendo $\rho = 1 \text{ kg/l}$, encontramos

$$R_c \simeq 4 \text{ cm} .$$

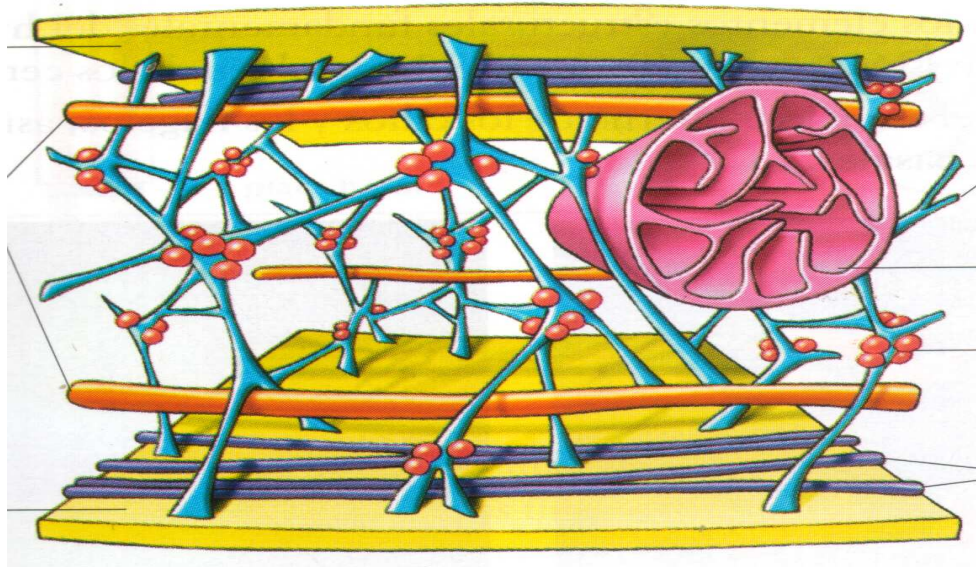
Ejemplo 1. Molecular Beam Epitaxy.



Anteriormente se usaban los métodos CVD (Chemical Vapor Deposition), MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition) o MOVPE (Metal Organic Vapor Phase Epitaxy).

- Proceso de gran interés tecnológico (producción de semiconductores).
- Grandes ventajas: Control del grosor de la muestra hasta nivel microscópico. No hay reacciones químicas en la superficie y el entorno de muy alto vacío en el que crecen las muestras (10^{-10} torr), permite el estudio de la muestra *in situ* usando variadas técnicas de medición.
- En muchos procesos MBE no hay casi evaporación, por ejemplo en el crecimiento del Niquel.
- Pero en el GaAs, el arsénico evapora!!

Ejemplo 2: Membranas biológicas



Una membrana fluida (e.g. una membrana lipídica) es un buen ejemplo de superficie sin tensión superficial. El fluido de los lípidos que forman la membrana está por encima de su temperatura de fusión, por lo que los lípidos se pueden mover en la superficie.

Gov y Sofran han introducido el siguiente modelo para modelar la acción del citoesqueleto elástico sobre la membrana fluida:

$$\kappa(\nabla^2)^2\chi(r) + V(r)\chi(r) = 0 .$$

$\chi(r) = \langle h(r) \rangle$, y V introduce el “pinning” de la superficie en los puntos de anclaje con el citoesqueleto.

Ejemplo 3: Fusión en sólidos bidimensionales

Nelson propuso el modelo bilaplaciano discreto para la fusión bidimensional.

- Usando la fórmula de sumación de Poisson en el modelo bilaplaciano discreto uno puede escribir una representación gas de Coulomb para el modelo.
- usando los términos mas relevantes en esta representación encontró la siguiente secuencia de transiciones de fase (escenario HNYKT):
 1. $T > T_{c1}$: $C(r) \propto r^2 \log r$, $C_d(r) \propto \log r$. Fase rugosa no orientada. (Sólido).
 2. $T_{c1} > T > T_{c2}$: $C(r) \propto \log r$, $C_d(r) \propto 1$. Fase rugosa orientada (Hexática).
 3. $T < T_{c2}$: $C(r) \propto 1$, $C_d(r) \propto 1$. Fase plana (Líquido isotrópico).

Método variacional

El punto de partida es la desigualdad de Bogoliubov-Feynman:

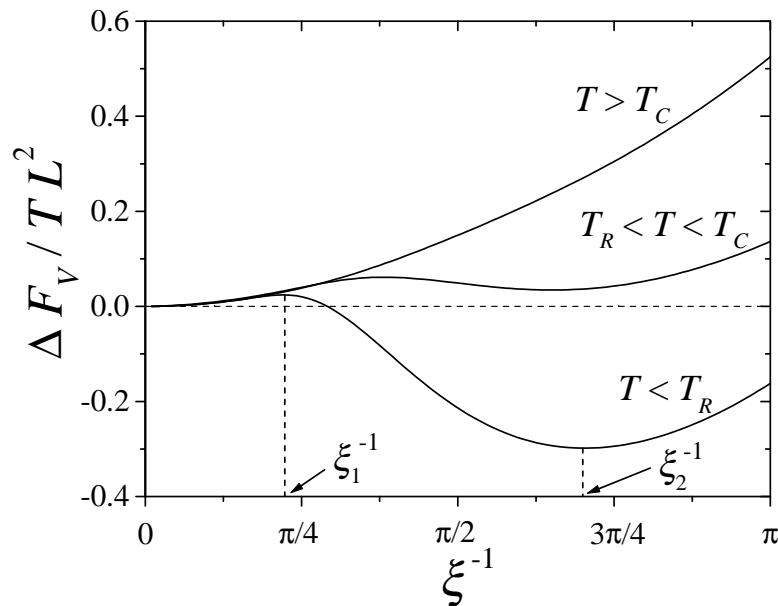
$$\mathcal{F} \leq \mathcal{F}_0 + \langle \mathcal{H} - \mathcal{H}_0 \rangle_0$$

$$\mathcal{H}_0 \equiv \frac{T}{2} \sum_{\mathbf{q}} S^{-1}(\mathbf{q}) h_{\mathbf{q}} h_{-\mathbf{q}} .$$

El parámetro variacional es el propagador $S(\mathbf{q})$, por lo tanto la ecuación del extremo es:

$$\frac{\partial}{\partial S(\mathbf{q})} [\mathcal{F}_0 + \langle \mathcal{H} - \mathcal{H}_0 \rangle_0] = 0 .$$

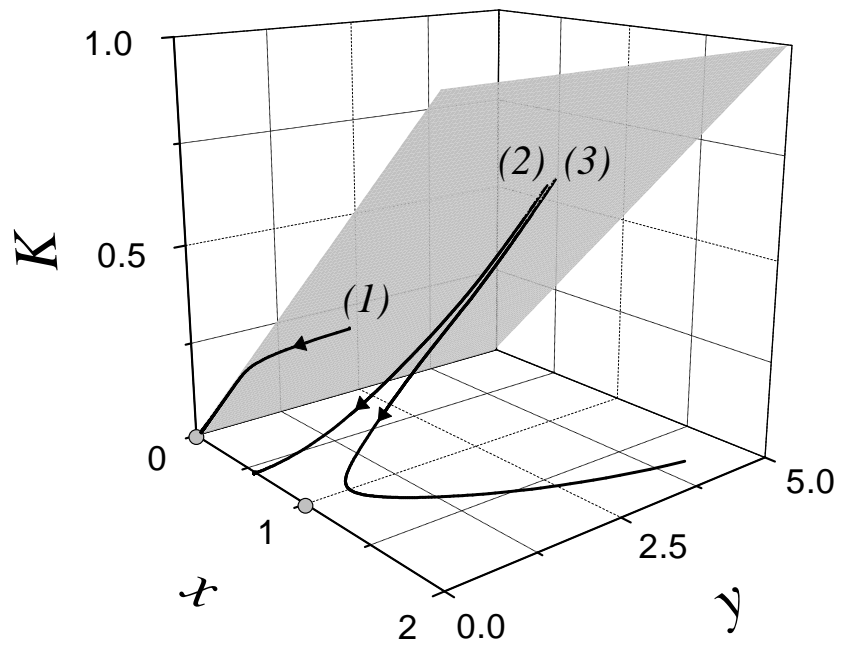
d = 2 $\Delta \mathcal{F} \equiv \mathcal{F}_\xi - \mathcal{F}_{\xi=\infty} .$



Transición de fase de Primer Orden. $\left(\begin{array}{c} T \rightarrow T_R^- \\ \xi \longrightarrow \text{const.} \end{array} \right)$

Grupo de renormalización

- Renormalización de la ecuación de Langevin. Esquema de Nozières-Gallet.
 1. Integramos los momentos comprendidos en el intervalo $(q_{\max}/b, q_{\max})$. b es el factor de escala y $q_{\max} = 1/a$.
 2. Dilatación de la unidad de longitud: $q \rightarrow q' = bq$.
 3. Reescalamiento (renormalización) de los campos.
 4. Identificar los nuevos acoplamientos en función de los antiguos acoplamientos y de la escala b .
- $L_c(l) = \sqrt{\kappa(l)/\nu(l)}$, $l = \log b$.
- Si $L < L_c(l)$: Superficie sin tensión superficial.
- If $L > L_c(l)$: Superficie con tensión superficial.



Si el tamaño del retículo es suficientemente grande siempre tendremos tensión superficial.

Simulaciones numéricas

- Simulaciones numéricas realizadas por Bruce confirman el escenario de Nelson con $T_{c1} = 2.2$ y $T_{c2} = 1.64$.
- Simulaciones numéricas realizadas por Janke and Kleinert en un modelo relacionado implican una transición de fase de primer orden en $T_c = 2.454$.

Nuestras simulaciones numéricas

1. Algoritmo de Metropolis.
 2. Cluster de PC (32) bajo Linux.
 3. $L < 128$. Algunos runs $L = 200, 256$.
 4. Calculamos observables locales, tipo la energía y globales, como por ejemplo las funciones de correlación.
 5. Hemos realizados algunos estudios sobre la dinámica del modelo.
- El sistema se comporta como predice el bilaplaciano en $T = 1.8$, por lo que los escenarios de Bruce y de Janke y Kleinert no pueden ser correctos.
 - Hemos encontrado una transición de fase continua (de segundo orden o superior) en $T = 1.64$ entre una fase de alta temperatura descrita por el bilaplaciano y una fase masiva (longitud de correlación finita).
 - $\alpha \leq 0$ y $\nu \simeq 0.7$ violan “hyperscaling” ($\alpha = 2 - \nu d$), así
 - **Conjeturamos** que la transición de fase está en la **clase de universalidad de KT**.

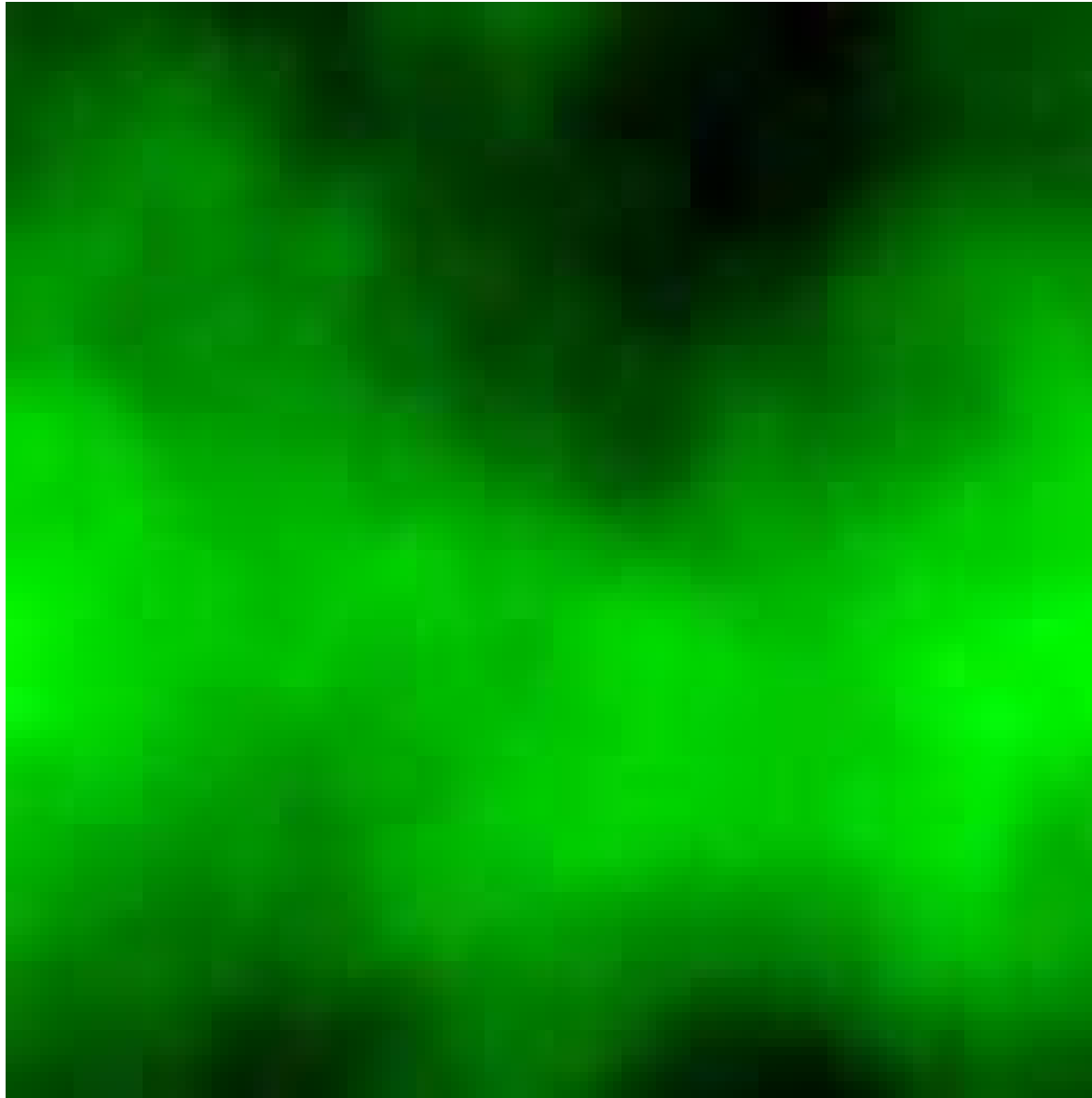


Figure 1: Una configuración a $T = 2.0$

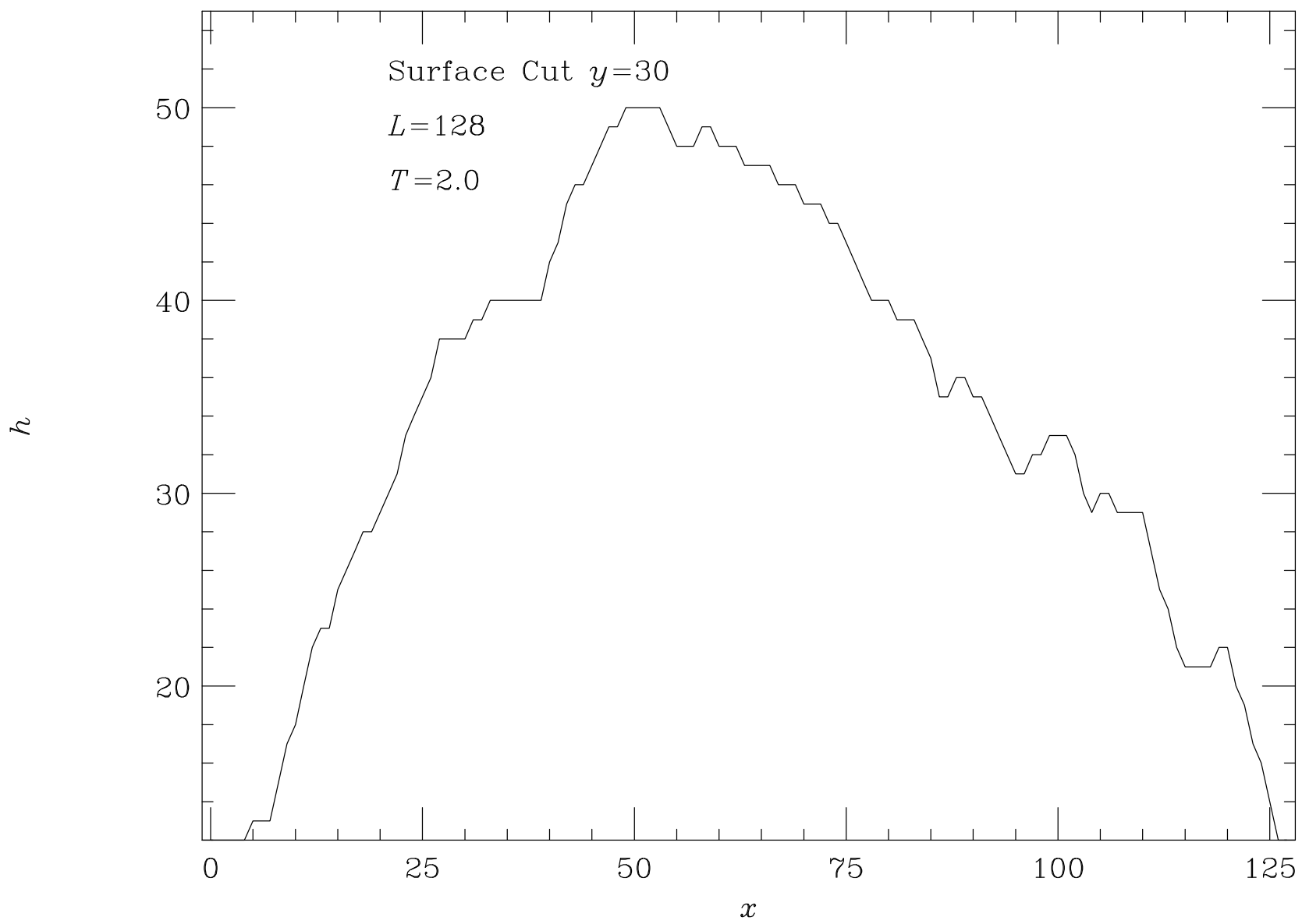


Figure 2: Corte de una configuración a $T = 2.0$

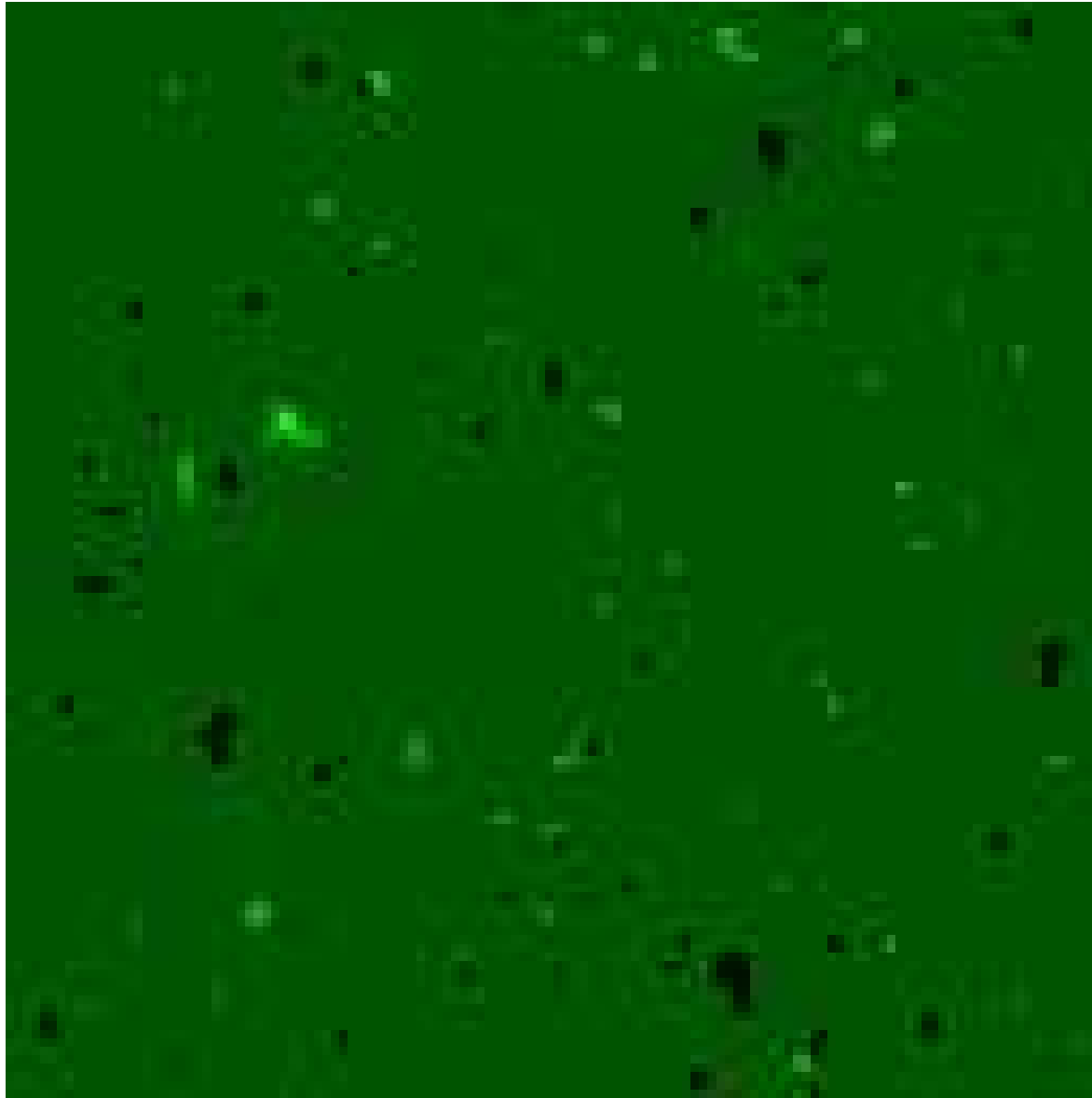


Figure 3: Una configuración a $T = 1.5$

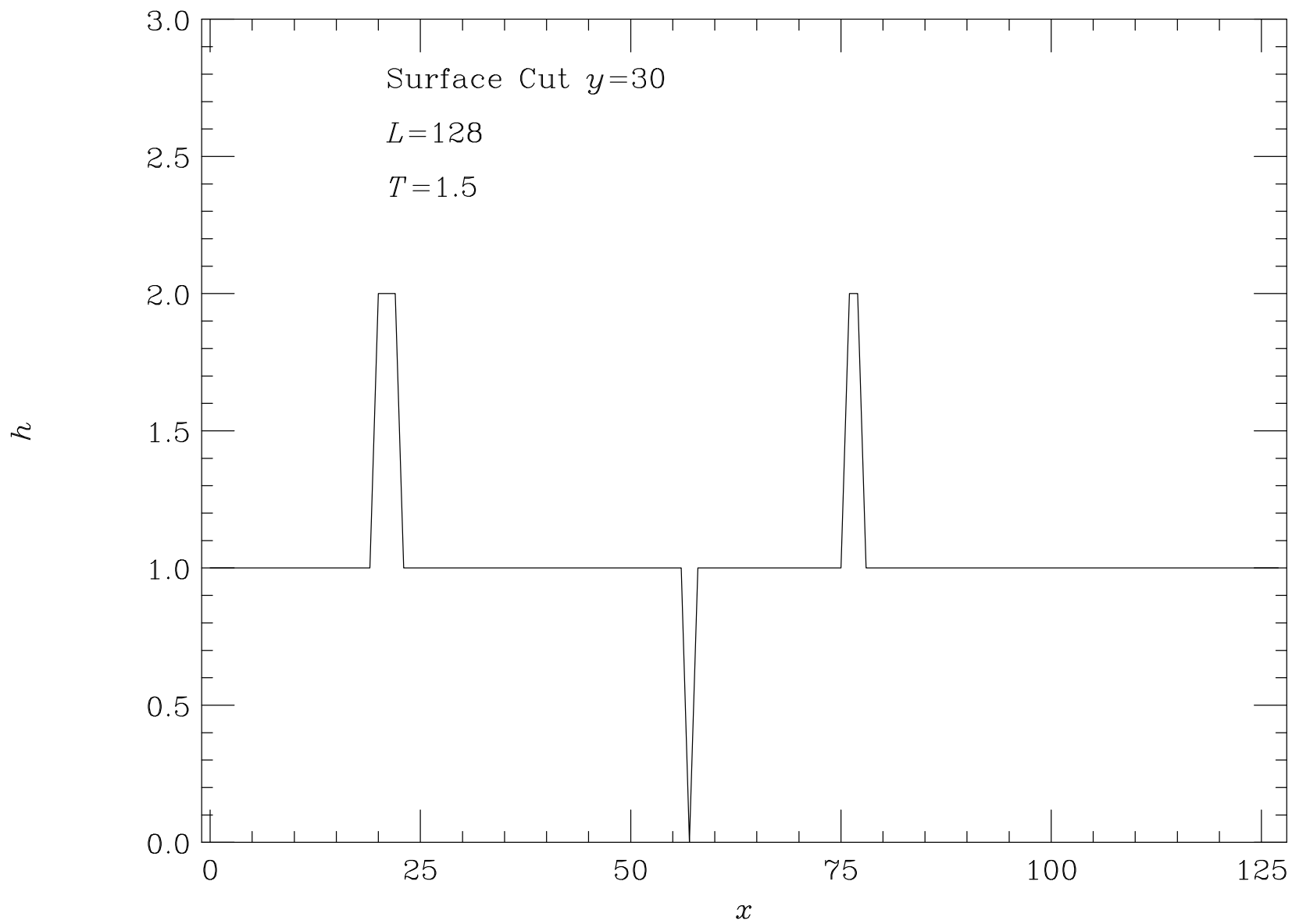


Figure 4: Corte de una configuración a $T = 1.5$

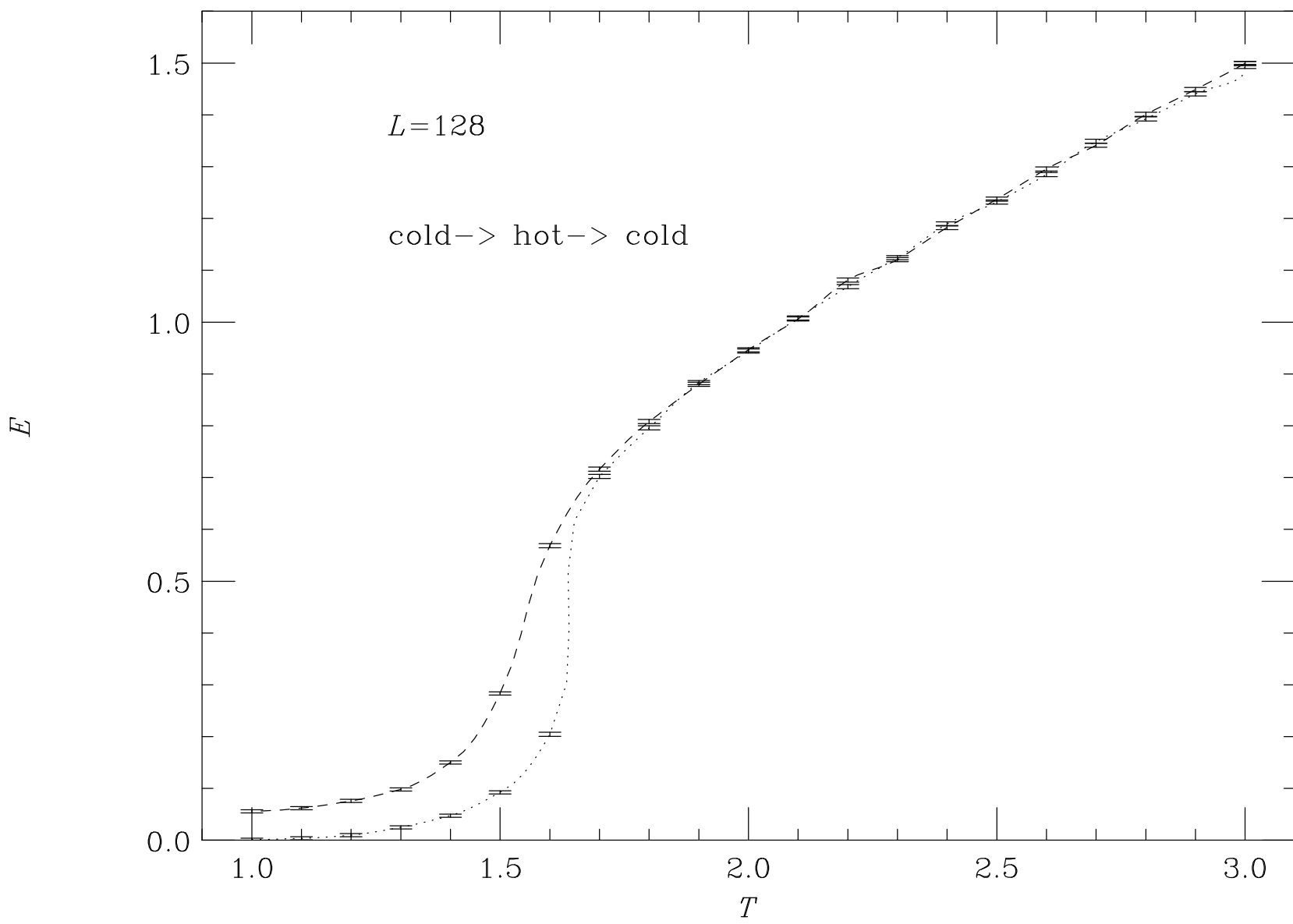


Figure 5: Energía en un proceso de enfriamiento-calentamiento-enfriamiento.

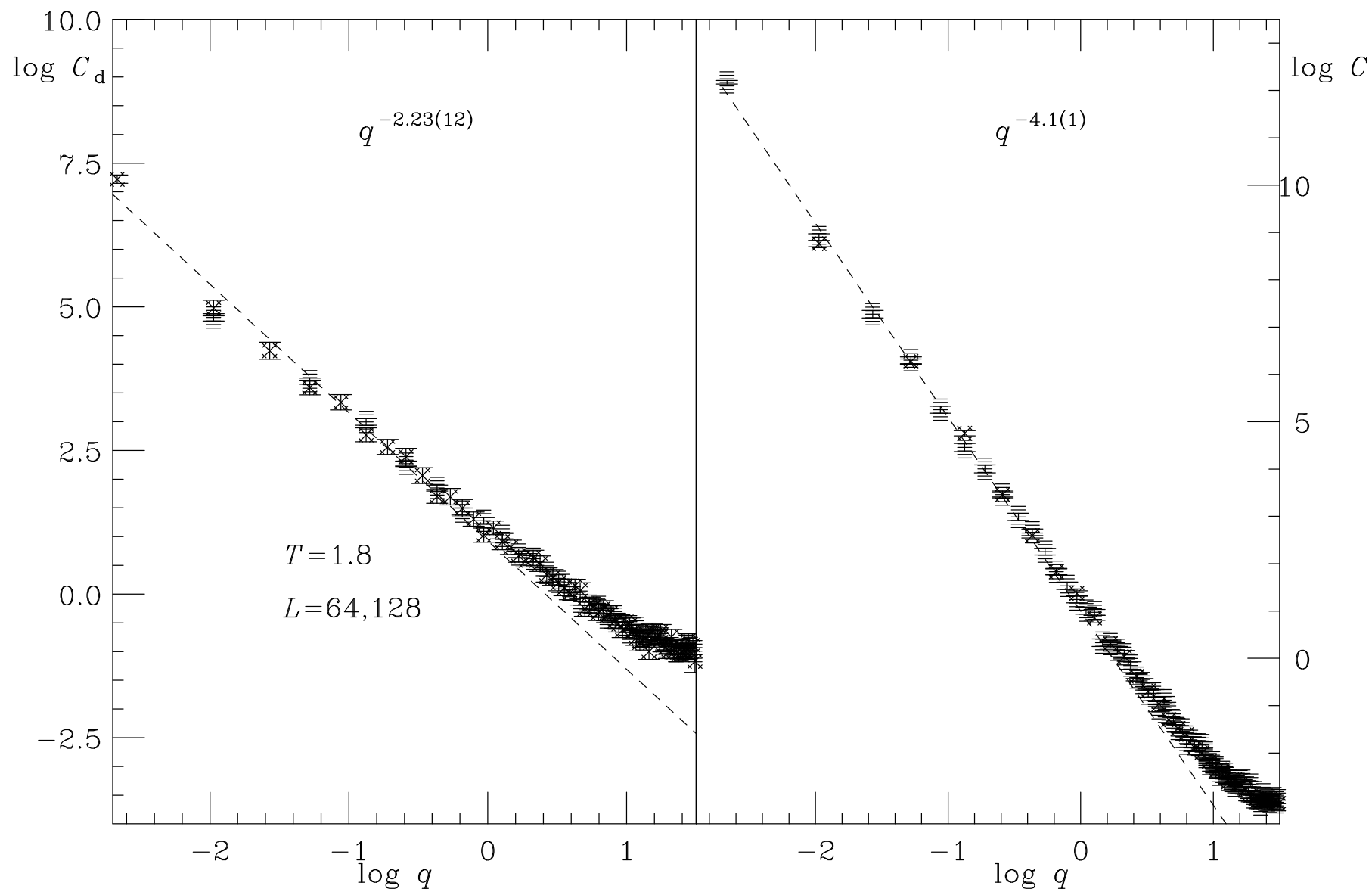


Figure 6: Funciones de correlación a $T = 1.8$

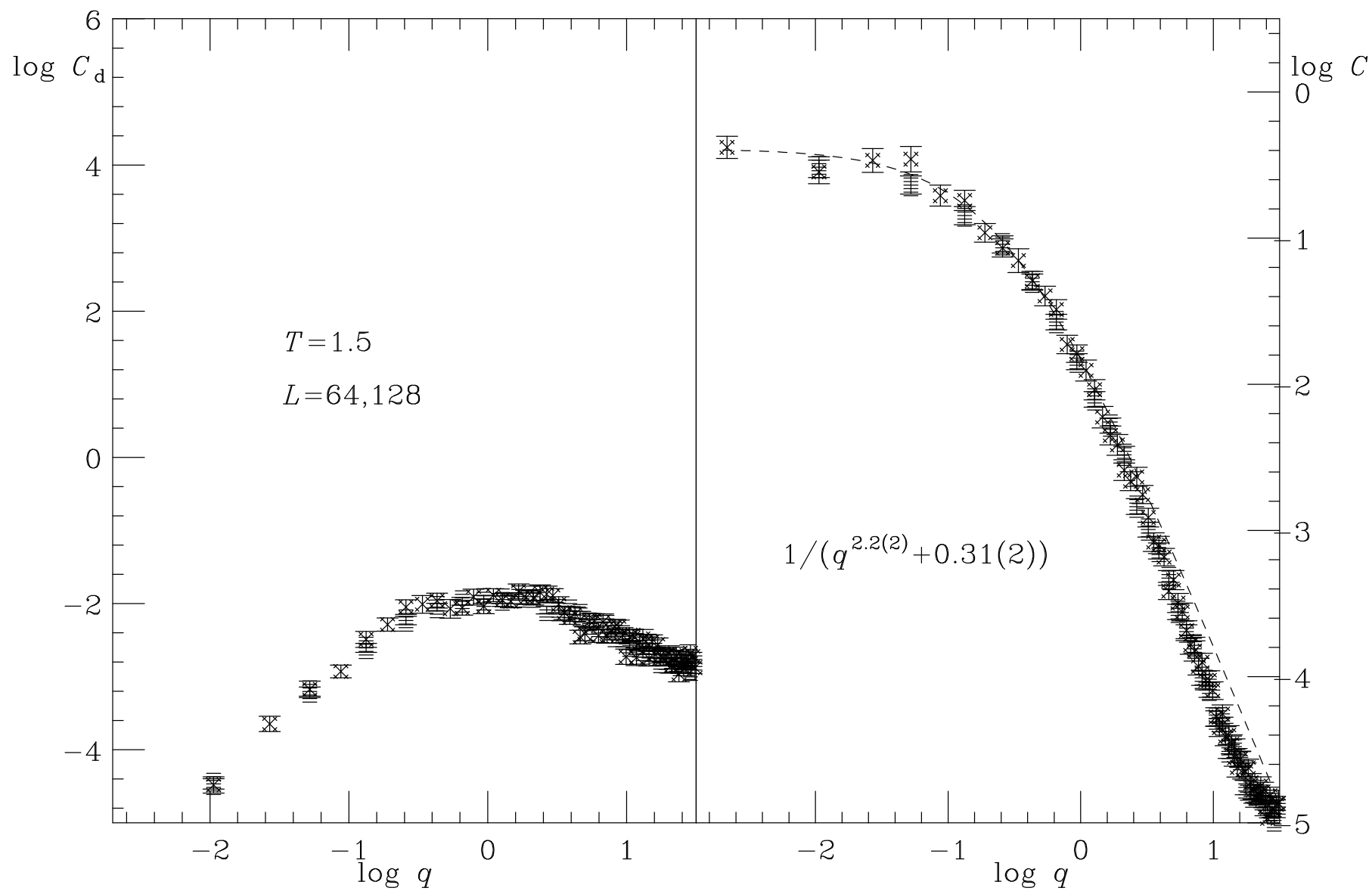


Figure 7: Funciones de correlación a $T = 1.5$

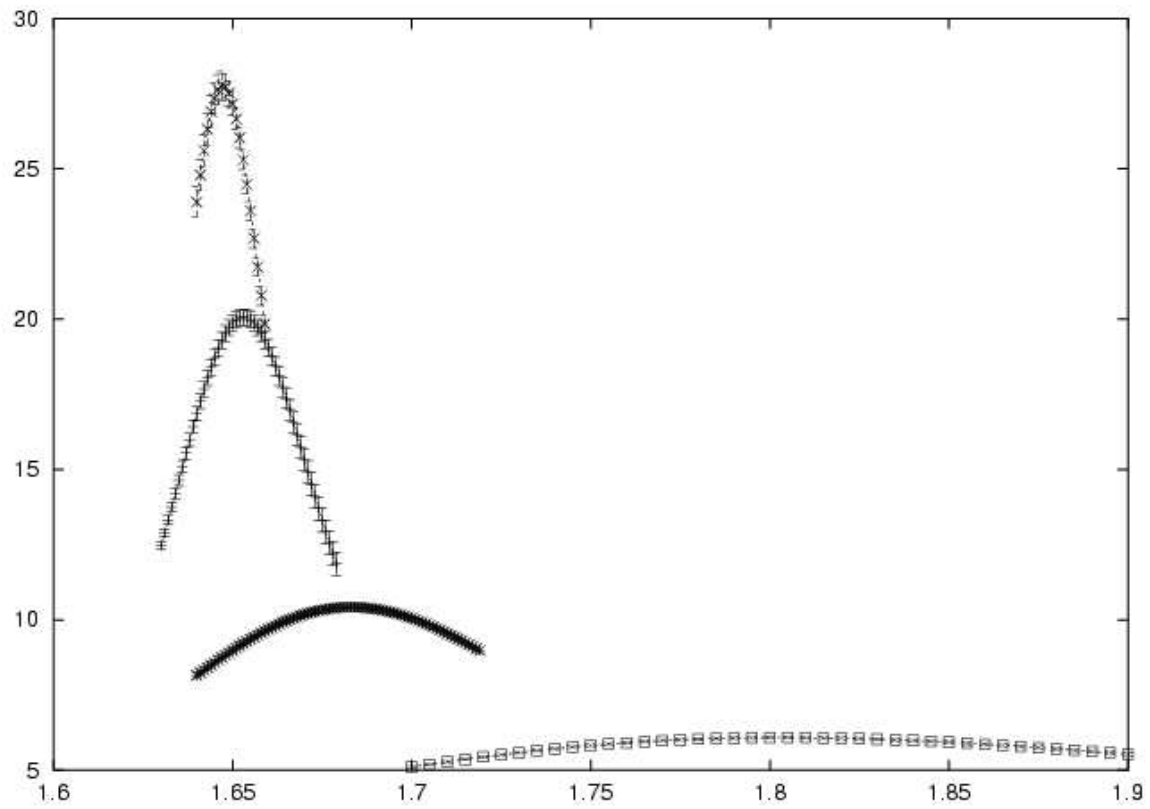


Figure 8: Calor específico como función de T para diferentes tamaños de retículos.

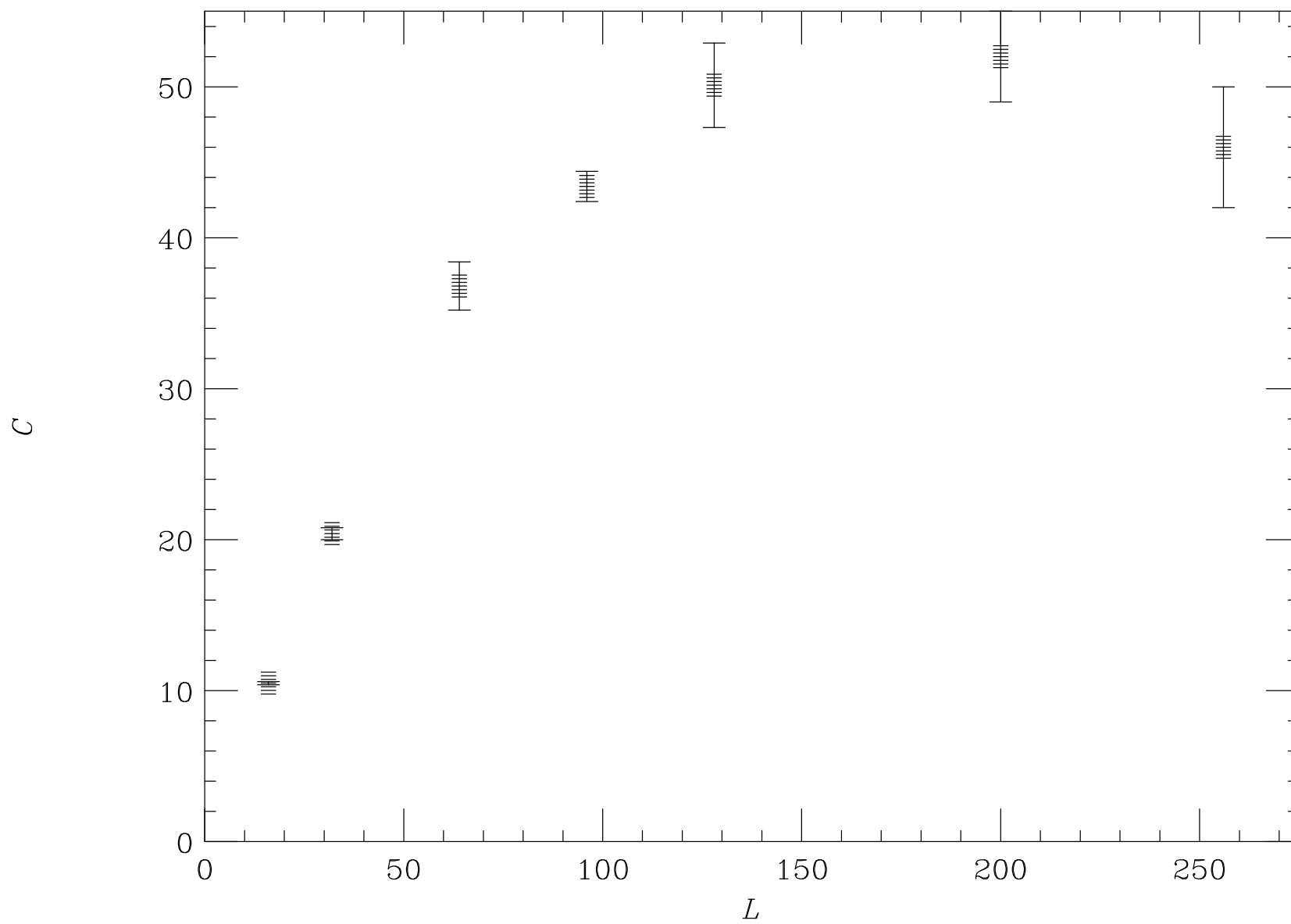


Figure 9: Máximo del calor específico como función de L .

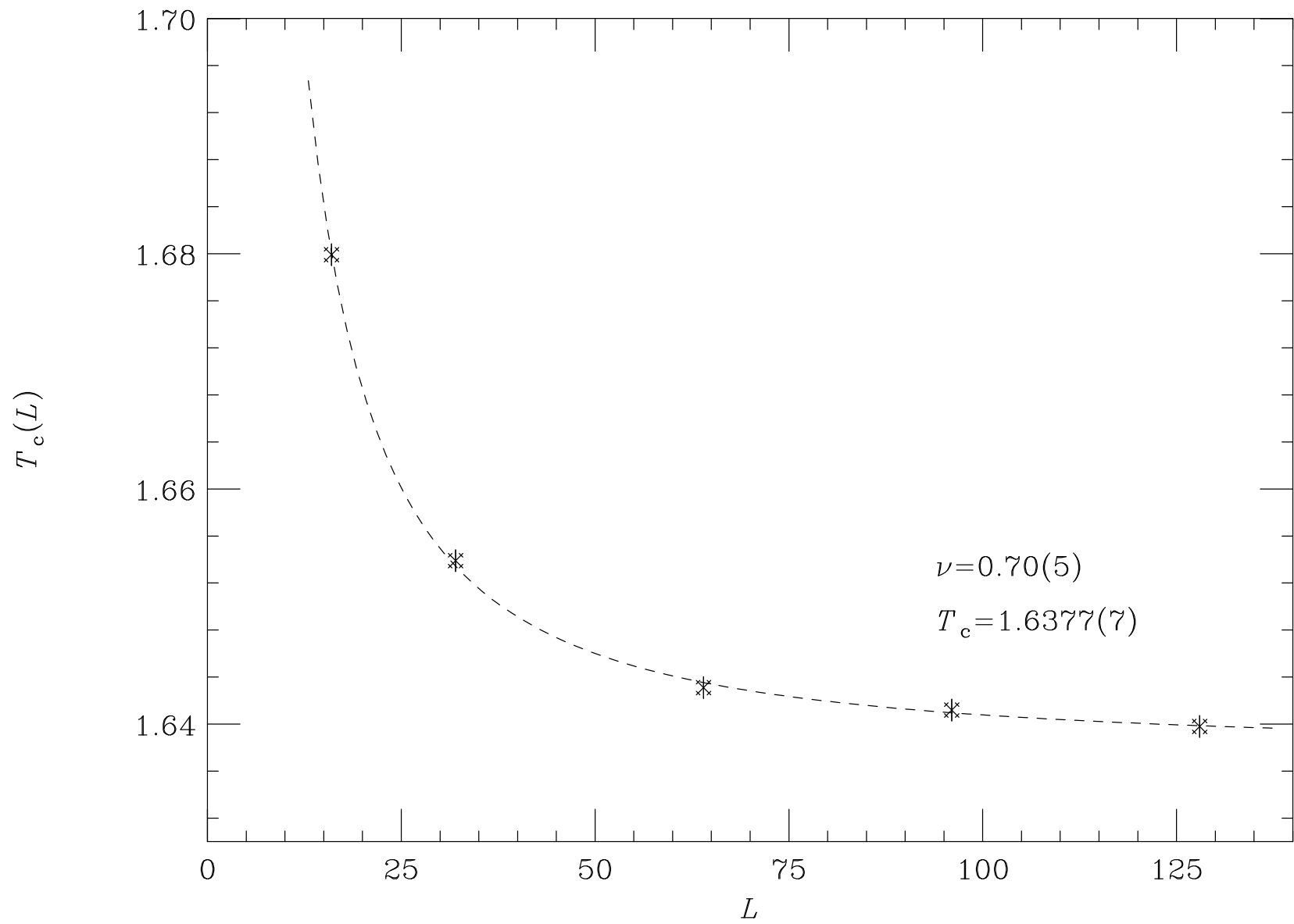


Figure 10: $T_c(L)$ en función de L .

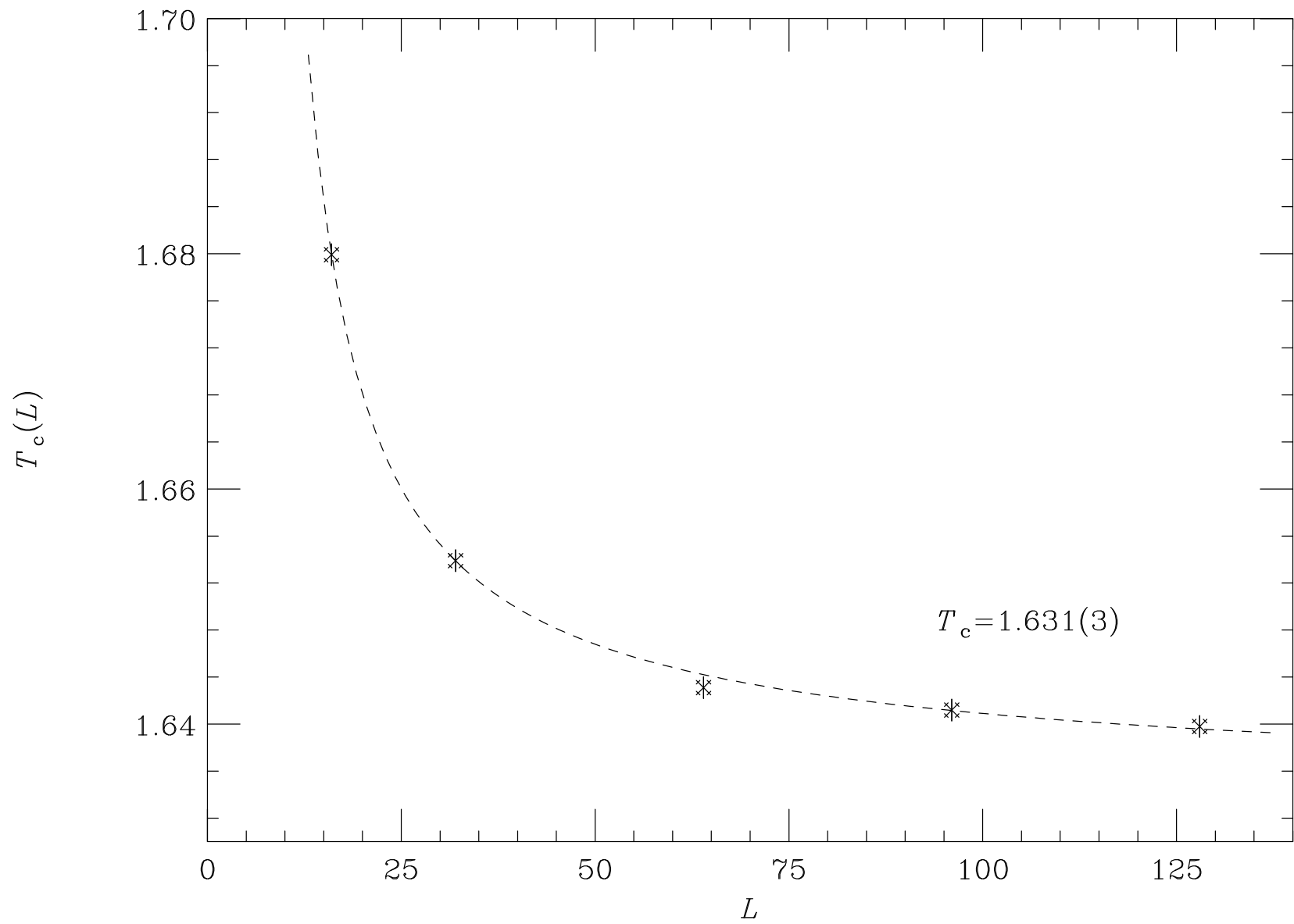


Figure 11: $T_c(L)$ en función de L . Escenario KT.