



UNIVERSIDAD DE GRANADA

DEPARTAMENTO DE ÓPTICA

Programa Oficial de Doctorado en Física y Matemáticas

TESIS DOCTORAL

**DEPOSICIÓN DE PARTÍCULAS SOBRE
SUPERFICIE PLANA Y CAVIDAD
RECTANGULAR MEDIANTE
SIMULACIÓN MONTE-CARLO.
APLICACIONES ÓPTICAS.**

Tesis doctoral realizada por:

José Luis Galindo Ángel

Director:

Dr. Rafael Huertas Roa

Granada, diciembre 2013

Editor: Editorial de la Universidad de Granada
Autor: José Luis Galindo Ángel
D.L.: GR 1020-2014
ISBN: 978-84-9028-988-4

UNIVERSIDAD DE GRANADA
FACULTAD DE CIENCIAS

El director Dr. Rafael Huertas Roa autoriza la presentación de la tesis doctoral titulada: *Deposición de partículas sobre superficie plana y cavidad rectangular mediante simulación Monte-Carlo. Aplicaciones ópticas.*, presentada por D. José Luis Galindo Ángel.

Fdo.: Dr. D. Rafael Huertas Roa

Profesor Titular de Universidad

Fdo.: D. José Luis Galindo Ángel

Licenciado en Ciencias Físicas

Granada, diciembre 2013

*A MIS PADRES,
POR TODO LO QUE ME HAN DADO
Y QUE NUNCA PODRÉ DEVOLVER.*

Este trabajo está dedicado a mis Padres a los cuales debo tanto, gracias por haberlo dado todo por mí, por todos los malos momentos que habéis sufrido conmigo, por darme de forma incondicional vuestra vida, nunca podré devolveros todo el esfuerzo y entrega que me habéis dado.

A mis hermanos, que son mis iguales. A mi hermana Inmaculada por demostrarme que se puede luchar duro día a día, por su entrega y su fortaleza. A mis dos hermanos Jorge y Javi, porque son extensiones mías. Es un lujo poder compartir todos esos momentos de silencio, en soledad en plena naturaleza con vosotros, espero poder seguir cabalgando con vosotros muchos años (F.V.L.).

A mi cuñado Antonio por ayudarme pacientemente con todas mis lagunas informáticas y a mis dos sobrinos Inma y Antonio por alegrarme todos los días de mi vida.

También va dedicada a mi tío Juan por ser la buena persona que es.

Quiero agradecer muy especialmente a mi director de Tesis D. Rafael Huertas Roa por confiar en mi trabajo, ayudarme con sus conocimientos, animarme y darme la oportunidad de poder realizar este objetivo que siempre he perseguido, además de mi director es un muy buen amigo.

A toda la gente que he conocido en Elche y que me hizo tan feliz la estancia en esa ciudad. En particular a Carmen, con la que he compartido los mejores años de mi vida, la que ha aguantado y me ha apoyado como una amiga (a veces incluso madre) cuando estaba lejos de mi casa.

A Cristina por ayudarme en la búsqueda de director y por ser tan buena amiga y gran profesional.

A Susana por aguantar con paciencia mi carácter, ayudarme siempre en aquello que he necesitado y estar siempre ahí.

A Myriam por ayudarme en la burocracia y en el papeleo infinito de la Tesis.

A todos mis compañeros del C.P. Candalix, en especial a Julián, por ayudarme en mi primer año como profesor.

A todos los compañeros del IES N° 10 (Joanot Martorell), en particular a Nuria, Juani, Concha, Ana, Elia, José María, Paco Román, Fernando, Asun y todos los que me

hicieron que mi estancia en tierras Alicantinas fuera un regalo.

A mi karateca favorita Alicia y a Chimi.

A mi profesora de flauta Ángela, por toda la paciencia que ha tenido y tiene conmigo.

A mis compañeros del IES Blas Infante, por hacerme el día a día más alegre y llevadero.

Esta tesis también va dedicada a los que ya nos dejaron, a mis abuelos Federico, Ascensión y Plácido, a mi tío Fede, por dedicarme tantas horas a enseñarme a jugar al tenis, a Pablo (hay cosas incomprensibles en la vida), y por último, pero no menos importante al Prof. Dr. Juan Antonio Morente Chiquero por ayudarme y aconsejarme acerca del camino que debía de coger en mi trabajo de investigación cuando estuve perdido.

Por último, quiero dedicársela a todos los que me han hecho el camino más difícil sin justificación alguna, porque en el fondo me habéis hecho más fuerte y libre.

Gracias a todos.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS	1
CAPÍTULO 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. Modelos de Deposición.	5
2.1.1. Deposición sobre superficies de geometría plana.	6
2.1.2. Deposición sobre superficies de geometrías diversas.	14
2.2. Aplicaciones Ópticas.	16
2.2.1. Procesos de preparación de capas delgadas.	17
2.2.2. Propiedades Ópticas de las capas delgadas de diversos materiales.	20
2.2.3. Dispositivos ópticos.	23
2.3. Bibliografía.	28
CAPÍTULO 3. MARCO TEÓRICO	37
3.1. Introducción.	37
3.2. Descripción del sistema: ecuación de transporte.	40
3.3. Caracterización de los depósitos: Conceptos de Escala y Conceptos Fractales.	42
3.4. Descripción del sistema atendiendo a su pertenencia a una Clase de Universalidad.	48
3.5. Bibliografía.	66
CAPÍTULO 4. MÉTODO	71
4.1. Simulaciones de Monte-Carlo.	71
4.2. Estructura del Modelo.	73
4.3. Dinámica de las partículas.	75
4.4. Modelos desarrollados.	77
4.5. Dimensión fractal.	79
4.6. Perfiles de densidad.	80
4.7. Perímetros y energía de enlace.	82
4.8. Distribución de probabilidad de crecimiento.	85
4.9. Bibliografía.	86
CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	91
5.1. Deposición sobre superficie plana.	91
5.1.1. Morfologías.	91
5.1.2. Altura media.	103
5.1.3. Porosidad.	114
5.1.4. Rugosidad.	116
5.1.5. Momentos de Orden 3.	131

5.1.6. Momentos de Orden 4.	132
5.1.7. Dimensión fractal.	135
5.1.8. Perfiles de Densidad.	137
5.1.9. Perímetros y energía de enlace.	149
5.1.10. Recubrimientos.	158
5.2. Deposición sobre superficie con relieve cuadrado.	162
5.2.1. Distribución de probabilidad de crecimiento.	162
5.2.2. Morfologías sobre superficie con relieve cuadrado.	167
5.2.3. Altura media.	171
5.2.4. Porosidad.	176
5.2.5. Rugosidad.	177
5.3. Bibliografía.	182
<i>CAPÍTULO 6. APLICACIONES ÓPTICAS</i>	187
6.1. Modelos teóricos.	191
6.2. Técnicas de preparación de capas.	196
6.2.1. Técnicas de fase de vapor.	198
6.2.2. Técnicas de solución.	214
6.2.3. Técnicas de tratamiento superficial.	224
6.3. Aplicaciones ópticas específicas de los modelos sobre superficie plana.	228
6.3.1. Diseño de capas en sistemas ópticos.	232
6.3.2. Recubrimientos Antirreflectantes.	242
6.4. Aplicaciones ópticas específicas de los modelos sobre superficie con cavidad rectangular.	245
6.4.1. Pérdida de la morfología inicial.	247
6.4.2. Guías dieléctricas.	249
6.5. Bibliografía.	254
<i>CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES</i>	259
<i>CAPÍTULO 8. TRABAJO FUTURO</i>	263
<i>CAPÍTULO 9. ANEXOS</i>	267
Anexo 1. Programas: diagramas de flujo	267
Anexo 2. Punto de partida de las partículas	273
Anexo 3. Generador de números aleatorios	277
Anexo 4. Dependencia de la rugosidad (ω) con el tamaño del sistema (L)	279

CAPÍTULO 1. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

CAPÍTULO 1. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

Desde mediados del siglo XX los procesos de deposición de partículas sobre un sustrato han captado la atención de la comunidad científica debido al amplio campo de aplicación tecnológica que estos sistemas tienen. Actualmente está entre los campos de investigación más activos en física.

Son importantes los esfuerzos humanos y económicos que se están haciendo con el fin de poder comprender mejor la física de estos procesos, y así poder controlar mejor, entre otros, las técnicas industriales de creación de recubrimientos sobre un sustrato, particularmente las técnicas de deposición física y química de vapor, (CVD y PVD respectivamente), los procesos de evaporación, el sputtering por haces de iones (IBS), técnicas de deposición electroquímica, etc.

El número de aplicaciones tecnológicas que este tipo de dispositivos tienen en la vida cotidiana es enorme abarcando desde la creación de circuitos integrados (ICs), recubrimientos térmicos y ópticos, sensores biomédicos, guías de onda ópticas,

aplicaciones tribológicas, suspensiones coloidales, etc.

Como en la mayoría de los sistemas físicos los mecanismos que describen estos sistemas no son triviales, de tal manera que para entender la física que encierran deba de hacerse uso tanto del método experimental como del teórico. El empleo del método experimental es el más directo, pero presenta como principal inconveniente la cantidad de recursos económicos y materiales necesarios. Es por ello que, paralelamente a éste, y con el fin de aproximarnos a la caracterización de dichos sistemas reales por otros mecanismos, se empleen la descripción teórica, la cual presenta como principal ventaja la reducción drástica en los costes económicos, aunque ofrece como principal inconveniente la imposibilidad de tener en cuenta todas las variables físicas que intervienen en los procesos.

Dentro de la caracterización teórica de estos procesos físicos, existen dos maneras de abordarlos. Por una parte, mediante el empleo de ecuaciones diferenciales estocásticas las cuales tienen en cuenta parte de los mecanismos físicos que intervienen en el sistema. Los principales inconvenientes de este método tienen su origen en la imposibilidad de incluir en la ecuación diferencial todos los mecanismos físicos que afectan al proceso, y a la dificultad matemática de resolver analíticamente la ecuación diferencial estocástica planteada, la cual no admite en la mayoría de los casos solución analítica debido a su no linealidad o su complejidad, es por ello que, para su solución se recurre de forma generalizada a métodos aproximativos como son la teoría de perturbaciones, métodos numéricos, renormalización de grupos, etc.

Por otra parte, dentro del marco de la descripción teórica existe otra alternativa consistente en la simulación del sistema físico mediante simulaciones por ordenador, usualmente utilizando el algoritmo de Monte-Carlo. El principal inconveniente de esta forma de abordar el problema se encuentra en la limitación de la capacidad de cálculo de la máquina empleada. En el trabajo de investigación que aquí se presenta se hará uso de este último método.

En general, el estudio de los modelos de deposición de partículas mediante simulaciones de Monte-Carlo, incluye la descripción de la dinámica de movimiento de dichas partículas mediante el empleo de un número adimensional denominado número de Peclet (Pe), así como la dinámica de adhesión entre las partículas. Existe una gran bibliografía en torno al desarrollo de distintos modelos Monte-Carlo que hacen uso de distintas reglas de movimiento y adhesión de las partículas, pero ninguno es capaz de

explicar en su totalidad el proceso de deposición real, debido a que el número de variables que afectan al sistema es tan elevado que hace imposible tenerlas todas en cuenta. Por ello, el desarrollo de un nuevo modelo de deposición queda totalmente justificado en la medida de que no existe a día de hoy ningún modelo teórico que sea capaz de describir totalmente la realidad física de estos sistemas. Por lo que es necesario desarrollar nuevos modelos que permitan explicar nuevas peculiaridades de éstos.

En este trabajo de investigación se plantean los siguientes objetivos:

- 1- Desarrollar un modelo teórico al cual se denominará PARM (Potential Adherence Rule Model) en el que los procesos de adhesión entre partículas tengan incluido un potencial asimétrico de adherencia que dependa de la dinámica de movimiento de las partículas.
- 2- Paralelamente al desarrollo de este modelo, se ampliará otro modelo ya estudiado en parte por otros autores, el cual será denominado SARM (Standard Adherence Rule Model) carente de potencial de adhesión entre partículas y que no ha sido estudiado a día de hoy en todo el rango de número de Peclet (P_e).
- 3- La comparación entre SARM y PARM en un intervalo temporal tal que los sistemas lleguen a un valor de saturación en la rugosidad (régimen estacionario). Por otro lado, ambos modelos serán estudiados en todo el rango de número de Peclet, desde el caso difusivo total $P_e=0$ hasta el más balístico, $P_e=+\infty$.
- 4- En ambos casos los parámetros físicos que serán estudiados y caracterizados serán las morfologías de los depósitos, siendo clasificadas según su estructura, la altura media de crecimiento de éstos, la porosidad, la rugosidad de la interfase, los momentos de orden tres y cuatro, la dimensión fractal, los perfiles de densidad, las energía de enlace y perímetro total, así como el grado de recubrimiento inicial del depósito.
- 5- El estudio de éstos dos modelos será llevado a cabo sobre dos geometrías distintas, una sobre superficie plana, que aunque representa el caso más sencillo, es empleada en multitud de dispositivos tecnológicos como son el recubrimiento térmico u óptico de paneles de vidrio, capas magnéticas de discos duros, recubrimientos decorativos, metalizaciones de superficies planas, etc., y otra sobre una superficie con una cavidad rectangular. El estudio de este último tipo de geometría se debe en parte a que ésta es la geometría más empleada en dispositivos de circuitería integrada (procesos litográficos mediante haz láser), y

dispositivos ópticos como son las guías de onda y redes de difracción.

- 6- Una vez estudiados y comparados ambos modelos, serán analizadas las distintas aplicaciones y utilidades que éstos tienen en el campo de la óptica. Así, primeramente se hará un repaso general de los distintos procesos industriales de deposición existentes, analizando las implicaciones prácticas que los modelos desarrollados tienen a la hora de predecir el comportamiento en el crecimiento de la capa depositada.
- 7- Posteriormente, serán estudiados casos concretos de dispositivos ópticos que necesiten del crecimiento de capas delgadas sobre sustratos con geometría plana, en particular serán analizados el diseño de capas lambda cuartos, haciéndose especial hincapié en los recubrimientos antirreflectantes.
- 8- Por último, se analizará las posibles aplicaciones de los modelos SARM y PARM cuando la deposición se realice sobre una superficie con cavidad rectangular, relacionando este proceso con la creación de dispositivos ópticos sobre materiales dieléctricos (óptica integrada) como son las guías de onda, y el empleo de estos modelos en el cálculo de los tiempos de exposición necesarios en un proceso industrial con el fin de disminuir los posibles defectos no deseables sobre estas superficies.

CAPÍTULO 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

CAPÍTULO 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1. Modelos de Deposición.

Existen una gran cantidad de procesos, tanto naturales como industriales, que están relacionados con los fenómenos de crecimiento de depósitos sobre superficies de geometrías diversas. Además, actualmente este tipo de sistemas tienen un gran rango de aplicabilidad práctica, con lo cual es un campo muy activo de investigación.

Desde mediados del siglo XX, los procesos de crecimiento de depósitos sobre superficies han tenido un gran número de aplicaciones tecnológicas, como por ejemplo, el desarrollo de circuitos integrados, de revestimientos ópticos y térmicos, de sensores biomédicos, de guías de ondas, en aplicaciones tribológicas, en suspensiones coloidales, en el desarrollo de dispositivos magnéticos (discos duros y etiquetas magnéticas), en recubrimientos protectores y decorativos, en biomateriales e implantes, en productos de alimentación tales como los recubrimientos utilizados en el empaquetamiento de

alimentos y líquidos (para evitar la difusión de la humedad y luz), en recubrimientos de herramientas de corte (brocas, fresadoras, etc.) en útiles de moldeado y conformación de piezas y acuñación de monedas, en dispositivos electro-ópticos, etc. Paralelamente al estudio de estos sistemas se han ido desarrollando y optimizando nuevas técnicas industriales de creación de depósitos de partículas mediante diferentes métodos, entre los que cabe destacar la electrodeposición, la deposición química de vapor (CVD), la deposición física de vapor (PVD), el Ion Beam Sputtering (IBS), los procesos de evaporación, procesos Sol-Gel, las técnicas CVD de baja presión (LPCVD), las técnicas CVD asistidas por plasma (PECVD), la deposición por láser pulsado, las técnicas de utilización de haces moleculares, las técnicas electroquímicas, etc.

El estudio y comprensión del comportamiento del crecimiento de capas de partículas sobre sustratos no es trivial, sino que está influenciado por un gran número de parámetros, siendo imposible tener en cuenta todos ellos para su estudio. Aun así, se han y se siguen realizando grandes esfuerzos con el fin de encontrar las leyes básicas que describan la dinámica del crecimiento de los depósitos. En general, los modelos de deposición de partículas incluyen el estudio del movimiento y deposición final de éstas sobre una superficie con diversas geometrías.

Existen tres posibles métodos para abordar su estudio: el primero se basa en la resolución analítica de las ecuaciones diferenciales estocásticas que describen el sistema; el segundo consiste en el estudio de dicho sistema de forma experimental; y el tercero en el análisis de la evolución de este mediante el empleo de simulaciones por ordenador (modelos Monte-Carlo).

2.1.1. Deposición sobre superficies de geometría plana.

A) Trabajos relacionados con la resolución analítica mediante ecuaciones diferenciales estocásticas.

Por una parte, se aborda el problema mediante una descripción teórica a través de ecuaciones diferenciales estocásticas de la altura de crecimiento $h(x,t)$, en las cuales dicha altura caracteriza la evolución temporal de la interfase, informando de las propiedades microscópicas y macroscópicas del sistema (rugosidad, porosidad, perfiles de densidad...). Existen una gran cantidad de trabajos relacionados con la resolución de

ecuaciones estocásticas asociadas a sistemas con distintas propiedades que estudian ciertos aspectos de los depósitos.

Históricamente la primera ecuación estocástica de la cual se obtuvo solución exacta es aquella que describe el caso más simple de crecimiento de una interfase. En ella la evolución de la altura en el tiempo depende de la contribución de un término de tensión superficial más uno que incluye el ruido en el crecimiento. Esta ecuación, que es la más sencilla, es una ecuación diferencial lineal, siendo propuesta y solucionada por Edward y Wilkinson (Edward et al., 1982). En este trabajo los autores obtenían la solución exacta a la ecuación planteada para la interfase. A día de hoy es una de las pocas ecuaciones de la cual se puede conocer su solución exacta.

Por esas fechas, la clasificación de los sistemas de deposición consistía en una amalgama de sistemas distintos inconexos, no existiendo ninguna manera plausible de poder clasificarlos. Así, lo que se encuentra en la bibliografía son trabajos de sistemas independientes de crecimiento que no podían ser agrupados.

No es hasta el 1984 cuando Family y Vicsek, en su trabajo (Family et al., 1984) proponen una forma de clasificar los sistemas de deposición mediante el estudio de la evolución de la rugosidad de su interfase. Se demuestra que la rugosidad de cualquier sistema evoluciona temporalmente siguiendo un escalado de tipo potencial, presentando la rugosidad dos comportamientos distintos en el tiempo. Por una parte, un comportamiento potencial en los instantes iniciales con un exponente de crecimiento denominado *exponente de crecimiento* (β); por otra, un comportamiento estacionario, al cual denominaron *saturación*, en el que la rugosidad del sistema alcanza un máximo y lo mantiene en el tiempo. Dicho valor máximo dependerá de la anchura del sistema estudiado (L) y de su *exponente de rugosidad* (α), estando asociado éste con el alcance de las máximas correlaciones entre partículas, esto es, la longitud de correlación entre estas toma un valor igual a la anchura del tamaño del sistema (L), con lo cual la deposición de una partícula se ve afectada por todas las que componen el depósito. Ambas regiones intersectan en un punto denominado *tiempo de saturación*, cuyo valor depende del tamaño del sistema (L) y del *exponente dinámico* (z). Este trabajo es importante porque el estudio de los exponentes de crecimiento (β) de la rugosidad permitirá en un futuro poder clasificar los sistemas mediante las llamadas *Clases de Universalidad*. Estas Clases agrupan sistemas de diferente naturaleza que tienen el mismo comportamiento en su rugosidad. Así, por ejemplo, todos aquellos sistemas que

tengan un $\beta=1/4$ se considerarán dentro de la *Clase de Universalidad* de *Edward-Wilkinson*. El trabajo de Family va a sentar las bases necesarias para poder hacer la primera clasificación de los sistemas de deposición.

Posteriormente, se ha comprobado que el comportamiento de la rugosidad no es tan simple como sugería Family et al. (Family et al., 1984), sino que la evolución temporal de la rugosidad tiene etapas diferentes a las propuestas. Buldyrev (Buldyrev et al., 1992), observó que antes de que el sistema entre en la zona del *exponente de crecimiento* (región sugerida por Family), el sistema presenta un aumento anormal en el ritmo de crecimiento de la rugosidad (región de *escalado anómalo*), siendo el exponente de crecimiento de esta región en algunos casos mayor que el valor 1, lo cual sugiere un crecimiento denominado *Superrugosidad*, estado que es aceptable físicamente. Este comportamiento, a día de hoy, no es explicable teóricamente completamente, ni se sabe identificar con ningún mecanismo físico, pero se ha observado en la mayoría de los sistemas. En particular, ha sido estudiado y observado por el Grupo de Investigación de Sistemas Complejos (GISC) compuesto por miembros de la Universidad Complutense de Madrid (UCM), Universidad Carlos III de Madrid (UC3M), Universidad Pontificia Comillas (UPCO) y Universidad Politécnica de Madrid (UPM), específicamente en la Memoria de Tesis Doctoral de Mario Castro Ponce (Castro, 2001), siendo anteriormente publicado en (Castro et al., 1998). En este trabajo, los autores muestran este comportamiento en un sistema de haces moleculares (MBE), aunque son incapaces de explicar los mecanismos que manifiestan dicha evolución. En otros trabajos más recientes, como el de Ares (Ares et al., 2003), los autores detectan ese mismo comportamiento en un modelo de Sin-Gordon con desorden.

En Física un trabajo teórico aumenta su importancia cuando sea aplicable a sistemas reales. Así, el trabajo de Edward y Wilkinson, aunque importante por establecer las directrices generales a seguir en el estudio de sistemas de deposición de partículas, no tiene un gran rango de aplicabilidad ya que describe sistemas lineales, y como sabemos, en sistemas reales de este tipo la linealidad es prácticamente inexistente. Por tanto, los sistemas teóricos de este tipo son una idealización en muchos casos carentes de utilidad. Por ello, el siguiente paso lógico en la descripción de sistemas reales mediante sistemas teóricos, fue el aumento de la complejidad de la ecuación de crecimiento de la interfase $h(x,t)$. Para ello se añadió a los términos de la ecuación de Edward y Wilkinson un término no lineal asociado al crecimiento lateral de los

depósitos. Esta ecuación fue propuesta por Kardar, Parisi y Zhang (Kardar et al., 1986). En este trabajo los autores proponen un modelo Eden de crecimiento. En él los autores sitúan en el centro de una red bidimensional (1+1) una partícula inicial fija. Posteriormente una serie de partículas, que aparecerán por la periferia del sistema, irán describiendo trayectorias bajo ciertas condiciones de movimiento, de tal manera que con el paso del tiempo se irán adhesionando a la primera para formar un cluster. Los autores estudian teóricamente la evolución de dicho sistema, demostrando que en el caso bidimensional (1+1) es posible la obtención de una solución exacta para el sistema, mientras que el intento de solución de dicha ecuación en dimensiones mayores no es posible. Los autores mostraron que los sistemas que cumplen su ecuación diferencial tienen un *exponente de crecimiento* $\beta=1/3$, de tal manera que a todos los sistemas con ese valor de exponente se les considerará pertenecientes a la *Clase de Universalidad KPZ* (Kardar-Parisi-Zhang).

A día de hoy son incontables la gran cantidad de trabajos realizados que intentan solucionar de forma exacta la ecuación KPZ. Así, son importantes entre otros los trabajos de Prähofer (Prähofer et al., 2000) y Kriecherbauer (Kriecherbauer et al., 2010), en el que los autores estudian la ecuación KPZ mediante el empleo de matrices aleatorias, el de Corwin (Corwin, 2011), donde el autor hace un estudio pormenorizado de sistemas de polímeros descritos mediante la *Clase de Universalidad KPZ*, el de Borodin (Borodin et al., 2009), donde los autores estudian las fluctuaciones y covarianzas de sistemas anisótropos de crecimiento KPZ en 2+1 dimensiones, o por ejemplo los trabajos de Castro (Castro et al., 2007), donde los autores construyen una ecuación diferencial estocástica general basada en funciones de Lyapunov mediante el empleo de argumentos geométricos y leyes de simetría y conservación. La ecuación obtenida puede ser empleada tanto para sistemas conservados como para no conservados, esto es, sistemas en los que el número de partículas en el tiempo se mantiene constante o no respectivamente, derivándose de la ecuación que construyen la ecuación KPZ como un caso particular. Los autores además comparan sus resultados teóricos con los obtenidos mediante un sistema experimental de erosión por plasma de iones, demostrando que ambos métodos están en consonancia.

El estudio de la *Clase de Universalidad KPZ* es de gran importancia puesto que muchos sistemas reales tienen un comportamiento descrito por dicha *Clase*. Así, entre

otros, podemos destacar el comportamiento en el crecimiento de una colonia bacteriana, este sistema está descrito en el trabajo de Wakita (Wakita et al., 1997), en el cual se demuestra que el comportamiento en el crecimiento de la interfase de la colonia bacteriana sigue una *Clase de Universalidad KPZ*. De ese mismo año data otro trabajo experimental de Maunuksela (Maunuksela et al., 1997) en el que se demuestra que un papel en combustión lenta, el frente de la interfase de quemado presenta también un comportamiento *KPZ*. Trabajos más recientes demuestran la existencia de comportamientos *KPZ* en sistemas más complejos, así tenemos, entre otros, los trabajos de Takeuchi (Takeuchi et al., 2010) y (Takeuchi et al., 2011) en el que los autores demuestran la aparición de comportamientos *KPZ* en procesos de electroconvección en cristales líquidos sobre geometría radial y plana respectivamente; o Yunker (Yunker et al., 2013), en el que los autores estudian el efecto que tiene la esfericidad de las partículas en una suspensión coloidal cuando gotas de dicha suspensión se evaporan, demostrando que cuando las partículas son totalmente esféricas los depósitos formados pertenecen a la *Clase de Universalidad RD (Random Deposition)*, mientras que cuando las partículas son ligeramente asimétricas los depósitos formados pertenecen a la *Clase de Universalidad KPZ*.

Con el fin de poder describir mejor la realidad física, a la ecuación *KPZ* se le pueden añadir nuevos términos que detallen otros mecanismos físicos no contemplados. Se pueden añadir términos asociados a ruido térmico, a procesos de desorción, esto es, procesos en los que las partículas después de adheridas al sustrato lo vuelven a abandonar definitivamente por razones energéticas, procesos de activación térmica, potenciales químicos y un largo etcétera (Barabási et al., 2002.). El problema es que el aumento de la complejidad de la ecuación diferencial de la interfase provoca que no se puedan obtener soluciones exactas.

En resumen, los mecanismos físicos que intervienen en cualquier proceso de deposición de partículas sobre una superficie son tan elevados y complejos que resulta imposible considerarlos todos en una ecuación diferencial estocástica, por ello algunos autores (Muñoz-García et al., 2008) piensan que esta forma de abordar la solución al problema es sesgada y parcial.

B) Trabajos relacionados con el estudio de sistemas de forma experimental.

Como hemos visto anteriormente, el empleo de ecuaciones diferenciales estocásticas, es un método complejo y no carente de limitaciones en cuanto a la descripción del sistema. Este método nos permite conocer, entre otras cosas, la evolución de la altura media del sistema en función del tiempo en una posición determinada $h(x,t)$, proporcionando la posibilidad de conocer la *Clase de Universalidad* a la cual pertenece el sistema de estudio mediante el conocimiento del *exponente de crecimiento*. Las deficiencias de la descripción del sistema mediante ecuaciones diferenciales estocásticas es clara ya que el conocimiento de las soluciones exactas a dicha ecuación es en la mayoría de los casos imposible, además de la falta de conocimiento de aspectos más específicos del sistema como pueden ser su morfología, sus perfiles de densidad, su dimensión fractal, etc.

Además de los artículos teóricos anteriormente citados, los cuales han marcado las directrices generales de investigación en este campo, existen otra serie de artículos experimentales que han estudiado aspectos más específicos de estos sistemas. Así, entre estos aspectos, cabe destacar las distintas morfologías obtenidas de los depósitos cuando se modifica la dinámica de las partículas. Específicamente, es destacable el trabajo de Lopez-Tomas (Lopez-Tomas et al., 1995), el cual ha marcado la dirección a seguir a la hora de clasificar los distintos depósitos obtenidos en un sistema cuando se altera la dinámica particular. En este trabajo, eminentemente práctico, se construye una celda bidimensional de electrodeposición y mediante la variación del campo eléctrico entre los bornes se obtienen las distintas morfologías de los depósitos. Los autores construyen un diagrama de morfologías en el que plasman y describen depósitos de tipo abierto, compacto, dendrítico, homogéneo, mezcla y de tipo mezcla de fibras. Podemos considerar este trabajo como uno de los más completos al respecto, y que ha sentado precedente, ya que es pionero en clasificar los depósitos según su estructura. Existen otros trabajos, anteriores y posteriores, como el de Jensen (Jensen et al., 1994), en el que los autores desarrollan un modelo de deposición con difusión, observando que el sistema presenta cambios de fase en función del tamaño del sistema. En particular detectan tres regímenes: el primero característico de un sistema de difusión de partículas, en el que se crea un único cluster de grandes dimensiones, y que aglutina todas las partículas; el segundo caracterizado por ser un régimen de difusión de cluster, en el que no aparece ya uno, sino que se crean multitud de clusters pequeños e independientes; y el tercer régimen, descrito por un sistema de percolación, en el que la

distribución de las partículas es homogénea y están todas conectadas entre sí. En el trabajo de Huang (Huang et al., 1996) los autores desarrollan un modelo Monte-Carlo de deposición electroquímica en celdas rectangulares con dinámicas de convección y migración. Así consiguen hacer una clasificación morfológica de los depósitos en función del movimiento de las partículas. Estos autores no emplean de forma específica el número de Peclet para la dinámica particular de movimiento, sino que lo hacen mediante el empleo de unas probabilidades de salto de las partículas en las dos direcciones espaciales. Obtienen unas morfologías clasificables en dendríticas, DLA, morfologías de agujas, de árboles y mezcla de estas dos últimas.

C) Trabajos relacionados con la resolución mediante simulaciones por ordenador (Monte-Carlo).

Por último, existe otro modo de abordar el problema, que consiste en la utilización de técnicas computacionales, mediante las cuales simulamos el crecimiento de los sistemas. La ventaja primordial de este método es que aglutina de alguna manera a los dos anteriores (ecuaciones diferenciales estocásticas y métodos experimentales de laboratorio), ya que con él se puede describir todos los parámetros que en los otros dos métodos no conseguían. El principal inconveniente de esta técnica es la limitación de cálculo que tenga la máquina empleada para la simulación, la cual restringe la cantidad de partículas depositadas y los límites reales del sistema.

Al igual que sucede en las secciones anteriores, la cantidad de trabajos realizados sobre el tema es ingente, por ello, haremos únicamente mención a los más importantes.

El primer trabajo significativo en este campo data del año 1989, coincidiendo con los albores de la informática, desarrollado por Tassopoulos (Tassopoulos et al., 1989). Este trabajo, de alguna forma, traza las directrices generales a seguir en los siguientes estudios. Los autores caracterizan por primera vez la dinámica particular mediante un número adimensional denominado número de Peclet, relacionando de forma generalizada las variables microscópicas de comportamiento particular con las macroscópicas de los depósitos, tanto en dos como en tres dimensiones. Los autores estudian entre otros el escalado de Family y Vicsek (Family et al., 1984), así como la evolución de la altura y la porosidad del sistema. Con este trabajo los autores abren una etapa nueva a la hora de enfrentarse al problema de describir la evolución de los sistemas de deposición de partículas. A partir de ese momento, demostrada la bonanza

del empleo del ordenador como herramienta en la simulación de sistemas, son muchos los trabajos que se han realizado en esta línea. Especial mención tienen los trabajos de Rodríguez-Pérez, (Rodríguez-Pérez et al., 2005), (Rodríguez-Pérez et al., 2007). En estos trabajos los autores simulan mediante modelos Monte-Carlo sistemas de Agregados Limitados por Difusión (DLA) y estudian, además de los parámetros de altura media, rugosidad y porosidad, los perfiles de densidad de los depósitos. Estos dos trabajos son los primeros que describen completamente la evolución de los perfiles de densidad generales de un sistema, explicando las tres regiones que los componen. Anteriores a estos dos trabajos, son importantes por sentar las bases del estudio de la deposición de partículas, los trabajos realizados por Kapral (Kapral et al., 1986) donde se estudia el grado de recubrimiento de un depósito en un modelo con difusión limitada de deposición y Budinski-Petković (Budinski-Petković et al., 2001), en el cual los autores estudian el grado de recubrimiento de un depósito y trazan las directrices generales que posteriormente se emplearían en los trabajos de Rodríguez-Pérez (Rodríguez-Pérez et al., 2005), (Rodríguez-Pérez et al., 2007).

El empleo de modelos Monte-Carlo permite la simulación de sistemas tanto conservativos como no conservativos, que difieren en las condiciones iniciales. Por una parte, para sistemas conservativos el número total de partículas (N) será constante en el tiempo. Inicialmente se partirá de un sistema de concentración c constante, en el que las partículas cubren la matriz de simulación de forma aleatoria, y posteriormente la evolución del sistema será tal que todas las partículas interaccionarán con sus vecinas más próximas. El empleo de sistemas conservativos requiere mayor capacidad de cálculo, ya que el ordenador moverá cada instante un número total de partículas N . Existen multitud de trabajos relacionados con estas condiciones iniciales, en particular podemos encontrar las Tesis doctorales de García (García, 2003), Castro (Castro, 2001), y los artículos de Sagués (Sagués et al., 1989) y Castro (Castro et al., 1998). Si el sistema que queremos simular es no conservativo, el número de partículas irá aumentando con el tiempo. Entre otros trabajos encontramos los de Cooke (Cooke et al., 1989), Huang (Huang et al., 1996), Tassopoulos (Tassopoulos et al., 1989), Cordeiro (Cordeiro et al., 2001), Rodríguez-Pérez (Rodríguez-Pérez et al., 2005), Zhang (Zhang et al., 2005), **Lončarević (Lončarević et al., 2007).**

2.1.2. Deposición sobre superficies de geometrías diversas.

El estudio tanto experimental, teórico o mediante simulación de la formación de depósitos ha seguido una evolución caracterizada por el aumento en la complejidad de la dinámica de movimiento y posterior adhesión de las partículas, como de los distintos tipos de geometrías sobre las que se realiza dicha deposición. Si en el apartado anterior hemos analizado sistemas de deposición sobre superficie plana, en éste estudiaremos la generación de depósitos sobre superficies de geometría diversa.

Este tipo de trabajos se justifica por la necesidad práctica de conseguir sistemas más complejos adaptados a aplicaciones industriales, como los empleados en la creación de circuitos integrados sobre obleas de materiales semiconductores (normalmente silicio), sobre las que mediante métodos de litografía, erosión por haz láser o ataque químico (entre otros) se graban sobre dicha superficie distintas cavidades rectangulares, la creación de recubrimientos ópticos sobre superficies curvas (lentes), o superficies con cavidades periódicas de forma rectangular, triangular etc., empleadas entre otras en sistemas de rejillas ópticas, también como el recubrimiento ornamental de superficies con defectos, etc.

Así, mientras en los primeros trabajos la sedimentación de las partículas se realizaba sobre superficies planas horizontales, más tarde dichas superficies se dispusieron formando un cierto ángulo de inclinación con respecto a la horizontal, llegándose a establecer una relación trigonométrica, (*Regla de la Tangente*), entre el ángulo de inclinación de la superficie y el de crecimiento de los depósitos. Este tipo de estudios se recoge entre otros en los trabajos de Meakin (Meakin et al., 1986), Dong (Dong et al., 1996) y Yu (Yu et al., 2002).

Posteriormente se estudiaron variantes morfológicas que contemplaban depósitos sobre distintos tipos de superficies. Por un lado tenemos estudios llevados a cabo sobre geometrías esféricas, como sobre una sencilla semilla adimensional de crecimiento Meakin (Meakin et al., 1983), Joag (Joag et al., 1987), Havlin (Havlin et al., 1988), Jensen (Jensen et al., 1994) y Ferreira (Ferrerira et al., 2005), como sobre círculos de diámetro variable que simulan, entre otras, la deposición sobre fibras, recogidos en los trabajos de Gupta (Gupta et al., 1985), Lehmann (Lehmann et al., 2003), Podgórski (Podgórski et al., 2004) y Przekop (Przekop et al., 2004). También se

están desarrollando estudios para obtener las eficiencias de adsorción de partículas a través de pequeños tubos¹, como los trabajos de Moskal (Moskal et al., 2004), Podgórski (Podgórski et al., 2004) y Wu (Wu et al., 2004).

Hoy en día, debido a la importante aplicación práctica, las investigaciones se están dirigiendo hacia el análisis de procesos de deposición sobre cavidades rectangulares de tamaño variable. El campo de aplicación práctica de dichas geometrías es muy amplio, pero alcanza su cenit en el desarrollo de procesos de generación de circuitos integrados, procesos de deposición sobre sistemas ópticos, procesos tribológicos y un largo etcétera. Este tipo de investigaciones han sufrido en las últimas décadas un avance extraordinario, viéndose reflejado en el grado creciente de miniaturización de dichos sistemas, lo cual, ha obligado al desarrollo de nuevas tecnologías para conseguir dispositivos fiables, robustos y de alta calidad. Debido al avance constante en la miniaturización de los sistemas ópticos y electrónicos, los procesos de manufactura de deposición de capa fina para su construcción son cada vez más costosos y complejos. Se hace necesario, por tanto, el estudio teórico de dichos sistemas con el fin de poder optimizar los procesos y, entre otras cosas, disminuir los costes de producción. Hasta el momento diferentes trabajos se han realizado al respecto, destacando los desarrollados por O'Sullivan (O'Sullivan et al., 2000) en el cual se crea un modelo continuo teórico (para 2-D y 3-D) de Deposición Química de Vapor sobre una zanja cuadrada, utilizando el método denominado "*Level Set Technique*". Esta técnica fue desarrollada por Osher (Osher et al., 1988) como una manera indirecta de simular el movimiento de la interfase que divide a dos medios separados; Mali (Mali et al., 1999), en el que se analizan las condiciones necesarias para que mediante un proceso de deposición de partículas, se consiga planarizar la geometría inicial de un suelo con un perfil rectangular en su centro; Yuuki (Yuuki et al., 2002), en el que los autores estudian sistema polidispersos (con dos tipos distintos de partículas que se depositan a la vez), centrándose en los aspectos principales del recubrimiento de la geometría inicial del suelo en función del tiempo; Cale (Cale et al., 1990), en el cual se estudia el recubrimiento de la región interior de la cavidad rectangular mediante el empleo de un modelo continuo; los trabajos de Huang (Huang et al., 1996) y Shitamoto (Shitamoto et al., 1998) que emplean el método de Monte-Carlo con la finalidad de

¹ Estos estudios sirven para la modelización de sistemas de adsorción catalíticos.

estudiar entre otros el recubrimiento de la cavidad, así como de la *Dimensión Fractal* de los clusters internos.

Por otra parte, el trabajo de Tarabara (Tarabara et al., 2001), estudia la *Pérdida de Memoria* de la geometría inicial del suelo, conforme se va produciendo la deposición de partículas. Por último, el trabajo de Cooke (Cooke et al., 1989) es el más extenso entre todos los anteriores, y trata de la influencia de diferentes factores en la uniformidad del depósito.

2.2. Aplicaciones Ópticas.

En los últimos decenios, el campo de aplicabilidad de los dispositivos de capa fina ha sido enorme, aumentando su número a medida que se ha requerido la creación de nuevas tecnologías. Tienen verdadera importancia práctica todas aquellas aplicaciones que tienen que ver con el campo de la mecánica (aplicaciones tribológicas, herramientas de corte, prótesis biomédicas, etc.) (Albella, 2003), aplicaciones químicas (en particular los procesos de corrosión de materiales) (Albella, 2003), aplicaciones en microelectrónica y fotónica (capas aislantes (Wang et al., 2013), conductoras (González-González et al., 2009), dieléctricas (Martins et al., 2013) y (Kobayashi et al., 2013), superficies antirreflejantes (Amotchkina et al., 2011), (García et al., 2013), (Jin et al., 2013), (Degel et al., 2013) y (Kennedy et al., 2003), tecnología planar (Guenther, 1984) y (Vasco et al., 2008), guías de ondas (Saleem et al., 2013) y (Xu et al., 2004), nanotubos (Shunli et al., 2000), microscopía electrónica (Fletcher et al., 2013), sistemas multicapas (Ozturk et al., 2012) y (Huang et al., 2013), redes de difracción (Gómez-Varela et al., 2010), microlentes (Nieto et al., 2009), etc).

En particular, uno de los campos con más aplicaciones es el campo de la Óptica. En los últimos años, y debido al aumento en el nivel de exigencia en cuanto a cantidad, calidad y prestaciones de los dispositivos, así como el desarrollo de campos específicos tan importantes como el de los láseres, se han conseguido un gran avance en las tecnologías de capa delgada empleadas en aplicaciones ópticas (Vasco et al., 2007), (Amotchkina et al., 2012), (Dobrowolski et al., 2006) y (Dobrowolski et al., 2007). Por ello, y por la importancia que este área tiene hoy en día en nuestra sociedad, haremos un análisis general de los avances vigentes en este campo.

La cantidad de estudios existentes en torno a este conocimiento es muy vasta,

por lo que nos veremos abocados a restringir nuestro análisis a tres campos específicos. Inicialmente nos centraremos en los procesos de preparación de capas delgadas, haciendo especial hincapié en aquellos procesos específicos más utilizados en el área de Óptica; posteriormente veremos el estado del arte en cuanto a sus propiedades Ópticas; y por último hablaremos de aquellos dispositivos ópticos que mayor importancia práctica tienen y están relacionados con nuestra investigación.

2.2.1. Procesos de preparación de capas delgadas.

En la actualidad, el número de técnicas de preparación de capa delgada es muy extenso, aunque todas ellas pueden clasificarse en tres grandes grupos:

1. Técnicas que parten de una **solución líquida**: en ellas encontramos las de Sol-Gel y electroquímicas (Nicoli et al., 2008), (Nicoli et al., 2009) (Saitou et al., 2003) y (Saab et al., 2005).
2. Técnicas basadas en **fase de vapor**, las cuales pueden dividirse en técnicas físicas (PVD) (Vasco et al., 2008) y (Barabási et al., 2002.) y químicas (CVD) (Aarão Reis, 2004) y (Kobayashi et al., 2013). Entre las químicas tenemos la evaporación, sputtering (IBS) (Muñoz-García et al., 2008), haces moleculares, deposición por láser pulsado (PLD) (Vasco et al., 2007), técnicas de CVD asistidas por plasma, técnicas CVD a baja presión, técnicas CVD con láser, etc. (Albella, 2003).
3. Técnicas de **tratamiento superficial**, en las que se obtienen más que un nuevo depósito, el mismo pero con propiedades nuevas mejoradas (Albella, 2003).

Como se ha comentado anteriormente, el estudio de este tipo de técnicas puede llevarse a cabo dos maneras distintas. Por una parte mediante el empleo de técnicas experimentales reales (citadas en el apartado anterior), por otra, el empleo de modelos teóricos, los cuales pueden basarse tanto en el empleo de ecuaciones diferenciales estocásticas, como de simulaciones Monte-Carlo.

En lo referente al uso de ecuaciones diferenciales estocásticas son destacables los trabajos del Grupo de Investigación de Sistemas Complejos (GISC) compuesto por miembros de la Universidad Complutense de Madrid (UCM), Universidad Carlos III de Madrid (UC3M), Universidad Pontificia Comillas (UPCO) y Universidad Politécnica de

Madrid (UPM). En particular el trabajo de Mario Castro (Castro et al., 2007), que sienta la base matemática general para el desarrollo de nuevos modelos de deposición teóricos entre los que podemos encontrar la deposición electroquímica (ECD), deposición química de vapor (CVD), el sputtering por haces de iones (IBS) y procesos de epitaxia por haces moleculares (MBE), todos éstos estudiados en los trabajos de (Cuerno et al., 2009), (Muñoz-García et al., 2008), (Castro et al., 2009) y (Keller et al., 2009).

Si bien es cierto que, aunque el número de técnicas de deposición de capa fina es muy extenso, de todas ellas son tres las más empleadas en la elaboración de dispositivos ópticos, las de depósito catódico, las de deposición química de vapor (CVD) y las de sol-gel (Albella, 2003). A la vista de la existencia de tantas posibles técnicas de deposición, se pueden hallar en la bibliografía una gran cantidad de estudios pormenorizados acerca de las ventajas e inconvenientes del empleo de una u otra técnica según los resultados esperables de las propiedades de capa fina. Así, son destacables entre otros los trabajos de Enrique Vasco (Vasco et al., 2008), en el que los autores estudian y comparan cuatro técnicas de deposición con el fin de conocer cuál de ellas es capaz de generar las capas más finas con menor rugosidad. Las cuatro técnicas estudiadas se encuentran dentro del grupo de las técnicas de deposición física de vapor (PVD), en concreto estudian los procesos de epitaxia por haces moleculares (MBE), procesos de sputtering (SP), de evaporación flash (FE) y la técnica de deposición por láser pulsado (PLD), llegando a la conclusión que es la PLD la que proporciona mejores resultados experimentales. Esta última técnica está siendo mejorada por la empresa Picodeon, la cual ha destinado una inversión de dos millones de euros en el último año (2013). Con este tipo de método de deposición (PLD) se consiguen depósitos de muy diversos materiales entre los cuales están los metales, composites, óxidos, polímeros, etc., y todo ello sobre casi cualquier tipo de sustrato. La aplicación práctica de este tipo de técnica es muy variada, abarcando recubrimientos ópticos para displays, pantallas, productos transparentes, recubrimientos ópticos anti-huella, recubrimientos de baja fricción, etc. (Electro Optics, 2013). También es importante al respecto el estudio comparativo que se hace de los métodos de evaporación, sputtering por haces de iones (IBS) y sputtering reactivo de plasma avanzado (APRS) en la revista Photonik (Czajkowski et al., 2010), donde los autores muestran una tabla relativa de las prestaciones y aplicaciones de los tres métodos, llegando a la conclusión de que no existe un método único que sirva para dar una solución al problema de los recubrimientos ópticos, sino que el empleo de uno u otro dependerá de las necesidades,

soluciones, propiedades finales del recubrimiento y recursos materiales que se tengan. Uno de los trabajos más actuales sobre el material que mayor proyección científica e industrial tiene a día de hoy, el grafeno, recupera la técnica de CVD (Kobayashi et al., 2013). En él los autores proponen un método de producción industrial de crecimiento de este material, consiguiendo la deposición de grafeno sobre una lámina de PET (polietileno tereftalato) adhesionándolo con una resina epoxi. Los autores consiguen un film de una anchura de 23 cm y una longitud de 100 m, teniendo un espesor la capa de grafeno de 125 μm , todo ello a una temperatura de unos 1000°C (se usa calentamiento Joule) y baja presión. Los autores estudian entre otros parámetros el grado de recubrimiento del grafeno sobre la superficie, así como la transmitancia y conductividad eléctrica. Las aplicaciones de este producto industrial pasan por dispositivos semiconductores y electrodos transparentes. Debido a las imperfecciones y pequeñas roturas que aparecen en el depósito de grafeno, los autores invitan a la comunidad científica al estudio de nuevos sistemas de deposición a baja temperatura.

En un proceso industrial real de deposición es fundamental el control en tiempo real del crecimiento y características principales de la capa fina generada. En particular, el control del grosor y de sus propiedades ópticas referidas a su transmitancia, reflectancia, índice de refracción y parámetro de extinción es totalmente deseable. Por ello, existe una gran cantidad de técnicas que controlan el crecimiento y propiedades de dicha capa en tiempo real. Así tenemos entre otras las técnicas de difracción de rayos X, las técnicas de espectroscopía electrónica, el análisis con haces de iones, las técnicas de caracterización con radiación sincrotrón, las técnicas de microscopía y caracterizaciones mecánicas de los recubrimientos, etc. (Albella, 2003). Entre las técnicas más empleadas a día de hoy se encuentran las de monitorización del crecimiento mediante el empleo de cristal de cuarzo, y las de monitorización óptica, tanto con radiación monocromática, como policromática. Estas técnicas son estudiadas, analizadas y comparadas por Jaunzens (Jaunzens, 2012) llegando el autor a la conclusión de que la técnica de monitorización óptica de ancho de banda (usa radiación policromática) es la más completa de las tres, permitiendo controlar todos los parámetros de crecimiento de la capa y dando la opción de un proceso de retroalimentación dentro de la producción del dispositivo óptico, consiguiendo así variar las propiedades del dispositivo en tiempo real. Este método, por otra parte, tiene como principal desventaja su mayor coste económico, aunque se consiguen con él mejores resultados en la disminución de la

tolerancia del dispositivo desarrollado. Otra manera de conseguir una disminución drástica en los errores cometidos a la hora de crear un depósito de capa fina, es el empleo de simulaciones experimentales por ordenador (CME). Este tipo de simulaciones permite un ahorro económico en los procesos de optimización de este tipo de dispositivos, ya que evita tener que realizar deposiciones reales del material con el fin de calibrar los mecanismos industriales de generación de depósitos. Además, con este tipo de simulaciones se consigue una retroalimentación en los procesos de deposición, de tal manera que se puede controlar el crecimiento y propiedades de la capa generada en tiempo real. Amotchkina (Amotchkina et al., 2012) afronta el estudio de estos modelos comparando sus resultados con los obtenidos para los materiales de TiO_2 y SiO_2 . La autora demuestra la bondad de su estudio y propone finalmente una serie de pasos generales a seguir a la hora de aplicar dicho método.

2.2.2. Propiedades Ópticas de las capas delgadas de diversos materiales.

En general, el comportamiento de un material no sólo depende de su naturaleza, sino que es fundamental entre otros factores las propiedades superficiales que presenta. En particular, la respuesta óptica que tenga estará influenciada por la relación superficie-volumen en cuestión. Aquellos materiales en los que los fenómenos superficiales prevalezcan sobre los de volumen serán considerados de capa fina (Albella, 2003). Existe un amplio abanico de propiedades ópticas que describen un material. Así, entre ellas tenemos la absorción, la transmitancia, la reflectancia, la dispersión, la reflexión, los coeficientes ópticos, etc., estando todas ellas relacionadas con algunas propiedades físicas del material. Así tenemos que, por ejemplo, la mayor o menor dispersión y reflexión de una material está fuertemente ligada a la rugosidad de la interfase de crecimiento, por otra parte, su transmitancia y absorción, así como los coeficientes ópticos (índice de refracción y coeficiente de extinción) y la respuesta espectral del material, son función del grosor de la capa depositada.

Es imposible citar todos los trabajos existentes en este campo, por eso nos restringiremos a aquellos que tienen mayor importancia. En la mayoría de los dispositivos ópticos la estructura más común consiste en una capa fina metálica que se ha depositado sobre un sustrato dieléctrico mediante alguna de las técnicas citadas en el

apartado anterior. El estudio de las propiedades de crecimiento de una capa metálica fina sobre un sustrato dieléctrico es abordado entre otros por Martins (Martins et al., 2013). En este artículo los autores estudian entre otras cosas la evolución del grosor de una capa metálica de cesio (Cs) depositada sobre un cristal dieléctrico de zafiro, haciendo especial hincapié en el cambio de la respuesta espectral que dicha capa tiene a medida que el grosor del depósito metálico aumenta. Los autores utilizan como técnica de medida la reflexión selectiva.

Uno de los parámetros más importantes que hay que controlar a la hora del crecimiento de una capa delgada es la rugosidad de su interfase. El dominio de ésta nos permitirá controlar, entre otras, propiedades ópticas como son la reflexión y la dispersión. El metal más comúnmente empleado en dispositivos de reflexión es el aluminio, debido a que tiene una buena respuesta en el ultravioleta, visible e infrarrojo, exceptuando un mínimo de reflectancia en el infrarrojo cercano (Albella, 2003). Para obtener una mayor reflectancia en ese intervalo se puede emplear recubrimientos de plata, pero esta presenta problemas de resistencia a la corrosión. Por eso, para el intervalo de infrarrojo se usa a menudo oro, ya que su reflectancia es tan buena como la de la plata y presenta mejor resistencia a la corrosión (Albella, 2003). En particular existe un estudio muy interesante sobre el comportamiento óptico de una capa delgada de plata embebida dentro de dos capas de SiO₂. En él los autores (Amotchkina et al., 2011) proponen una caracterización universal que permite la determinación de las constantes ópticas de una capa fina de plata en función de la longitud de onda y el grosor de la capa depositada. Este trabajo es un referente, ya que además de su importancia práctica, hace referencia a trabajos muy punteros en este campo. Dentro de este estudio es físicamente destacable el comportamiento obtenido del índice de refracción y del parámetro de extinción en función del grosor de la capa de plata depositada para diferentes longitudes de onda dentro del espectro visible.

Como se ha dicho anteriormente, debido a que el oro presenta mejores propiedades ópticas y físicas que la plata, este material es objeto de concienzudos estudios, en particular con una cristalización del tipo [1 1 1]. Así, a este respecto encontramos trabajos como los de Rodríguez-Cañas (Rodríguez-Cañas et al., 2007) en la que los autores calculan la rugosidad teórica de una superficie considerando ésta formada por zonas que crecen con distintas morfologías (formas paraboloideas, esferoideas, cónicas y columnares). La rugosidad teórica calculada la comparan con la

obtenida para el Au [1 1 1], arrojando un valor de un exponente de crecimiento de 0.38 ± 0.04 . Además del trabajo teórico anterior González-González (González-González et al., 2009) realizan un trabajo experimental en el que calculan mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) los exponentes de crecimiento y dinámico de la interfase de una capa fina de Au [1 1 1], obteniendo unos valores para el exponente de crecimiento de 0.70 ± 0.04 .

Debido a la importancia de los metales en el diseño de dispositivos ópticos, hay autores que han estudiado de forma comparativa las propiedades ópticas más comunes de grupos de metales. Este es el caso del trabajo de Ordal (Ordal et al., 1985) y Rakić (Rakić et al., 1998), en el que los autores estudian las constantes dieléctricas y la reflectancia de catorce (Al, Co, Cu, Au, Fe, Pb, Mo, Ni, Pd, Pt, Ag, Ti, V y W) y once metales (Ag, Au, Al, Cu, Be, Cr, Ni, Pd, Pt, Ti y W), respectivamente, muy empleados en el diseño de dispositivos ópticos y optoelectrónicos. El estudio lo hacen mediante el empleo de dos modelos teóricos (Lorentz-Drude y Brendel-Bormann) para diferentes longitudes de onda, y en particular, para el infrarrojo.

Aparte de las capas metálicas, existen otra serie de materiales como son los óxidos, los cuales son muy empleados en tecnologías de almacenamiento magnético, sensores gaseosos, fotónica, aplicaciones biomédicas, etc. Al igual que en los casos anteriores, el control de la rugosidad de la interfase es determinante en la calidad final de los productos desarrollados. En particular, son muy utilizados en este sentido los óxidos de hierro ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y de cobalto (Co_3O_4), que son estudiados en profundidad en el trabajo de García (García et al., 2013), en el que los autores estudian la caracterización estructural y óptica que dichos materiales tienen a la longitud de onda de 800 nm. Para ello analizan la difracción que sufre un haz de luz de esa longitud de onda debido a la capa fina de óxido para determinados ángulos de incidencia, pudiendo medir la rugosidad de la interfase.

Otro óxido metálico con un amplio campo de usos tecnológicos es el óxido de titanio (TiO_2). Éste se caracteriza por tener un alto índice de refracción y ser transparente en el visible y en la región del infrarrojo. Es muy empleado como elemento catalizador así como material para la creación de nanotubos y guías de ondas. Existen multitud de estudios acerca de este compuesto, pero son muy importantes los llevados a cabo por Shunli (Shunli et al., 2000), en el que los autores estudian la estructura morfológica y las propiedades fisicoquímicas de nanotubos construidos con este

material, desarrollando nanotubos de dos y cinco capas moleculares de grosor y analizando las condiciones necesarias para que dichos nanotubos tengan la mayor área superficial posible para su uso como catalizador. Los autores también estudian los parámetros ópticos de transmitancia y absorbancia que estos presentan. Existe otro trabajo relativo a este material con una perspectiva más óptica, el desarrollado por Saleem (Saleem et al., 2013), en el que los autores analizan los efectos que tienen la sobreerosión y los tratamientos de calor sobre guías de ondas de óxido de titanio, llegando a la conclusión de que dichos tratamientos optimizan dichos dispositivos.

Por último, cabría hacer mención al empleo del SiO_2 en diversos dispositivos ópticos, en particular como material antirreflectante (AR). Este óxido es empleado en muy diversos campos industriales tales como capas selectivas de onda, guías de onda, detectores y emisores de luz, dispositivos electro-ópticos, superficies antirreflectantes, dispositivos electrónicos, etc. Entre sus características principales son destacables su abundancia, su bajo coste y la facilidad que tiene de mantener sus propiedades estequiométricas aún después de generar con él deposiciones de capa fina (Kennedy et al., 2003). En este último trabajo Kennedy et al. diseñan una superficie antirreflectante de porosidad variable con una gradación Gaussiana del índice de refracción mediante una deposición de partículas de tipo GLAD (Deposition Angular Glading), consiguiendo unos valores de transmisión del 99,7%, y comparando sus resultados con los que se obtienen en la teoría de Drude, de Maxwell Garnett (MG) y los obtenidos en la deposición de capas antirreflectantes (AR) de MgF_2 .

2.2.3. Dispositivos ópticos.

A día de hoy, el número de dispositivos ópticos existentes en el mercado es enorme, por lo que sería imposible tratarlos todos. Sólo consideraremos el análisis de aquellos que creemos más importantes y que más proyección tecnológica tienen.

A) Sistemas Multicapas.

Uno de los más importantes son los sistemas multicapas, este tipo de dispositivos se denominan cristales fotónicos (PCs) cuando están diseñados mediante un número de capas alternativas de vidrio-metal (Ozturk et al., 2011). Su espectro de aplicabilidad es

enorme, pudiendo emplearse en la construcción de láseres de bajo umbral, filtros ópticos eficientes, sensores químicos, espejos omnidireccionales y un largo etcétera.

Como se recoge en el trabajo de Ozturk (Ozturk et al., 2011), entre las características más importante de este tipo de diseños está la variación de la permeabilidad eléctrica en cada capa del cristal (contraste dieléctrico), la cual permite modificar según las necesidades el espectro electromagnético de la luz incidente. Otros de los parámetros controlables en este tipo de dispositivos son la periodicidad de la geometría del cristal, así como la fracción de relleno de éste. Con este tipo de dispositivos se consigue además una variación en el índice de refracción del cristal, teniendo como regla general que éste decrece a medida que el grosor de las capas aumenta. Entre una de las posibles aplicaciones directas de los dispositivos multicapas se encuentran el diseño de lentes multicapas Laue (MLL). Este tipo de lentes se caracterizan por ser capaces de focalizar con una alta eficiencia haces de rayos X, en particular son capaces de focalizar rayos X duros a 16 nm en una dimensión con una eficiencia del 31%. Uno de los estudios más recientes desarrollados sobre estos dispositivos se debe a Huang (Huang et al., 2013). En él los autores exponen un método novedoso basado en la microscopía electrónica (SEM) para conseguir una mayor precisión a la hora de desarrollar industrialmente estas lentes. Los autores consiguen mejorar el anterior método existente basado en técnicas de difracción de ondas.

B) Redes de Difracción.

Otro de los dispositivos muy empleados en óptica son las redes de difracción, que pueden ser creadas mediante métodos de deposición o ablación. Mediante este último método existe un trabajo realizado en España por Gómez-Varela (Gómez-Varela et al., 2010) en el que los autores presentan un método alternativo de fabricación de redes de difracción de fase, rápido y de una sola etapa, que consiste en la modificación de las características de un sustrato de vidrio mediante la ablación de muestras metálicas. Las redes son grabadas sobre un sustrato de vidrio sodio-cálcico mediante el empleo de un láser Nd:YVO₄, utilizando para su caracterización posterior microscopía confocal.

Mediante el empleo de este tipo de láser también es posible la realización de microlentes de buena calidad en vidrios comerciales de bajo coste. Este último trabajo es llevado a cabo por Nieto (Nieto et al., 2009), en el que se detalla un nuevo método de construcción de lentes comerciales de bajo coste mediante el empleo de un láser

Nd:YVO₄ sobre vidrio, caracterizándolo posteriormente mediante microscopia confocal.

C) Recubrimientos Antirreflectantes.

Los sistemas antirreflexión fueron por primera vez observados en el siglo XIX por Fraunhofer cuando erosionó una superficie óptica de vidrio mediante el empleo de una solución ácida. La creación mediante este ataque ácido de una interfase porosa mezcla de aire y vidrio servía para reducir el índice de refracción de la capa y consecuentemente reducir la reflexión de ésta. Este tipo de dispositivos tienen como objetivo principal el de disminuir la reflexión de cierto intervalo de radiación electromagnética en la interfase de un dispositivo óptico, aumentando por ello la transmitancia de éste. A día de hoy este tipo de dispositivos tienen un amplio abanico de aplicaciones tanto científicas como comunes. Son destacables su empleo en células solares, láseres de alta potencia, cristales de ventanas, gafas graduadas, etc.

La investigación en el desarrollo de las capas antirreflectantes (AR) tiene como principal caballo de batalla la ampliación del ancho de banda del espectro útil para el que están diseñadas, así como el aumento en el rango de aplicabilidad del ángulo de incidencia de la radiación usada. La cantidad de diseños posibles para este tipo de recubrimientos es variado pudiendo encontrar diseños multicapas como los que proponen Jin (Jin et al., 2013), en los que una serie de capas alternativas de MgF₂ y LaF₃, consiguen minimizar la reflexión de luz *P*-polarizada de 193 nm de un haz láser de ArF, con ángulos de incidencia en el intervalo (68°-74°). Debido principalmente a su alta potencia, homogeneidad y estabilidad este tipo de láseres han visto incrementada especialmente su aplicación en el campo de la tecnología litográfica a resoluciones por debajo de los 22 nm. Los autores estudian la respuesta óptica de este sistema, haciendo especial hincapié en la reflectancia, sensibilidad, índice de refracción y parámetro de extinción.

Otro diseño posible para este tipo de capas es el formado por una única capa de espesor variable (monocapa), a este respecto es destacable el trabajo de Kennedy (Kennedy et al., 2003). En esta investigación los autores estudian un sistema monocapa antirreflexión creado a partir de una capa única de SiO₂ caracterizada por tener unos valores de transmisión superiores al 99.9% en un amplio ancho de banda (<460 nm) y un intervalo en el ángulo de incidencia menor de 30°. En el modelo desarrollado por los autores se propone un perfil de gradación en el índice (GRIN) de refracción de tipo Gaussiano, el cual se ajusta de forma precisa al caso ideal, presentando éste una

dependencia polinómica de quinto orden. Los autores centran su investigación en la obtención de las distintas transmitancias a distintos valores del grosor de la capa antirreflectante, llegando a la conclusión de que su modelo concuerda con lo predicho por los modelos de Drude y Maxwell Garnett (MG), no coincidiendo con los resultados obtenidos para la deposición de una capa fina antirreflectante de MgF_2 . Las investigaciones más actuales en el campo de las capas antirreflectantes van por el camino del uso de un único recubrimiento semiconductor en contraposición de los sistemas multicapas formados por capas alternadas de metales, óxidos, fluorhidros, etc. En este aspecto es destacable el trabajo de Degel (Degel et al., 2013), en el que los autores proponen como capa antirreflectante el uso de capas DLC (Diamond Like Carbon), consistente en un único recubrimiento de carbono cristalizado. Este material tiene como principal ventaja su mayor dureza y su mejor respuesta espectral en el infrarrojo.

D) Guías de ondas.

Se define una fibra óptica como una estructura dieléctrica que transporta energía por las longitudes de onda que viajan a través de ella, en principio, desde el infrarrojo hasta el visible (Pérez et al., 2003). Por otra parte, una guía de ondas o guía plana (*slab*) está formada por un núcleo (sustrato) embebido entre dos estratos que forman los revestimientos. Las guías de onda son siempre integradas, así que su revestimiento externo no suele ser simétrico. Se le da el nombre de guía plana porque el nombre de fibra está dedicado (por costumbre) a las guías cilíndricas de ondas utilizadas en comunicaciones, sensores, etc., pero todas las características, propiedades y parámetros de ambas son las mismas (Pérez et al., 2003).

Aunque como acabamos de ver la estructura de una guía de onda está estipulada de forma general, son muchas las investigaciones que pretenden implementar novedosas disposiciones de éstas para conseguir, entre otras cosas, mayores rendimientos en la transmisión. Para ello se intenta constantemente reducir el índice efectivo de propagación de la luz por la guía. En base a esta idea, es importante el trabajo de Xu (Xu et al., 2004), en el que desarrollan una nueva estructura nanométrica de guía de ondas de silicio (Si) con el uso de un material de bajo índice de refracción, demostrando que el confinamiento de la luz en un material con este bajo índice de refracción es posible mediante el uso de guías de onda en una configuración con cavidad rectangular

y consiguiendo una reducción del 30% en el índice efectivo de propagación. Además los autores demuestran que la guía de ondas con una configuración de cavidad rectangular presenta una serie de ventajas industriales muy importantes, entre las que cabe destacar su posible integración en estructuras monolíticas de chip de silicio, permitiendo así la construcción de dispositivos ópticos tales como sensores, amplificadores, interruptores, etc.

Debido a la importancia científica, tecnológica y económica que los diferentes dispositivos ópticos de capa fina tienen en nuestra sociedad, y con el fin de incentivar el estudio y desarrollo de este tipo de sistemas, y en particular el de sistemas multicapa con determinadas propiedades ópticas y morfológicas, la Sociedad Americana de Óptica (OSA) realiza de forma periódica una serie de encuentros temáticos sobre recubrimientos de interferencia (OIC) en los cuales se proponen dar solución a un problema planteado. Son muchos los grupos de investigación que acuden a dicha cita. Cada encuentro temático plantea un problema único y exclusivo, de tal manera que se deja al libre albedrío de los grupos de investigación el número de capas empleadas en el recubrimiento, su grosor, así como los materiales empleados. La única restricción que se impone por parte de la organización es que no se puede utilizar materiales tóxicos para la construcción del recubrimiento multicapa y que dicho recubrimiento debe ser realizado mediante técnicas de deposición estándares. En referencia a este tipo de encuentros son especialmente interesantes los realizados en los años 2004 y 2007 (Dobrowolski et al., 2006) y (Dobrowolski et al., 2008). En el primero se propone la construcción de un sistema multicapa optimizado para una radiación con una λ perteneciente al intervalo de [450-650] nm, de tal manera que la luz incidente lo haga con un ángulo de 60° y se quiere que la luz p-polarizada y s-polarizada tengan una transmitancia de 0.7 y 0.3 respectivamente. Los tres equipos que presentaron soluciones lo hicieron de forma muy válida. En el segundo encuentro se propuso como problema la realización de una multicapa con un rendimiento colorimétrico cercano al obtenido en un día de luz medio, el cual está correlacionado con el espectro a una temperatura de color de 6500 K. Se imponía también que la luz que reflejaría el sistema multicapa estuviera polarizada aleatoriamente con un ángulo de incidencia de 7° y que el color que apareciera en la transmisión a través del sistema multicapa fuera blanco. Los once equipos que afrontaron el problema dieron diferentes soluciones igualmente válidas, bajo diferentes construcciones morfológicas y materiales.

2.3. Bibliografía.

1. F. D. A. Aarão Reis. “Numerical study of discrete models in the class of the nonlinear molecular beam epitaxy equation”. *Phys. Rev. E* **70**, pp. 031607(1-8) (2004).
2. J. M. Albella. “Láminas delgadas y recubrimientos: Preparación, propiedades y aplicaciones”. 1st Ed. (José M. Albella, Madrid, España, 2003).
3. T. V. Amotchkina, V. Janicki, J. Sancho-Parramon, A. V. Tikhonravov, M. K. Trubetskov y H. Zorc. “General approach to reliable characterization of thin metal films”. *Applied Optics* **50**, No. **10**, pp. 1453-1464 (2011).
4. T. V. Amotchkina, S. Schlichting, H. Ehlers, M. K. Trubetskov, A. V. Tikhonravov y D. Ristau. “Computational manufacturing as a key element in the design-production chain for modern multilayer coatings”. *Applied Optics* **51**, No. **31**, pp. 7604-7615 (2012).
5. S. Ares y A. Sanchez. “Transiciones de fase escurridizas: ¿existe la superrugosidad?”. *FisEs'03*.
6. A.-L. Barabási y H. E. Stanley. “Fractal Concepts in Surface Growth”. Ed. Cambridge University Press (2002).
7. A. Borodin and P.L. Ferrari. “Anisotropic KPZ growth in 2+1 dimensions: fluctuations and covariance structure”. *J. Stat. Mech.*, P02009 (2009).
8. Lj. Budinski-Petkovic, U. Kozmidis-Luburić y A. Mihailovic. “Random sequential adsorption with diffusional relaxation on a square lattice”. *Phys. Rev. A* **293**, pp. 339-344 (2001).
9. S. V. Buldyrev, A.-L. Barabási, F. Casserta, S. Havlin, H. E. Stanley y T. Vicsek. “Anomalous interface roughening in porous media: Experiment and model”. *Phys. Rev. A* **45**, pp. 8313-8316 (1992).
10. T. S. Cale, G. B. Raupp y T. H. Gandy. “Free molecular transport and deposition in long rectangular trenches”. *J. Appl. Phys.*, vol 68 **7**, pp. 3645-3652 (1990).
11. M. Castro. “Mecánica Estadística y Aplicaciones de Modelos de Proceso de Crecimiento”. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid (2001).
12. M. Castro y R. Cuerno. “Anomalous scaling in a nonlocal growth model in

- the Kardar-Parisi-Zhang universality class”. *Phys. Rev. E* **57**, pp. 2491-2494 (1998).
13. M. Castro, A. Hernández-Machado y R. Cuerno. “Single-phase-field model of stepped surfaces”. *Phys. Rev. E* **79**, 021601 (2009).
 14. M. Castro, J. Muñoz-García, R. Cuerno, M. M. García y L. Vázquez. “Generic equations for pattern formation in evolving interfaces”. *New J. Phys.* **9**, pp. 102 (2007).
 15. M. J. Cooke y G. Harris. “Monte Carlo simulation of thin-film deposition in a rectangular groove”. *J. Vac. Sci. Technol. A* **7**, pp. 3217-3221 (1989).
 16. J. A. Cordeiro, M. V. B. T. Lima, R. M. Dias, F. A. Oliveira. “Morphology of growth by random walk deposition”. *Phys. A* **295**, pp. 209-214 (2001).
 17. I. Corwin. “The Kardar-Parisi-Zhang equation and universality class”. arXiv: 1106.1596 (2011).
 18. R. Cuerno, L. Vázquez, R. Gago y M. Castro. “Surface nanopatterns induced by ion-beam sputtering”. *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 220301 (2009).
 19. A. Czajkowski y M. Weinacht. “Optical coating technology and applications: past and present to future”. *Photonik international* 2010, pp. 10-13, (2010).
 20. M. Degel y E. Gittler. “Multispectral Optical Coatings are tough, versatile for IR applications”. *Photonik international* 2013, pp. 56-61, (2013).
 21. J. A. Dobrowolski, S. Browning, M. R. Jacobson y M. Nadal. “2004 Optical Society of America’s Topical Meeting on Optical Interference Coatings: manufacturing problem”. *Applied Optics* **45**, No. 7, pp. 1303-1311 (2006).
 22. J. A. Dobrowolski, S. Browning, M. R. Jacobson y M. Nadal. “2007 Topical Meeting on Optical Interference Coatings: Manufacturing Problem”. *Applied Optics* **47**, No. 13, pp. C231-C245 (2006).
 23. L. Dong, R. W. Smith y D. J. Srolovitz. “A two-dimensional molecular dynamics simulation of thin film growth by oblique deposition”. *J. Appl. Phys.* **80**, pp. 5682-5690 (1996).
 24. Electro Optics. “Boost for laser-deposited thin films” Issue 237, pp. 5, October (2013).

25. F. Family. “Fractal dimension and grand Universality of critical phenomena”. *J. Stat. Phys.* **36**, 881 (1984).
26. S. C. Ferreira Jr., S. G. Alves, A. Faissal y J. G. Moreira. “Morphological transition between diffusion-limited and ballistic aggregation growth patterns”. *Phys. Rev. E* **71**, pp. 051402(1-6) (2005).
27. P. C. Fletcher, V. K. R. Mangalam, L. W. Martin y W. P. King. “Pyroelectric electron emission from nanometer-thick films of $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ”. *Appl. Phys. Lett.* **102**, 192908 (2013).
28. J. A. García. “Dinámica de gases granulares no forzados”. Tesis Doctoral, Universidad Miguel Hernández de Elche (Alicante) (2003).
29. H. A. García, R. P. de Melo Jr., A. Azevedo y C. B de Araújo. “Optical and structural characterization of iron oxide and cobalt oxide films at 800 nm”. *Appl. Phys. B* **111**, pp. 313-321 (2013).
30. A. I. Gómez-Varela, A. Castelo, C. Gómez-Reino, X. F. de la Fuente y M. T. Flores-Arias. “Diffractive gratings fabrications on glass with a laser Nd:YVO_4 ”. *Óptica pura y Aplicada*, **43**(2), pp. 95-99 (2010).
31. A. González-González, J. L. Sacedón, C. Polop, E. Rodríguez-Cañas, J. A. Aznárez, and E. Vasco. “Surface slope distribution with mathematical molding on Au (111) thin film growth”. *J. Vac. Sci. Technol. A* **27**, 1012 (2009).
32. K. H. Guenther. “Microstructure of vapor-deposited optical coatings”. *Applied Optics* **23**, No. 21, pp. 3806-3816 (1984).
33. D. Gupta y M. H. Peters. “A Brownian Dynamics Simulation of Aerosol Deposition onto Spherical Collectors”. *Journal of Colloid and Interface Science* **104**, pp. 375-388 (1985).
34. S. Havlin y B. L. Trus. “Exact enumeration method for diffusion-limited aggregation”. *Phys. Rev. A* **21**, pp. 731-735 (1988).
35. W. Huang y D. B. Hibbert. “Computer modeling of electrochemical growth with convection and migration in a rectangular cell”. *Phys. Rev. E* **53**, pp. 727-730 (1996).
36. Q. Huang, H. Li, J. Zhu, Z. Wang y H. Chen. “Accurate characterization of a thick multilayer structure using the marking-layer-based scanning electron

- microscopy method”. J. Phys D: Appl. Phys. **46**, 275105 (2013).
37. A. Jaunzens. “In Situ Method Optimizes Optical Coatings”. Photonics spectra, pp. 56. November (2012). Disponible en <<http://www.photonics.com>>.
 38. P. Jensen, A. Barabási, H. Larralde, S. Havlin y H. E. Stanley. “Model incorporating deposition, diffusion, and aggregation in submonolayer nanostructures”. Phys. Rev. E **50**, pp. 618-621 (1994).
 39. J. Jin, C. Jin, C. Lin, W. Deng y Y. Chang. “Optimal design and fabrication method for antireflection coatings for *P*-polarized 193 nm laser beam at large angles of incidence (68°-74°)”. J. Opt. Soc. Am. A **30**, No. **9**, pp. 1768-1771 (2013).
 40. P. S. Joag, A. V. Limaye y R. E. Amritkar. “Scaling and shadowing effects in ballistic aggregation”. Phys. Rev. A **36**, pp. 3395-3398 (1987).
 41. R. Kapral, S. G. Whittington y R. C. Desai. “Aggregation at a surface: crossover behavior in a biased diffusion model”. J. Phys. A: Math. Gen **19**, pp. 1727-1734 (1986).
 42. M. Kardar, G. Parisi y Yi-Ch. Zhang. “Dynamic Scaling of Growing Interfaces”. Phys. Rev. Lett. **56**, pp. 889-892 (1986).
 43. A. Keller, R. Cuerno, S. Facsko y W. Möller. “Anisotropic scaling of ripple morphologies on high-fluence sputtered silicon”. Phys. Review B **79**, 115437 (2009).
 44. S. R. Kennedy y M. J. Brett. “Porous broadband antireflection coating by glancing angle deposition”. Applied Optics **42**, No. **22**, pp. 4573-4579 (2003).
 45. T. Kobayashi, M. Bando, N. Kimura, K. Shimizu, K. Kadono, M. Umezu, K. Miyahara, S. Hayazaki, S. Nagai, Y. Mizuguchi, Y. Murakami y D. Hobar. “Production of a 100-m-long high-quality graphene transparent conductive film by roll-to-roll chemical vapor deposition and transfer process”. Appl. Phys. Lett. **102**, 023112 (2013).
 46. T. Kriecherbauer and J. Krug. “A pedestrian's view on interacting particle systems, KPZ universality and random matrices”. J. Phys. A **43**, 403001 (2010).

47. M. J. Lehmann y G. Kasper. "Effect of particle bounce/adhesion on structure of dust deposits on single filter fibers-CFD simulation". Abstracts of the European Aerosol Conference-03, pp. 511-512 (2003).
48. **I. Lončarević, Lj. Budinski-Petković,** and S. B. Vrhovac. "Simulation Study of Random Sequential Adsorption of Mixtures on a Triangular Lattice". *Eur. Phys. J. E* **24**, 19 (2007).
49. L. Lopez-Tomas, J. Mach, P. P. Trigueros, F. Mas, J. Claret y F. Sagues. "Quasi-Twodimensional Electrodeposition: a Summarized Review on Morphology on Growth Mechanisms". *Chaos, Solitons and Fractals* **6**, pp. 287-294 (1995).
50. R. K. Mali, T. Bifano y D. Koester. "A design-based approach to planarization in multilayer surface micromachining". *J. Micromech. Microeng.* **9**, pp. 294-299 (1999).
51. W. S. Martins, M. Oriá, M. Chevrollier y T. Passerat de Silans. "Selective reflection technique as a probe to monitor the growth of metallic thin film on dielectric surfaces". *Applied Optics* **52**, No. **24**, pp. 6074-6080 (2013).
52. J. Maunuksela, M. Myllys, O. P. Kähkönene, J. Timonen, N. Provatas, M. J. Alava and T. Ala-Nissila. "Kinetic roughening in slow combustion of paper". *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1515 (1997).
53. P. Meakin, P. Ramanlal, L. M. Sander y R. C. Ball. "Ballistic deposition on surfaces". *Phys. Rev. A*, **34**, pp. 5091-5103 (1986).
54. A. Moskal y R. Przekop. "Cellular automata-lattice Boltzmann modelling of particles deposition and reentrainment in three-dimensional systems". Abstracts of the European Aerosol Conference-04, pp. 621-622 (2004).
55. J. Muñoz-García, R. Cuerno, and M. Castro. "Coupling of morphology to surface transport in ion-beam irradiated surfaces: Oblique incidence". *Phys. Rev. B*, **78**, pp. 205408(1-22) (2008).
56. M. Nicoli, M. Castro y R. Cuerno. "Unified moving boundary model with fluctuations for unstable diffusive growth". *Phys. Rev. E* **78**, 021601 (2008).
57. M. Nicoli, M. Castro y R. Cuerno. "Kinetic roughening in a realistic model of non-conserved interface growth". *J. Stat. Mech.* P02036 (2009).
58. D. Nieto, C. Gómez-Reino y M. T. Flores-Arias. "Fabricación de

- microlentes con un láser de Nd:YVO₄". *Opt. Pura Apl.* **42** (4), (2009).
59. P. L. O'Sullivan, F. H. Baumann y G. H. Gilmer. "Simulation of physical vapor deposition into trenches and vias: Validation and comparison with experiment". *Journal of Applied Physics* **88**, pp. 4061-4068 (2000).
 60. M. A. Ordal, R. J. Bell, R. W. Alexander, Jr, L. L. Long y M. R. Querry. "Optical properties of fourteen metals in the infrared and far infrared: Al, Co, Cu, Au, Fe, Pb, Mo, Ni, Pd, Pt, Ag, Ti, V and W". *Applied Optics* **24**, No. **24** pp. 4493-4499 (1985).
 61. S. Osher and J. A. Sethian, "Fronts Propagating with Curvature Dependent Speed: Algorithms Based on Hamilton-Jacobi Formulations". *Journal of Computational Physics*, **79**, pp. 12-49 (1988).
 62. A. Ozturk, R. Suleymanli, B. Aktas y A. Teber. "Effect of thin metallic layers on the refractive index of a multilayer system". *Chin. Phys. Lett.* **29**, No. **2**, 027301 (2012).
 63. F. Pérez y J. R. Jiménez. "Fibras ópticas: estudio geométrico". 1st Ed. Editorial F.P.O., Granada, España (2003).
 64. A. Podgórski, A. Balazy y T. M. Trzeciak. "Modelling the deposition of fractal-like aggregates". *Abstracts of the European Aerosol Conference-04*, pp. 203-204 (2004).
 65. M. Prähofner and H. Spohn. "Universal Distributions for Growth Processes in 1+1 Dimensions and Random Matrices". *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4882 (2000).
 66. R. Przekop y A. Podgórski. "Shadowing effect in fibrous filters. II- Deposition efficiency and dendrites morphology". *Abstracts of the European Aerosol Conference-04*, pp. 633-634 (2004).
 67. A. D. Rakić, A. B. Djurišić, J. M. Elazar y M. L. Majewski. "Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices". *Applied Optics* **37**, No. **22** pp. 5271-5283 (1998).
 68. E. Rodríguez-Cañas, E. Vasco, J. L. Sacedón, and J. A. Aznárez. "Interpretation of the roughness for a competitive columnar growth". *Appl. Phys. Lett.* **90**, 013112 (2007).
 69. D. Rodríguez-Pérez, J. L. Castillo y J. C. Antoranz. "Relationship between

- particle deposit characteristics and the mechanism of particle arrival”. *Phys. Rev. E* **72**, 021403 (2005).
70. D. Rodríguez-Pérez, J. L. Castillo, and J. C. Antoranz. “Density scaling laws for the structure of granular deposits”. *Phys. Rev. E* **76**, 011407 (2007).
71. R. Saab y R. Sultan. “Density, fractal angle, and fractal dimension in linear Zn electrodeposition morphology”. *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **30**, pp. 321-336 (2005).
72. F. Sagués y J. M. Costa. “A Microcomputer Simulation of Fractal Electrodeposition”. *J. Chem. Education* **66**, pp. 502-507 (1989).
73. M. Saitou, K. Hamaguchi y W. Oshikawa. “Surface Growth of Ni Thin Films Electrodeposited on Ni(100) Surfaces”. *Journal of the Electrochemical Society* **150** (3), pp. C99-C103, (2003).
74. M. R. Saleem, S. Honkanen y J. Turunen. “Effect of substrate overetching and heat treatment of titanium oxide waveguide gratings and thin films on their optical properties”. *Applied Optics* **52**, No. 3 pp. 422-432 (2013).
75. H. Shitamoto, O. Okutani y T. Nagatani. “Deposit profiles in twodimensional electrochemical deposition”. *Journal of Physics D* **31**, pp. 1155-1162 (1998).
76. Z. Shunli, S. Jingfang, Z. Zhijun, D. Zuliang, A. V. Vorontsov y J. Zhensheng. “Morphological structure and physicochemical properties of nanotube TiO₂”. *Chinese Science Bulletin* **45**, No. 16, pp. 1533-1536 (2000).
77. K. A. Takeuchi and M. Sano. “Universal Fluctuations of Growing Interfaces: Evidence in Turbulent Liquid Crystal”. *Phys. Rev. Lett.* **104**, 230601 (2010).
78. K. A. Takeuchi, M. Sano, T. Sasamoto and H. Spohn. “Growing interfaces uncover universal fluctuations behind scale invariance”. *Sci. Rep.* **1**, 34 (2011).
79. V. V. Tarabara y M. R. Wiesner. “Effect of Collision Efficiency on the Evolution of the Surface of Diffusion-Limited Deposits”. *Journal of Colloid and Interface Science* **237**, pp. 150-151 (2001).

80. M. Tassopoulos, J. A. O'Brien y D. E. Rosner. "Simulation of Microstructure/ Mechanism Relationships in Particle Deposition". *AIChE Journal* **35**, pp. 967-980 (1989).
81. E. Vasco, C. Polop, and J. L. Sacedón, "Preventing kinetic roughening in physical vapor-phase deposited films". *Phys. Rev. Lett.* **100**, 016102 (2008).
82. E. Vasco y J. L. Sacedón. "Role of cluster transient mobility in pulsed laser deposition-type growth kinetics". *Phys. Rev. Lett.* **98**, 036104 (2007).
83. J. Wakita, H. Itoh and T. Matsushita. "Self-Affinity for the Growing Interface of Bacterial Colonies". *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 67 (1997).
84. K. Wang, Y. Liu, W. Wang, N. Meyer, L. H. Bao, L. He, M. R. Lang, Z. G. Chen, X. Y. Che, K. Post, J. Zou, D. N. Basov, K. L. Wang y F. Xiu. "High-quality Bi₂Te₃ thin films grown on mica substrates for potential optoelectronic applications". *Appl. Phys. Lett.* **103**, 031605 (2013).
85. C. H. Wu, C. Y. Dai, K. Y. Yang y L. Y. Chen. "Effects of bent tube deformation on particle deposition". *Abstracts of the European Aerosol Conference-04*, pp. 639-640 (2004).
86. Q. Xu, V. R. Almeida, R. R. Panepucci y M. Lipson. "Experimental demonstration of guiding and confining light in nanometer-size low-refractive-index material". *Optics Letters* **29**, No. 14, pp. 1626-1628 (2004).
87. J. Yu y J. G. Amar. "Dynamical scaling behavior in twodimensional ballistic deposition with shadowing". *Phys. Rev. E* **66**, pp. 021603(1-8) (2002).
88. P. J. Yunker, M. A. Lohr. "Effects of Particle Shape on Growth Dynamics at Edges of Evaporating Drops of Colloidal Suspensions". T. Still, A. Borodin, D. J. Durian and A. G. Yodh, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 035501 (2013).
89. A. Yuuki, Y. Matsui y K. Tachibana. "A Study on Radical Fluxes in Silane Plasma CVD from Trench Coverage Analysis". *Japanese Journal of Applied Physics* **28**, pp. 212-218 (2002).
90. Y.-X. Zhang, W.-Z. Ouyang, X.-W. Zou y Z.-Z. Jin. "Monte Carlo simulation and analysis of two-dimensional carrier motion in an external field". *Phys. Rev. A* **360**, pp. 391-400 (2005).

CAPÍTULO 3. MARCO TEÓRICO

CAPÍTULO 3. MARCO TEÓRICO

3.1. Introducción.

Muchos de los procesos que se dan en la naturaleza consisten en una deposición de partículas y, como consecuencia de la misma, un posterior crecimiento de depósitos, que puede ocurrir sobre superficies de geometría muy diversa (Lopez-Tomas et al., 1995), (McCloud et al., 1997), (Schollmeier et al., 2004), (Schröter et al., 2002), (Semmler et al., 1998) y (Wu et al., 2004). El estudio de dichos procesos, así como de la morfología del sistema, es objeto de análisis. En ningún caso parece trivial dicho estudio, es más, no existe una regularidad o simetría que permita abordar el problema con éxito. Sistemas tales como la propagación de un frente incendiario sobre un papel, las líneas de flujo en un superconductor, los copos de nieve que resbalan sobre un cristal y se depositan en el fondo, el crecimiento de depósitos férricos sobre fracturas pétreas, la formación de depósitos atómicos sobre una superficie, el crecimiento de bacterias, la creación de capas activas, pasivas y de protección en componentes mecánicos y ópticos,

los recubrimientos antirreflectantes y anti-humedad, las capas activas y funcionales en discos ópticos, la creación de capas ópticas selectivas de guías de ondas de luz, y así un largo etcétera, son ejemplos de sistemas de crecimiento complicados. En la figura 3.1 se muestra a modo de ejemplo algunos tipos de estos crecimientos.

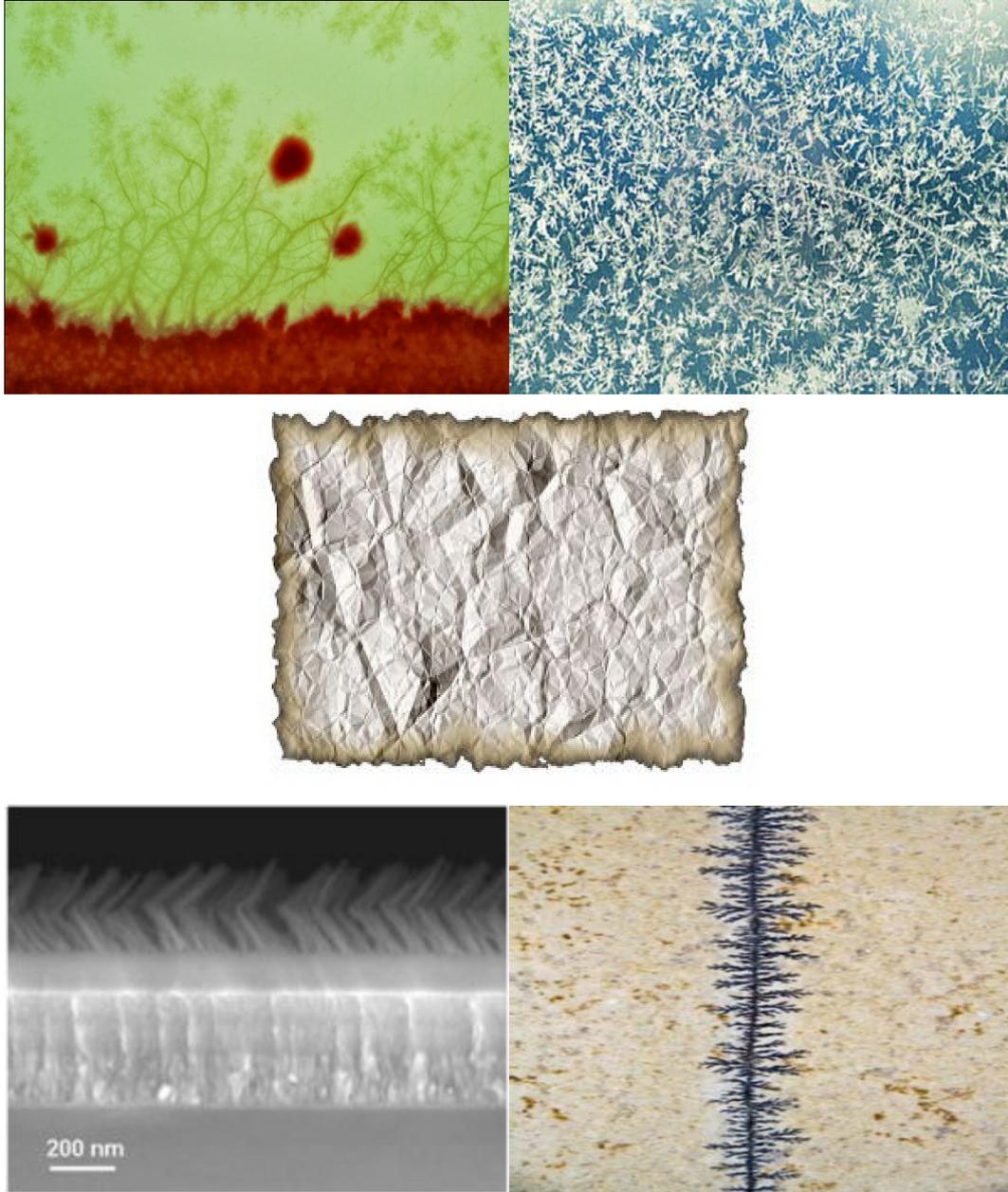


Figura 3.1. Ejemplos de sistemas complicados, crecimiento de bacterias (<http://visible-in-visible.blogspot.com.es>), copos de nieve sobre un cristal (<http://es.dreamstime.com/fotos-de-archivo-copos-de-nieve-de-cristal-del-hielo-image22156773>), interfase de un papel quemado (http://www.freepik.es/foto-gratis/papel-quemado_19828.htm), recubrimiento antirreflectante de un panel solar (<http://www.solociencia.com/ingenieria/08121003.htm>) y depósitos férricos sobre una piedra lasca.

Si bien es cierto que aún se está lejos de poder describir estos sistemas en su totalidad, también es cierto que éstos presentan diversas características en su escala que permiten

su estudio mediante herramientas asociadas a un ente matemático denominado fractal. El estudio de estos sistemas hace uso de diferentes argumentos de escala y fractales que posteriormente se analizará (Barabási et al., 2002) y (Grebenkov, 2005), pudiéndose realizar varios enfoques de carácter general, que se explican a continuación:

- **Modelos Continuos:** Mediante la utilización de ecuaciones diferenciales estocásticas (Castro et al., 2007), (Cuerno et al., 2009), (Muñoz-García et al., 2008), (Castro et al., 2009) y (Keller et al., 2009).
- **Modelos Discretos:** En los que se simula, mediante el empleo de ordenadores, la evolución temporal del sistema. Es usual utilizar el método Monte-Carlo (Tassopoulos et al., 1989), (Family et al., 1984), (Rodríguez-Pérez et al., 2005) y (Rodríguez-Pérez et al., 2007) para hacer las simulaciones. Este método es un método estadístico numérico usado para aproximar expresiones matemáticas complejas difíciles de evaluar de forma exacta. Data aproximadamente del año 1944, donde se utilizó en el desarrollo de simulaciones de problemas probabilísticos de hidrodinámica concernientes a la difusión de neutrones en un material de fisión, cuyo principal objetivo era entender dicho proceso estadístico para el desarrollo de la bomba atómica durante la Segunda Guerra Mundial. Debido a que en este método siempre se utiliza un generador de números aleatorios y la rama principal de la matemática que emplea es la estadística, se denominó Método de Monte-Carlo, haciendo referencia al Casino de Monte-Carlo (Principado de Mónaco), ya que en esa época era “la capital del juego de azar”.

Los Modelos Discretos presentan como principal ventaja el poder imponer las condiciones dinámicas y morfológicas al sistema de estudio, pudiendo seguir su evolución temporal. Por contra, su principal inconveniente estriba en la limitación del estudio por razones de tipo computacional (velocidad de cálculo de la máquina) y de restricción de memoria en los dispositivos informáticos empleados.

Seguidamente se sentarán las bases matemáticas necesarias para la descripción de estos sistemas, siendo tratados desde distintos puntos de vista dependiendo de las necesidades de cada caso.

3.2. Descripción del sistema: ecuación de transporte.

La deposición de partículas sobre una superficie, puede ser descrita como la contribución de dos fases correlativas:

- El transporte de una partícula² simple cerca del depósito.
- El proceso de agregación de la partícula.

En el rango de partículas muy pequeñas (el tamaño característico de éstas es igual al de una celda unidad en la matriz de movimiento), la inercia de las partículas puede ser despreciable, con lo cual, su movimiento puede ser descrito mediante el empleo de dos contribuciones:

- Una componente *determinista* en dirección a la superficie de deposición, asociada ésta a procesos de convección y a la existencia de fuerzas externas³, en particular a las fuerzas foréticas que son aquellas que producen migración en las partículas. Dentro de los procesos foréticos los más comunes son las electroforesis, en la que las partículas migran de un lugar a otro debido a la influencia de un campo eléctrico y la termoforesis, que se debe a la migración debido a un gradiente de temperatura.
- Una componente isótropa *aleatoria*, asociada a un movimiento Browniano.

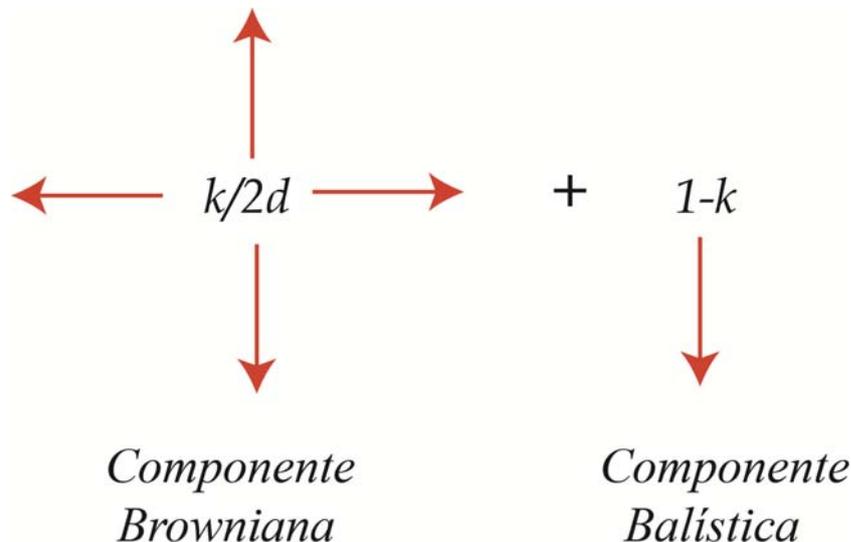


Figura 3.2. Contribuciones del movimiento de una partícula.

² Se considerarán sistemas muy diluidos.

³ Fuerzas de tipo gravitacional, foréticas, de campos eléctricos, magnéticos...

En ausencia de inercia, las partículas de un gas alcanzan una velocidad terminal V , la cual es consecuencia del balance de fuerzas que actúan sobre ellas. Esta velocidad, junto con el movimiento Browniano, caracterizado por el coeficiente de difusión D , están relacionadas con el flujo de partículas mediante la siguiente expresión (Huang et al., 1996 a), (Huang et al., 1996 b) y (Rodríguez-Pérez et al., 2005):

$$j = Vn - D\nabla n \quad (3.1)$$

siendo n el número de partículas por unidad de volumen en la posición r y el tiempo t .

Aplicando la ecuación de conservación del número de partículas, y asumiendo que las fuerzas foréticas y el coeficiente de difusión D permanecen constantes en la región de interés, se obtiene la ecuación de evolución siguiente:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + (V \cdot \nabla)n - D\nabla^2 n = 0 \quad (3.2)$$

En este trabajo se restringirá el análisis a la región en la cual la velocidad de las partículas llega a un límite constante. Así, re-escalando la distancia a una longitud característica a , y expresando el tiempo en unidades de $\tau_{det} = a/V$, siendo V la velocidad característica de las partículas, la ecuación anterior se convierte en una función de un parámetro simple adimensional, llamado *Número de Peclet*, que se define como:

$$P_e = \frac{\tau_{diff}}{\tau_{det}} = \frac{aV}{D} \quad (3.3)$$

donde se ha tenido en cuenta que $\tau_{diff} = a^2/D$. Así, P_e expresa la importancia relativa entre el movimiento difusivo y el determinista de la partícula. Por tanto, la ecuación (3.3) queda como:

$$P_e \left(\frac{\partial}{\partial t} + V \cdot \nabla \right) n - \nabla^2 n = 0 \quad (3.4)$$

Si se asumen condiciones estacionarias de equilibrio, la solución de la ecuación anterior da la probabilidad de que una partícula se pueda desplazar a una posición vecina más próxima, cuyo valor para un sistema d -dimensional es:

$$\frac{1+b}{2d+b} \quad (3.5)$$

para movimientos en la dirección de la superficie. En el caso de movimientos en las otras direcciones se tiene:

$$\frac{1}{2d+b} \quad (3.6)$$

El parámetro b va a controlar la importancia relativa entre el movimiento determinista y el difusivo. Así, para un valor de $b=0$ se obtiene un movimiento de tipo isotrópico RW (*Random Walk*), mientras que para $b \rightarrow +\infty$ se obtiene un movimiento de tipo balístico, con dirección perpendicular al sustrato y sentido hacia el mismo. Un desarrollo similar ha sido realizado en (Tassopoulos et al., 1989), donde se considera que la probabilidad de difusión en cualquier dirección viene dada por $\kappa/2d$, añadiéndose el término $1-\kappa$ a la dirección de movimiento en sentido hacia la superficie, donde el parámetro κ toma valores en el intervalo $[0,1]$. Para $\kappa=1$ el movimiento es isotrópico RW, mientras que para $\kappa=0$ el movimiento es balístico.

Una vez descrito el sistema mediante una ecuación de transporte, se analizará las características fundamentales que poseen los depósitos de partículas que se generan con la deposición. En el siguiente punto se estudian las variables fundamentales que se van a emplear.

3.3. Caracterización de los depósitos: Conceptos de Escala y Conceptos Fractales.

En la creación de depósitos de partículas intervienen numerosos factores, sin embargo, estos pueden ser caracterizados mediante el empleo de ciertos parámetros inherentes a la formación de dichos depósitos. Estos parámetros están agrupados en:

a) Conceptos de Escala.

Agrupar a las variables que caracterizan la distribución de probabilidad de alturas por columnas de un depósito en su crecimiento. Estas variables incluyen los siguientes momentos (Barabási et al., 2002) y (Castro, 2001):

1- Primer Momento: **Altura Media**

La altura media de un depósito en un instante t , para una distribución discreta y continua, se define, respectivamente en el primer y segundo renglón, por:

$$\begin{aligned}\bar{h}(t) &= \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L h(i,t) \\ \bar{h}(t) &= \int_{-\infty}^{+\infty} hP(h)dh\end{aligned}\tag{3.7}$$

siendo $h(i,t)$ la altura de la columna i en un instante t , L el número de columnas del sistema y $P(h)$ la probabilidad de que haya una cierta altura h .

A partir de la ecuación 3.7 se puede definir la porosidad de un depósito mediante la ecuación 3.8 (Tassopoulos et al., 1989):

$$\varepsilon = 1 - \frac{h_m}{\bar{h}}\tag{3.8}$$

siendo h_m el cociente entre el número de partículas depositadas (n) y la anchura del sistema (L), y \bar{h} la altura media real del depósito.

2- Segundo Momento: **Rugosidad**

El Segundo Momento caracteriza la rugosidad de la interfase del depósito, o bien, la anchura de la distribución de probabilidades de alturas. Se define como:

$$\begin{aligned}\omega(L,t) &= \sqrt{\frac{1}{L} \sum_{i=1}^L [h(i,t) - \bar{h}(t)]^2} \\ \omega^2(L,t) &= \int_{-\infty}^{+\infty} (h - \bar{h})^2 P(h)dh\end{aligned}\tag{3.9}$$

siendo \bar{h} la altura media en un instante t .

El comportamiento típico cualitativo en la evolución de la rugosidad de la interfase de un depósito tiene dos regiones claramente diferenciadas separadas por un punto de inflexión (Family et al., 1985) y (Family, 1990). Estas dos regiones son:

- Inicialmente la rugosidad crecerá de forma potencial, de la manera:

$$\omega(L,t) \approx t^\beta, [t \ll t_x]\tag{3.10}$$

El exponente β que caracteriza dicha ley potencial se denomina **exponente de crecimiento**, y describe la dependencia temporal de la rugosidad.

- Este comportamiento potencial en el crecimiento, no se mantendrá indefinidamente, sino que, para tiempos largos el valor de la rugosidad alcanzará un valor máximo al cual se denominará de **saturación**. Para un tamaño del sistema dado, L , el valor de saturación presentará una dependencia con el tamaño de la forma:

$$\omega_{sat}(L) \approx L^\alpha, [t \gg t_x] \quad (3.11)$$

Al exponente α se le denomina **exponente de rugosidad**, y es el segundo parámetro que caracteriza la rugosidad de la interfase.

El tiempo de corte, en el cual los dos comportamientos anteriores intersectan, se denomina **tiempo de saturación**, y viene dado por:

$$t_x \approx L^z \quad (3.12)$$

donde z es el **exponente dinámico**. Todo esto puede verse de forma gráfica en la figura 3.3.

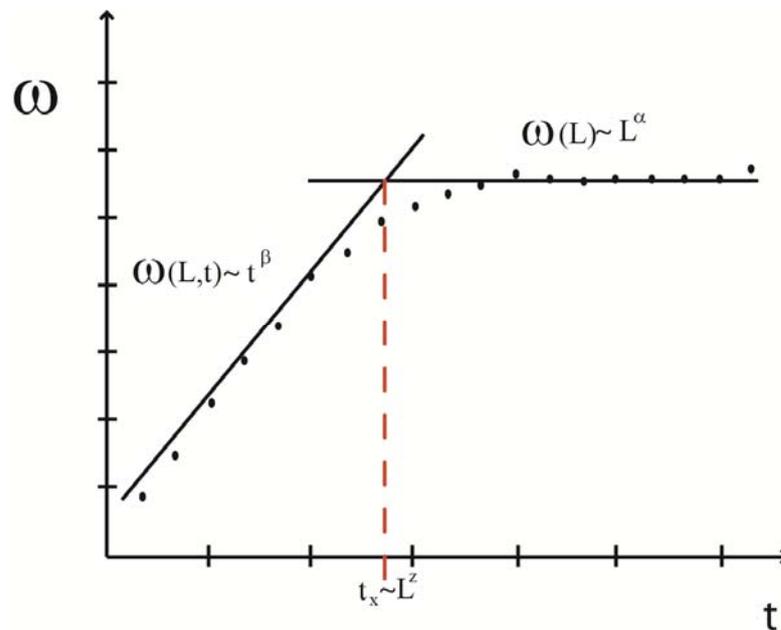


Figura 3.3. Evolución general de la rugosidad en función del tiempo (© 2002, A. -L. Barabási & H. E. Stanley, pp. 22).

Los tres coeficientes α , β y z no son independientes unos de otros. Imponiendo la condición de que la rugosidad a la izquierda del punto de corte

$(\omega(L,t) \approx t^\beta)$ coincida con la rugosidad a la derecha de dicho punto $(\omega_{sat}(L) \approx L^\alpha)$, se obtiene que:

$$z = \frac{\alpha}{\beta} \quad (3.13)$$

3- Tercer Momento: **Coefficiente de Asimetría**

Este momento, denominado *skewness*, da la asimetría de una distribución:

$$m_3 = \frac{1}{L} \frac{\sum_{i=1}^L (h(i,t) - \bar{h})^3}{\omega^3} \quad (3.14)$$

$$m_3 = \int_{-\infty}^{+\infty} (h - \bar{h})^3 P(h) dh$$

Este momento tomará valores cercanos 0, pudiendo ser positivo o negativo. Su interpretación geométrica se puede observar en la figura 3.4. izda., donde valores positivos hacen que la distribución pierda parte de su zona izquierda, mientras que con valores negativos la distribución pierde su cola por la parte de la derecha.

4- Cuarto Momento: **Coefficiente de Apuntamiento**

Por último, el 4º Momento o *Kurtosis*, da idea del aplanamiento de la distribución.

$$m_4 = \frac{1}{L} \frac{\sum_{i=1}^L (h(i,t) - \bar{h})^4}{\omega^4} \quad (3.15)$$

$$m_4 = \int_{-\infty}^{+\infty} (h - \bar{h})^4 P(h) dh$$

Normalmente, este coeficiente se suele medir en una escala en la que 3 es su valor central, ya que éste es el valor característico de una distribución normal (Barabási et al., 1995), aunque algunos autores prefieren normalizar dicho valor central a un valor de cero restándole 3 (Yunker et al., 2013), (Takeuchi et al., 2010) y (Takeuchi et al., 2011). La distribución tendrá una forma más puntiaguda para valores mayores que 3, mientras que adoptará una forma más cuadrada para valores menores de 3, como se puede observar en la figura 3.4 dcha.

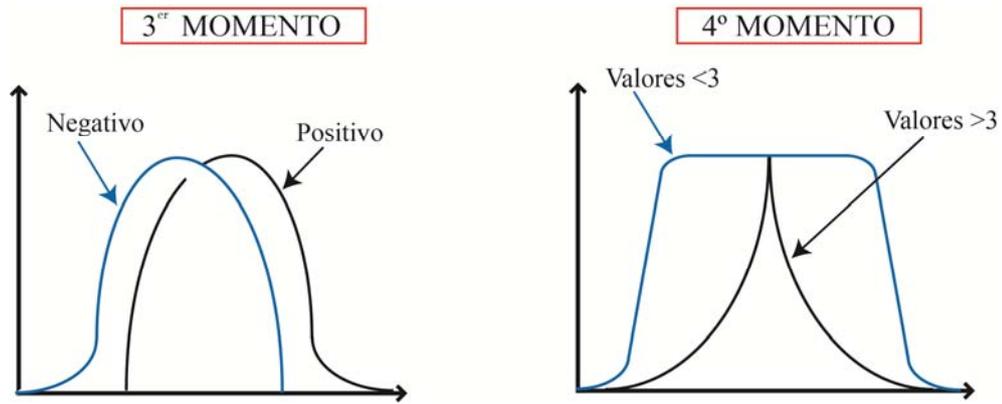


Figura 3.4. Interpretación gráfica del momento de orden 3 (izquierda) y de orden 4 (derecha).

El tercer y cuarto momento son menos robustos, esto es, estadísticamente fluctúan más alrededor de su valor medio, y por tanto son menos utilizados.

b) Conceptos Fractales.

Como se ha comentado, son muchas las manifestaciones de estructuras fractales que se pueden encontrar en la naturaleza. Se sabe que este tipo de geometría está presente, entre otros, en depósitos y agregados coloidales, poliméricos y electroquímicos (como son los generados por el polvo y el smog); en aparatos y estructuras de los seres vivos, (como vasos capilares, tubos intestinales, biliares y bronquiales, redes neuronales...), etcétera.

La observación de la morfología de la interfase de los depósitos de partículas, así como del crecimiento de éstos, lleva a observar que su comportamiento tiene naturaleza fractal. Por ello, se aprovechará esta característica para poder describirlos haciendo uso de los siguientes conceptos:

- Se considerará que un objeto presenta **autosemejanza (self-similarity)**, si éste está formado por partes que son *similares* al resto, o bien, cuando sea invariante bajo una transformación de escala isótropa.
- Un objeto es **autoafín (self-affinity)** cuando es invariante bajo una transformación de escala anisótropa.

Para caracterizar cuantitativamente un **sistema autosemejante**, se tendrá que utilizar las denominadas dimensiones topológicas y fractales. El término de dimensión topológica fue acuñado por Henry Poincaré, el cual la definió de forma inductiva de la siguiente manera:

1. El conjunto vacío tiene dimensión -1.
2. Si los bordes de los entornos pequeños de todos los puntos del ente son espacios $(n-1)$ -dimensionales, decimos que el espacio que se considera es n -dimensional.

Otra definición de dimensión topológica es la que sugirió Hausdorff en 1919, readaptada posteriormente por Besicovich, la cual hoy en día se llama **dimensión de Hausdorff-Besicovich**:

“Si al obtener desde un ente H , N entes iguales, semejantes al original, con razón de semejanza r , entonces la dimensión topológica de H es el número real d_{f-s} que verifica”:

$$N \cdot r^{d_{f-s}} = 1 \quad (3.16)$$

y así, despejando d_{f-s} (dimensión fractal para sistemas autosemejantes) se obtiene:

$$d_{f-s} = \lim_{r \rightarrow 0} \frac{\text{Ln}(N(r))}{\text{Ln}\left(\frac{1}{r}\right)} \quad (3.17)$$

siendo N el número de entes iguales semejantes al original, y r la razón de semejanza.

La dimensión topológica en el sentido de Poincaré coincide generalmente con la dimensión de semejanza de Hausdorff-Besicovich (Sagues et al., 1989), (Kulkarni et al., 2004), (Alves et al., 2006), (Grebenkov, 2005) y (Yu et al., 2002), pero hay ciertos objetos geométricos en los que no ocurre así. Estos objetos geométricos se denominarán, usando la terminología de Benoît Mandelbrot, **Fractales**. Se dice que la dimensión definida por Poincaré es su **dimensión topológica** y que la dimensión por semejanza de Hausdorff-Besicovich es su **dimensión fractal**.

Razonamientos parecidos hay que hacer para poder caracterizar la dimensión fractal de *sistemas autoafines*. Si nos centramos en una subclase especial de fractales, caracterizados por que son descritos mediante unas funciones denominadas *funciones autoafines*⁴, entonces, un análisis de su comportamiento, lleva a la conclusión de que la dimensión fractal para estos sistemas tiene un valor de:

$$d_{f-a} = 2 - \alpha \quad (3.18)$$

siendo α el *exponente de rugosidad*, y d_{f-a} la *dimensión fractal para sistemas autoafines*.

⁴Se analiza esta subclase de fractales ya que la interfase de los depósitos de crecimiento de los sistemas que se estudian son autoafines.

3.4. Descripción del sistema atendiendo a su pertenencia a una Clase de Universalidad.

El conocimiento de los exponentes de rugosidad α , β y z , de un sistema o modelo, permitirá clasificarlo en las llamadas *Clases de Universalidad*, es decir, en conjuntos de sistemas distintos pero con comportamientos iguales. Por ello, en este apartado, se analizarán los modelos más importantes, que a día de hoy, se han desarrollado, obteniendo en cada caso los exponentes de rugosidad pertinentes.

A. MODELOS CONTINUOS

Son modelos cuya caracterización se basa en la resolución de una ecuación diferencial estocástica, derivada a partir de principios de simetría que cumplen esos sistemas.

El objetivo es caracterizar la altura de crecimiento sobre el sustrato mediante una función escalar dependiente de la posición y el tiempo, es decir:

$$h = h(x, t) \quad (3.19)$$

siendo t el tiempo, x un vector d -dimensional y cumpliéndose como condición inicial que $h(x, 0) = 0$. Así, la evolución temporal de la función anterior se puede escribir como:

$$\partial_t h = \phi(h, x, t) \quad (3.20)$$

siendo ∂_t la derivada parcial con respecto al tiempo y $\phi(h, x, t)$ una función genérica de h , x y t y sus derivadas parciales.

La finalidad es analizar las distintas formas que la función $\phi(h, x, t)$ puede tener para cada caso en concreto, y resolver la ecuación diferencial planteada.

1. Crecimiento NO Conservado

Son aquellos sistemas en los que su masa neta no permanece constante, sino que varía en el tiempo. Por tanto, no se cumplirá la relación:

$$\phi = -\nabla J \quad (3.21)$$

siendo J el flujo de materia en este sistema.

Se comenzará planteando los casos más simples para posteriormente ir complicando el sistema a estudio.

Supóngase inicialmente que se tiene una superficie plana a la que llega un flujo

constante de partículas que son depositadas en posiciones aleatorias del suelo. En este caso la función ϕ , puede escribirse como:

$$\phi(x, t) = F = \text{const.} \quad (3.22)$$

y, por tanto se tendrá la ecuación diferencial:

$$\partial_t h = F = \text{const.} \quad (3.23)$$

integrando y poniendo como condición inicial que $h(x, t)=0$, se obtiene:

$$h(x, t) = F \cdot t \quad (3.24)$$

La solución anterior describe un sistema totalmente ideal. Con el fin de hacer más realista la descripción, se supone que el flujo constante de partículas se ve afectado por una aleatoriedad o ruido descrito por la función $\eta(x, t)$. Esta función $\eta(x, t)$ cumplirá dos criterios básicos:

i- Por un lado se supone que es nula en promedio, ya que el número medio de partículas que se depositan en una posición x cualquiera es idéntico a la de cualquier otra posición. Así, promediando el valor de η sobre una colección de sistemas idénticos entre sí se obtendrá un valor nulo:

$$\langle \eta(x, t) \rangle = 0 \quad (3.25)$$

ii- Por otra parte, la función η no tiene una dependencia en x , ya que si la hubiera, se produciría la llegada de más partículas a unas regiones del sustrato que a otras. Más aún, se supone que la llegada de una partícula a una posición x es independiente de la llegada de otras partículas a cualquier otra posición o, a ese mismo sitio en instantes anteriores. Esto implica que el segundo momento del ruido cumpla:

$$\langle \eta(x, t) \eta(x', t') \rangle = 2D \delta(x - x') \delta(t - t') \quad (3.26)$$

habiéndose realizado el promedio sobre una colección de posiciones del sistema idénticos, siendo D la intensidad del ruido y δ la función delta de Dirac.

Con estas condiciones se plantea la siguiente ecuación diferencial:

$$\partial_t h = F + \eta(x, t) \quad (3.27)$$

cuya solución es:

$$h(x,t) = Ft + \int_0^t \eta(x,t') dt' \quad (3.28)$$

de donde:

$$\langle h(x,t) \rangle = F \cdot t \quad (3.29)$$

manteniendo, como en el primer caso, una dependencia con el tiempo lineal.

La rugosidad en este caso no es nula, y toma un valor de:

$$\omega^2 = \langle h^2 \rangle - \langle h \rangle^2 = 2Dt \quad (3.30)$$

El exponente β vale:

$$\beta = \frac{1}{2} \quad (3.31)$$

Por tanto, la inclusión del ruido hace que el sistema tenga una rugosidad no nula que aumenta linealmente con el tiempo.

Con la ecuación 3.28 se puede describir uno de los sistemas de crecimiento más simple que existe, el denominado de ***Deposición Aleatoria (Random Deposition)***, en el cual las partículas se sitúan a una altura de forma estocástica sobre la superficie de contacto, cayendo verticalmente encima de ella, y adhiriéndose en la zona más alta de la posición sobre la que cae. Este sistema tan sencillo no presenta correlaciones entre los distintos puntos de adhesión, de tal manera que, cada punto de crecimiento es independiente del resto.

Con el fin de hacer más realista este modelo, se modifica de forma que las partículas, una vez que llegan al sustrato, no tienen por qué adherirse a la primera partícula encontrada, pudiendo difundirse a lo largo de la superficie dentro de una distancia finita y deteniéndose el proceso cuando la partícula encuentra la posición de altura más baja. Esta capacidad de elección de la posición en la cual se va a adherir la partícula, permite que haya y aparezcan correlaciones entre posiciones vecinas del sistema, lo cual provocará que todos los puntos de la interfase de crecimiento estén correlacionados. Estas correlaciones, como se verá posteriormente, conducirán a una saturación en el valor de la rugosidad de la interfase.

Con el fin de poder construir la ecuación que describa este sistema, no será suficiente con utilizar argumentos físicos como anteriormente se hizo, sino que será necesario el empleo de principios de simetría. Estos principios están guiados por la idea de que la ecuación que describa el sistema será lo más sencilla posible (matemáticamente hablando), y que además cumplirá con las propiedades simétricas del modelo, que son las siguientes:

- ***Invariancia bajo traslaciones temporales.*** La ecuación de crecimiento no dependerá del instante en el cual se define el origen temporal, por tanto, deberá ser invariante bajo la transformada $t \rightarrow t + \delta t$. Por ello la función ϕ no dependerá explícitamente del tiempo.
- ***Invariancia bajo traslaciones espaciales.*** Además de no depender del tiempo, se supondrá que el crecimiento del sistema no dependerá de dónde se toma el origen de las coordenadas, así, bajo una transformada $h \rightarrow h + \delta h$, la ecuación de crecimiento permanecerá invariante.
- ***Invariancia bajo traslaciones en la dirección de crecimiento.*** Esta invarianza es de obligado cumplimiento con el fin de conseguir que la evolución del sistema no dependa de la colocación inicial del substrato, por tanto, bajo la transformación $x \rightarrow x + \delta x$, la ecuación de crecimiento permanecerá invariante.
- ***Simetría de rotación e inversión respecto a la dirección de crecimiento.*** El sistema será invariante bajo cambios del tipo $x \rightarrow -x$, lo cual fuerza a desechar todos aquellos términos que contengan un número impar de derivadas espaciales.
- ***Simetría arriba/abajo para h .*** Esta simetría está íntimamente relacionada con el equilibrio natural de la interfase, ya que la dinámica para puntos por encima o por debajo de la altura media debe de ser la misma. Entonces, no podrán aparecer términos que contengan potencias pares de h , o de algunas de sus derivadas, como (∇h^2) o $\nabla^2 h^3$.

Con todas estas condiciones, el sistema se describirá con la siguiente ecuación diferencial:

$$\partial_t h = F + \nu \nabla^2 h + \eta(x, t) \quad (3.32)$$

donde ν es un coeficiente con dimensiones de difusividad y $\nabla^2 h$ es la tensión

superficial⁵.

A la ecuación (3.32) se la conoce como ecuación de *Edward-Wilkinson (E-W)*, ya que fueron estos autores los primeros que la propusieron (Barabási et al., 2002). Se trata de una ecuación lineal cuya solución se puede obtener cualitativamente mediante un análisis de escala (Barabási et al., 2002) o de forma exacta mediante el empleo de la transformada de Fourier (Castro, 2001). Antes de analizar ambos métodos se considerará por comodidad que el sistema de referencia es co-móvil con la superficie. Así, la velocidad media asociada al flujo de partículas será nula ($F=0$).

La ecuación quedará entonces como:

$$\partial_t h = \nu \nabla^2 h + \eta(x, t) \quad (3.33)$$

Véase ahora cuales son los posibles métodos, mencionados anteriormente, de resolución de dicha ecuación:

I- Resolución mediante aproximación de escala: Se propone un re-escalado de la forma:

$$\begin{aligned} x &\rightarrow bx \\ h &\rightarrow b^\alpha h \\ t &\rightarrow b^z t \end{aligned} \quad (3.34)$$

donde α y z son dos exponentes a determinar. Sustituyendo este re-escalado en la ecuación 3.33 se obtiene:

$$b^{\alpha-z} \frac{\partial h}{\partial t} = \nu b^{\alpha-2} \nabla^2 h + b^{\frac{d-z}{2}} \eta \quad (3.35)$$

donde se ha usado la siguiente propiedad de la delta de Dirac:

$$\delta^d(ax) = \frac{1}{a^d} \delta^d(x) \quad (3.36)$$

para re-escalar la correlación del ruido se ha utilizado:

$$\langle \eta(bx, b^z t) \eta(bx', b^z t') \rangle = 2D \delta^d(bx - bx') \delta(b^z t - b^z t') \quad (3.37)$$

Con el fin de que la ecuación de *E-W* sea invariante para cualquier valor $b \neq 1$ se

⁵ Este término tiende a disminuir la superficie de la interfase.

debe satisfacer que:

$$\begin{aligned}\alpha &= \frac{2-d}{d} \\ \beta &= \frac{2-d}{4} \\ z &= 2\end{aligned}\tag{3.38}$$

II- Resolución exacta: Partiendo de la ecuación 3.33 y aprovechando su carácter lineal, si se hace su transformada de Fourier en el espacio y el tiempo queda:

$$h(\kappa, \omega) = \frac{\eta(\kappa, \omega)}{v\kappa^2 - i\omega}\tag{3.39}$$

siendo $\eta(\kappa, \omega)$ la transformada de Fourier de $\eta(x, t)$, y cumpliéndose que:

$$\langle \eta(\kappa, \omega) \rangle = 0\tag{3.40}$$

$$\langle \eta(\kappa, \omega) \eta(\kappa', \omega') \rangle = 2D \delta^d(\kappa + \kappa') \delta(\omega + \omega')\tag{3.41}$$

Del valor de la altura en el espacio de Fourier se puede obtener la función de correlación:

$$\langle h(\kappa, \omega) h(\kappa', \omega') \rangle = \frac{\langle \eta(\kappa, \omega) \eta(\kappa', \omega') \rangle}{(v\kappa^2 - i\omega)(v\kappa'^2 - i\omega')}\tag{3.42}$$

que haciéndole la transformada inversa da:

$$\langle h(x, t) h(x', t') \rangle = \frac{D}{2v} |x - x'|^{2-d} f\left(\frac{v|t - t'|}{|x - x'|^2}\right)\tag{3.43}$$

siendo $f(u)$ una función de escala con las propiedades:

$$f(u) = \begin{cases} \text{const.} & \text{si } u \rightarrow +\infty \\ u^{\frac{(2-d)}{2}} & \text{si } u \rightarrow 0 \end{cases}\tag{3.44}$$

Comparando la ecuación 3.43 con la siguiente ecuación 3.45:

$$\omega(L, t) \approx L^\alpha f\left(\frac{t}{L^\beta}\right)\tag{3.45}$$

Se obtiene los mismos exponentes que anteriormente (ecuación 3.38).

La ecuación de *Edward-Wilkinson* junto con las otras anteriormente estudiadas, toman como supuesto el hecho de que en los sistemas analizados hay una simetría arriba/abajo (propiedad comentada anteriormente). Esta suposición solo es cierta cuando las partículas (o átomos) que conforman el sistema se adhieren entre si verticalmente.

¿Qué pasaría si, como es de prever, las partículas pueden anexionarse además lateralmente? La respuesta a esta pregunta la dieron *Kardar, Parisi y Zhang*. Para ello supusieron que el crecimiento de un depósito se puede producir en la dirección normal a la superficie en cada punto, dando lugar a un aumento de altura δh cada vez que una partícula se adhiere lateralmente. Gráficamente se muestra en la figura 3.5.

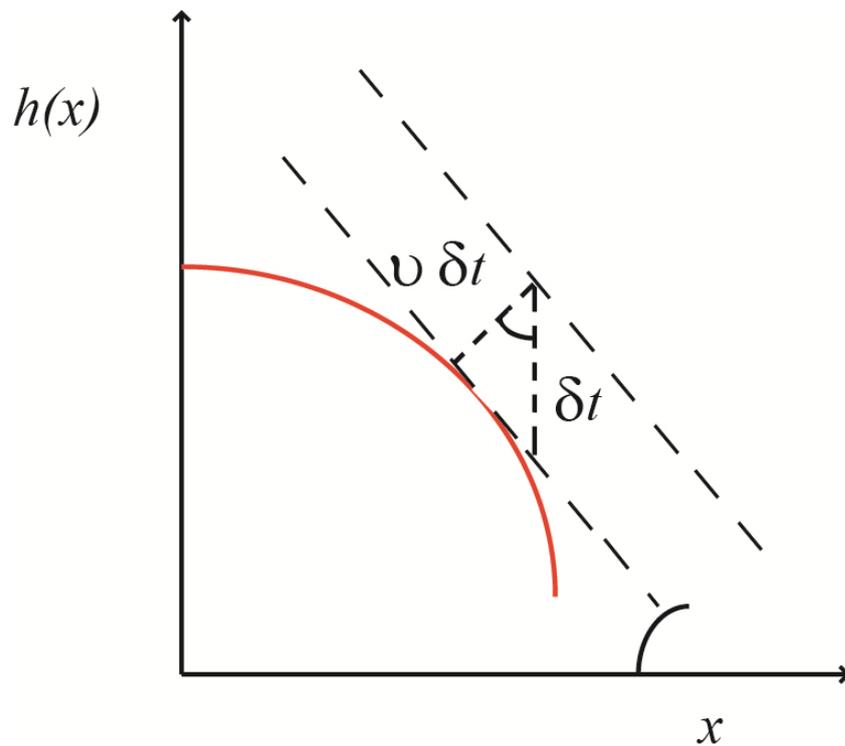


Figura 3.5. Explicación gráfica del origen no lineal de la ecuación de crecimiento (© 2002, A. - L. Barabási & H. E. Stanley, pp. 57).

Aplicando el teorema de Pitágoras se tiene:

$$\delta h = \left[(v\delta t)^2 + (v\delta t \nabla h)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \approx v\delta t \left[1 + (\nabla h)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.46)$$

Si se considera que $|\Delta h| \ll 1$ se puede desarrollar δh , con lo cual si $\delta t \rightarrow 0$ podemos aproximar:

$$\partial_t h \approx v + \frac{v}{2} (\nabla h)^2 \quad (3.47)$$

Esta ecuación indica que el posible crecimiento lateral del sustrato, introduce un término de la forma $(\nabla h)^2$ en la ecuación de *Edward-Wilkinson*. Así se obtiene la ecuación:

$$\partial_t h = F + \nu \nabla^2 h + \frac{\lambda_0}{2} (\nabla h)^2 + \eta(x, t) \quad (3.48)$$

que es conocida como *Ecuación de KPZ*, en honor a sus autores (Kardar et al. 1986), (Ma et al., 2006) y (Failla et al., 2004).

Esta ecuación no es lineal, por lo que sus exponentes característicos no pueden ser calculados exactamente, salvo para el caso de una dimensión donde se obtienen los siguientes valores:

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{1}{2} \\ \beta &= \frac{1}{3} \\ z &= \frac{3}{2} \end{aligned} \quad (3.49)$$

Si se realiza, como en los casos anteriores, un análisis de escala haciendo la transformación $x \rightarrow bx$, $h \rightarrow b^\alpha h$ y $t \rightarrow b^z t$, la ecuación *KPZ* queda:

$$b^{\alpha-z} \frac{\partial h}{\partial t} = \nu b^{\alpha-2} \nabla^2 h + \frac{\lambda}{2} b^{2\alpha-2} (\nabla h)^2 + b^{\frac{d}{2} - \frac{z}{2}} \eta \quad (3.50)$$

Multiplicando ambos miembros por $b^{z-\alpha}$ se obtiene:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \nu b^{z-2} \nabla^2 h + \frac{\lambda}{2} b^{\alpha+z-2} (\nabla h)^2 + b^{\frac{d}{2} - \frac{z}{2} - \alpha} \eta \quad (3.51)$$

El término no lineal impide determinar de forma unívoca los exponentes de rugosidad. Si introducimos los exponentes 3.49, se puede ver que cuando $b \rightarrow +\infty$ el término $\nu b^{z-2} \nabla^2 h$ tiende a 0. Esto implica que a escalas de observación grandes el término más significativo es el $(\nabla h)^2$; sin embargo, a escalas cortas con $b \rightarrow 0$, será el ruido y el término de tensión superficial los más significativos, con lo cual, la ecuación *KPZ* tiende a linealizarse, ya que $(\nabla h)^2$ tiene una contribución despreciable, y tiende a asemejarse a la ecuación de *Edward-Wilkinson*.

2. Crecimiento Conservado

Hasta este punto los sistemas analizados se caracterizan por recibir un aporte neto de materia del exterior. Existen, por otro lado, otros sistemas en los que la masa neta permanece constante, pudiéndose producir un transporte de materia de unas regiones a otras, debido a una posible variación local del potencial químico. En este caso particular, la función genérica asociada a la variación temporal de la altura se puede escribir como:

$$\phi = -\nabla J \quad (3.52)$$

siendo J la corriente de masa debido a la difusión superficial; la cual está relacionada a su vez con las variaciones de potencial químico mediante la relación $J = -\nabla\mu$.

Con el fin de poder establecer una ecuación diferencial para la altura del sistema, hay que determinar el potencial químico local mediante el uso de razonamientos físicos, o de argumentos de simetría como se verá a continuación.

A. Utilizando razonamientos físicos.

La difusión superficial que provoca las corrientes de masa es un proceso activo. El movimiento de un átomo o partícula de un lugar a otro no depende de la altura local de la interfase, sino del número de enlaces que éste debe romper para que la difusión se pueda producir. El número de enlaces de una partícula está relacionado con los detalles geométricos locales. Caben tres posibilidades o configuraciones que se pueden observar en la figura 3.6.

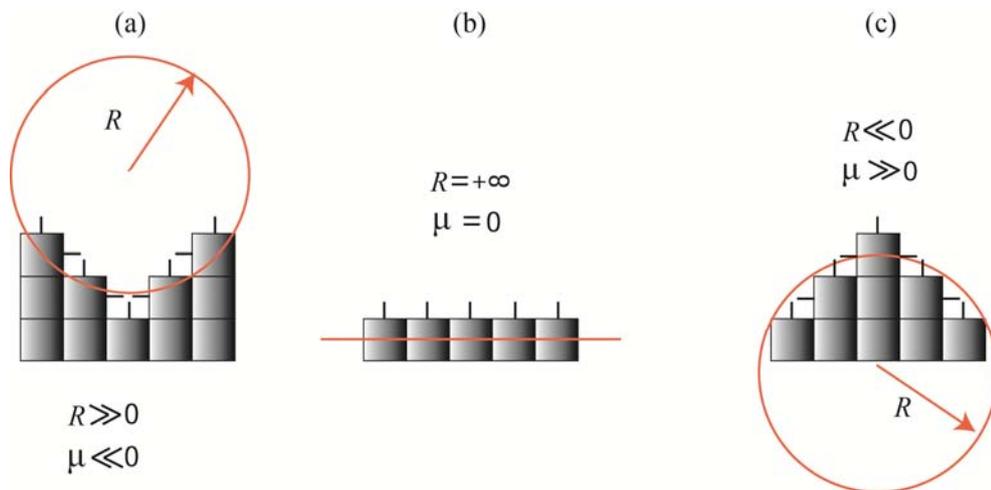


Figura 3.6. Ilustración esquemática de los posibles radios de curvatura de una superficie (© 2002, A. -L. Barabási & H. E. Stanley, pp. 141).

El número de enlaces de una partícula con la interfase depende del radio de curvatura de ésta. Para valores de R positivos, el número de enlaces crece, con lo cual μ es negativo, y la partícula tiene menos probabilidad de difundirse. En cambio, si el radio de curvatura es negativo, el potencial químico es positivo, en cuyo caso la probabilidad de difusión que tiene la partícula aumenta. Con esta simple hipótesis se puede aseverar que el potencial químico que controla la difusión es proporcional a $-1/R$, que a su vez es proporcional a $\nabla^2 h(x,t)$. Así:

$$\mu(x,t) \propto -\nabla^2 h(x,t) \quad (3.53)$$

B. Utilizando argumentos de simetría:

A ese último razonamiento se podría haber llegado mediante el empleo de argumentos de simetría, ya que la probabilidad de difusión de un átomo no depende explícitamente de la altura h de la interfase (debido a que no hay una dependencia con el origen de coordenadas establecido). Por tanto, si el potencial químico tuviera una dependencia con h de la forma ∇h , entonces el coeficiente de adhesión sería diferente si el sistema de coordenadas estuviera inclinado. De este modo, como no ocurre lo anterior, se abandona la dependencia con h de la forma ∇h y se hace proporcional el potencial químico al gradiente de h más bajo posible $\nabla^2 h$. Teniendo en cuenta entonces que:

$$\mu(x,t) \propto -\nabla^2 h(x,t) \quad (3.54)$$

la ecuación diferencial para la altura es:

$$\partial_t h = F - \kappa \nabla^4 h + \eta \quad (3.55)$$

siendo κ una constante y η un ruido blanco.

A la ecuación 3.55 se le denomina **ecuación MBE lineal**, o también **ecuación de Mullins con ruido**. Debido al carácter lineal de la ecuación, puede resolverse de manera equivalente a los métodos utilizados para la resolución de la **ecuación de E-W**, es decir, utilizando el método de aproximación de escala o la transformada de Fourier.

Como se está interesado exclusivamente en las propiedades de escala del sistema, se utilizarán argumentos de escala para su resolución. Re-escalando la ecuación 3.55 con $F=0$ se obtiene la ecuación 3.56.

$$\partial_t h = -\kappa \nabla^4 h + \eta \quad (3.56)$$

si ahora se multiplica ambos miembros por $b^{z-\alpha}$ se encuentra que:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -\kappa b^{z-4} \nabla^4 h + b^{z-d-2\alpha} \eta \quad (3.57)$$

Imponiendo las condiciones de invarianza de escala se obtiene un valor para los exponentes de:

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{4-d}{2} \\ \beta &= \frac{4-d}{8} \\ z &= 4 \end{aligned} \quad (3.58)$$

siendo d la dimensionalidad del sistema. Por tanto, considerando dimensión 1 y 2 se obtiene:

$$d = 1 \Rightarrow \begin{cases} \alpha = \frac{3}{2} \\ \beta = \frac{3}{8} \\ z = 4 \end{cases} \quad (3.59)$$

$$d = 2 \Rightarrow \begin{cases} \alpha = 1 \\ \beta = \frac{1}{4} \\ z = 4 \end{cases} \quad (3.60)$$

En paralelismo con la generalización que se hizo de la ecuación de ***E-W*** lineal a sistemas no lineales, la ecuación ***MBE*** lineal puede generalizarse a sistemas no lineales mediante la inclusión de un término de la forma $\nabla^2 (\nabla h)^2$.

$$\partial_t h = F - \kappa \nabla^4 h + \lambda_1 \nabla^2 (\nabla h)^2 + \eta \quad (3.61)$$

Esta ecuación es invariante traslacional tanto en la dirección de crecimiento $h \rightarrow h + \delta h$, como en la dirección perpendicular a este $x \rightarrow x + \delta x$. Por tanto, también posee simetría rotacional.

Para la resolución de la ecuación 3.61 se hace uso de la dinámica de renormalización de grupos, la cual da unos coeficientes de:

$$\begin{aligned}\alpha &= \frac{4-d}{3} \\ \beta &= \frac{4-d}{8+d} \\ z &= \frac{8+d}{3}\end{aligned}\tag{3.62}$$

siendo otra vez d la dimensionalidad del sistema a estudio.

En este caso los coeficientes pueden obtenerse para cualquier dimensión, cosa que no ocurría cuando se solucionaba la ecuación **KPZ**⁶.

3. Otros Modelos

Existen otros modelos matemáticos más complicados que los anteriormente estudiados, en los cuales, además de los mecanismos involucrados de difusión superficial y de flujo de partículas, se contemplan otros procesos como son los de agregación- evaporación.

Este último comportamiento físico por el cual las partículas de este sistema pueden evaporarse y abandonar definitivamente el sustrato, se debe a la diferencia existente entre el potencial químico medio del vapor y el potencial químico local en un punto de la superficie. Así, la contribución a la altura del sistema por parte de este proceso valdrá:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -B[\mu(x,t) - \bar{\mu}]\tag{3.63}$$

donde B es una constante relacionada con la temperatura, la tensión superficial y la difusividad superficial de las partículas. Por tanto la ecuación total que describe el sistema es:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \nu \nabla^2 h - \kappa \nabla^4 h + B\bar{\mu} + F + \eta\tag{3.64}$$

Esta ecuación lineal contiene todos los posibles términos físicos relevantes que describen el crecimiento de la interfase en un proceso **MBE**⁷.

Un análisis de la ecuación 3.64 muestra que existe diferente comportamiento, y por ello, diferentes soluciones dependiendo de la importancia relativa entre los términos $\nabla^2 h$ y $\nabla^4 h$. Aparece entonces una longitud característica que separa ambas conductas,

⁶ Los coeficientes en este caso están definidos solamente para $d=1$.

⁷ Tensión Superficial, difusión, desorción, flujo de partículas y término de ruido.

que viene dada por:

$$L_1 = \left(\frac{\kappa}{\nu} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.65)$$

siendo κ una función de la temperatura.

- Para $L < L_1$, el término dominante es $\nabla^4 h$, obteniéndose como exponentes los que conseguimos en la resolución de la ecuación **MBE**, cuyos coeficientes se recogen en las ecuaciones 3.58 para el caso lineal, y 3.62 para el no lineal.
- Para $L > L_1$, el término dominante es $\nabla^2 h$, el cual controla el escalado, obteniendo así los mismos coeficientes que conseguimos en la resolución de la ecuación de **E-W**, cuyos exponentes se recogen en la ecuación 3.38.

Desde un punto de vista experimental es muy importante conocer L_1 para predecir cuáles van a ser las condiciones del sistema. Para ello se deben calcular las variables ν y κ . La variable ν puede ser calculada mediante simulaciones numéricas, siendo ésta despreciable para sistemas con desorción irrelevante. Por otro lado κ , cuyo origen es la difusión superficial, dependerá exponencialmente del inverso de la temperatura.

Una variación de la ecuación lineal 3.64 consiste en su generalización a la situación no lineal, su forma es:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \nu \nabla^2 h + \frac{\lambda}{2} (\nabla h)^2 - \kappa \nabla^4 h + \lambda_1 \nabla^2 (\nabla h)^2 + F + \eta(x, t) \quad (3.66)$$

que corresponde a la ecuación de **KPZ** generalizada a un proceso de desorción.

B. MODELOS DISCRETOS

Hasta ahora se han estudiado y descrito los sistemas mediante el planteamiento de ecuaciones diferenciales basadas en criterios físicos y de simetría, los cuales aportan información sobre el comportamiento asintótico de los sistemas. Existe otra forma alternativa para abordar el problema que se basa, como se mencionó al principio del capítulo, en el empleo de simulaciones por ordenador, normalmente mediante **Modelos de Monte-Carlo (M-C)**. Este método es más directo en la medida en que describe

físicamente tanto el sistema⁸, como la dinámica de movimiento de las partículas.

Esta metodología presenta como principal inconveniente la limitación de memoria y velocidad impuesta por la propia máquina en la que se realizan las simulaciones. Además, normalmente se repite el experimento un gran número de veces para posteriormente promediar los valores conseguidos.

La adecuación de los resultados obtenidos mediante ambos métodos será un buen criterio para conocer la bonanza de estos.

Dentro de los modelos discretos se puede hacer la distinción entre aquellos en los que la evolución depende del punto sobre el que se deposita la partícula, de la altura de dicho punto y los lugares vecinos, llamados *modelos locales*, y aquellos en los que el aspecto de una región del sistema puede afectar al crecimiento de otra, denominados *modelos no locales*.

Siguiendo un orden creciente de complejidad se empezará estudiando los modelos locales.

i. Modelos Locales

Antes de pasar a su desarrollo matemático, mencionaremos que todos los modelos que se van a exponer han sido tratados anteriormente mediante una descripción continua.

a. Deposición Aleatoria

Se trata del modelo más sencillo. En este modelo el crecimiento de cada columna es independiente del de las otras, no existiendo por tanto correlación entre dos puntos cualesquiera del depósito (Santos et al., 2006), (Kolakowska et al., 2004), (Barabási et al., 2002) y (Kardar, 2000). En estas condiciones, la rugosidad de la interfase o intercara depende exclusivamente de las características del generador de números aleatorios.

⁸ En cuanto a tamaño, morfología, estructura de la superficie de deposición, condiciones laterales...

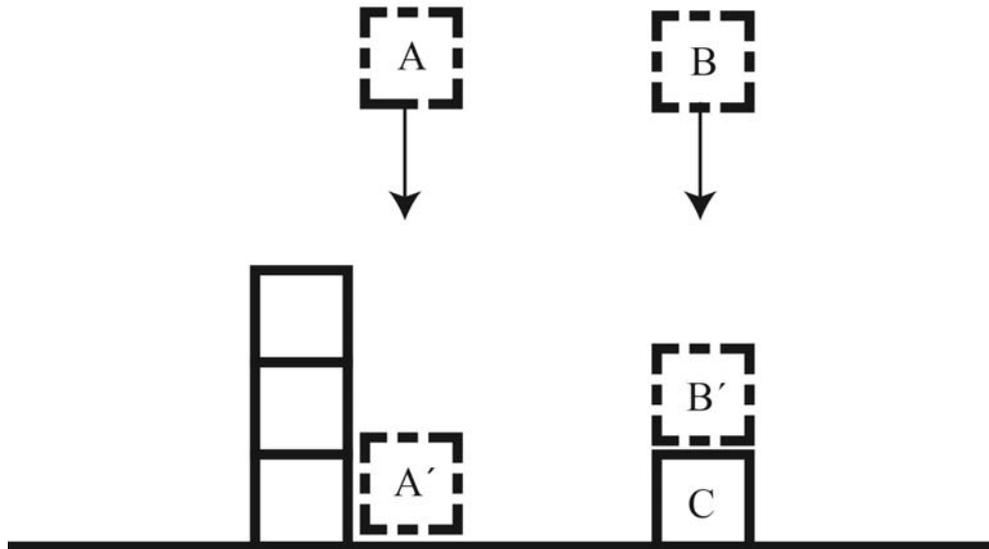


Figura 3.7. Dinámica gráfica básica del modelo de Deposición Aleatoria (© 2002, A. -L. Barabási & H. E. Stanley, pp. 38).

Si definimos un sistema de anchura L (número de columnas del sistema), la probabilidad de crecimiento de una columna es:

$$P = \frac{1}{L} \quad (3.67)$$

Así cuando se hallan depositado N partículas, la probabilidad de que una columna tenga una altura h es de:

$$P(h, N) = \binom{N}{h} p^h (1-p)^{N-h} \quad (3.68)$$

En este tipo de sistemas el tiempo se discretiza a un valor mínimo de $t = N/L$ ⁹. Así la altura media del depósito será:

$$\langle h \rangle = \sum_{n=1}^N h P(h, N) = Np = \frac{N}{L} = t \quad (3.69)$$

y la rugosidad valdrá:

$$\omega^2(t) = \langle h^2 \rangle - \langle h \rangle^2 = Np(1-p) = t(1 - \frac{1}{L}) \quad (3.70)$$

Luego $\omega(t) \sim t^{1/2}$, así que:

⁹ Este tiempo define el número medio de capas depositadas.

$$\beta = \frac{1}{2} \quad (3.71)$$

En este modelo la rugosidad crece indefinidamente con el tiempo de forma lineal, por lo que nunca se alcanzará la saturación, no estando así definido el exponente de rugosidad α .

b. Deposición Aleatoria con Relajación Superficial (RDRS)

Una posible modificación del modelo anterior consiste en permitir que las partículas, una vez que llegan al sustrato, puedan difundirse sobre la superficie una distancia finita, pudiendo quedarse en el sitio al que llegan primeramente, o caer a uno de los posibles laterales con mayor profundidad (Lebovka et al., 2004) y (Chame et al., 2002). Gráficamente se expresa en la figura 3.8.

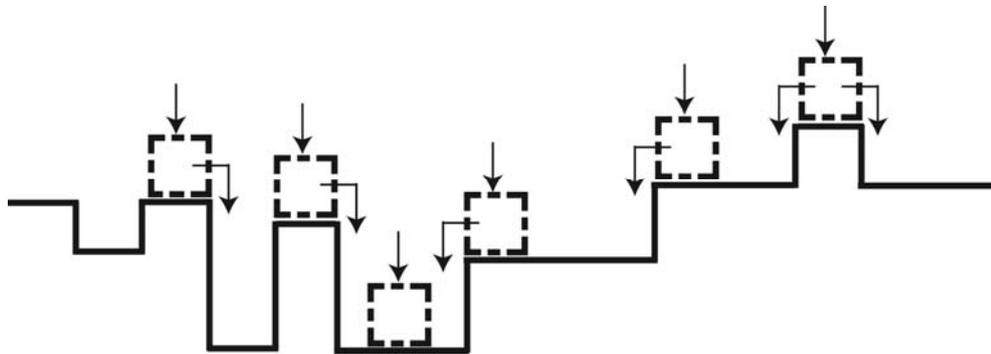


Figura 3.8. Dinámica gráfica básica del modelo de Deposición Aleatoria con Relajación Superficial (© 2002, A. -L. Barabási & H. E. Stanley, pp. 45).

El hecho de incluir esta posibilidad dinámica implica la aparición de correlaciones entre los diferentes puntos del sustrato. De tal manera que el sistema evolucionará alcanzando una saturación en la rugosidad de la interfase. Simulaciones del modelo llevan a la obtención de los coeficientes siguientes:

$$\begin{aligned} \alpha &= 0,48 \pm 0,02 \\ \beta &= 0,24 \pm 0,01 \end{aligned} \quad (3.72)$$

que son acordes, dentro de su intervalo de error, con los coeficientes obtenidos mediante la ecuación de *Edward-Wilkinson*. Sin embargo, este modelo adolece de una limitación dinámica, y es que no permite un crecimiento lateral del sistema. Para ello se debe recurrir a la siguiente descripción.

c. Deposición Balística (BD)

En la dinámica de este sistema las partículas aparecen una tras otra a una determinada

altura sobre el sustrato. Dichas partículas describen trayectorias rectas hacia abajo y se adhieren tanto vertical como lateralmente con la primera partícula que encuentran en su camino como se muestra en la figura 3.9.

Este modelo fue introducido con el propósito de poder describir la creación de agregados coloidales (Lebovka et al., 2004), (Chame et al., 2002), (Krech, 1996), (Yu et al., 2002), (Aarão, 2006), (Aarão, 2002), (D'Souza et al., 1998), (D'Souza et al., 1997), (Meakin et al., 1986), (Krug et al., 1990), (Karunasiri et al., 1989) y (Kardar, 2000). Se caracteriza primordialmente por la capacidad de crecimiento lateral de las ramificaciones, característica no lineal descrita por la ecuación **KPZ**.

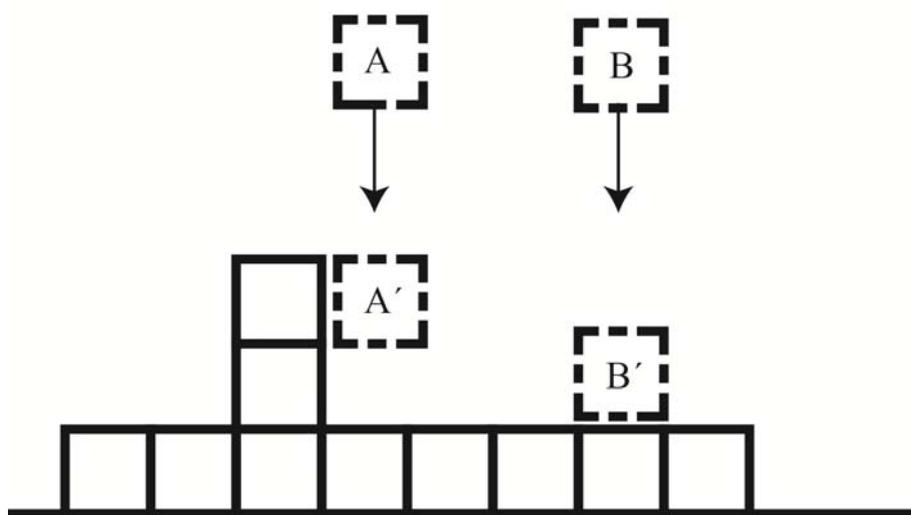


Figura 3.9. Dinámica gráfica básica del modelo de Deposición Balística (© 2002, A. -L. Barabási & H. E. Stanley, pp. 79).

Los valores en este caso de los exponentes de escala son:

$$\begin{aligned} \alpha &= 0,47 \pm 0,02 \\ \beta &= 0,33 \pm 0,01 \end{aligned} \tag{3.73}$$

que están de acuerdo con los experimentos obtenidos en la clase de universal **KPZ**.

Estos modelos discretos analizados, conforman la base de otros posibles modelos más complejos, que tienen en cuenta procesos físicos más complicados como son la difusión superficial, la desorción, la existencia de potenciales químicos y físicos, etc.

La creación de modelos de este último tipo, implica un grado de complejidad muy elevado, influyendo directamente en la posibilidad de poder obtener resultados experimentales de manera sencilla.

ii. Modelos No Locales

Dentro de este grupo, tienen una gran relevancia el modelo de Agregación Limitada por Difusión (DLA) y el de Deposición Balística sobre un sustrato inclinado.

a. *Agregación Limitada por Difusión (DLA)*

En este modelo se parte de una partícula semilla fija, situada en un espacio normalmente bidimensional¹⁰. A cierta distancia R , aparecen de forma aleatoria sobre el perímetro de un círculo otra partícula, la cual describe un movimiento errático por el sustrato hasta que se adhiere a la partícula semilla. El proceso se itera tantas veces como partículas se quieran depositar. La adhesión de unas partículas a otras conforma lo que se denomina un clúster, caracterizado por tener propiedades fractales, entre las cuales la más importante es la de autosimilaridad (Sagués et al., 1989), (Huang et al., 1996 a), (Huang et al., 1996 b), (Shitamoto et al., 1998), (Okutami et al., 1998), (Rodríguez-Pérez et al., 2005), (Tassopoulos et al., 1989) y (Nagatani et al., 1989).

Este tipo de procesos de crecimiento es característico de sistemas como la electrodeposición, la rotura dieléctrica, el crecimiento de dendritas y copos de nieve, cristalización de capas delgadas, fenómenos geológicos como el desequilibrio producido en texturas de mineral de silicato, crecimiento de bacterias, de neuronas, etc.

El crecimiento en este caso suele llevarse a cabo sobre una única semilla, generándose por tanto un crecimiento radial entorno de ésta como se muestran en la figura 3.10.

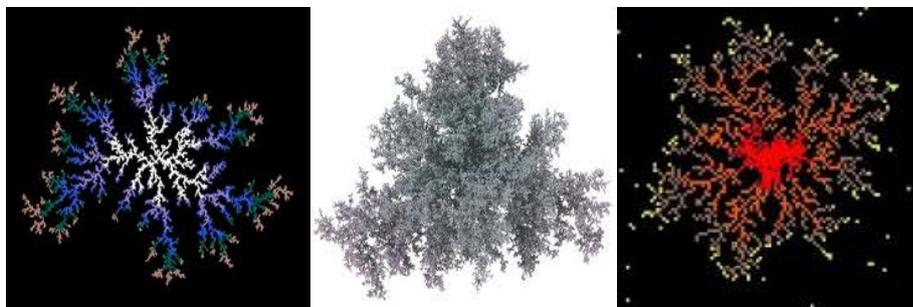


Figura 3.10. Distintos depósitos del tipo DLA. (<http://rsbweb.nih.gov/ij/plugins/DLA.html>), (<http://math.berkeley.edu/~chr/research/3d-dla/>) y (<http://education.mit.edu/starlogo/samples/dla.html>)

¹⁰ Debido principalmente a la limitación de cálculo de los ordenadores no se hacen con 3 dimensiones.

b. Deposición balística sobre Superficie Oblicua

En este modelo se mantienen las reglas dinámicas de comportamiento de la deposición balística de partículas, alterándose única y exclusivamente el sustrato de crecimiento, ya que en vez de ser éste horizontal, tiene cierta angulación (Dong et al., 1996) y (Yu et al 2002).

Este tipo de alteraciones favorece el crecimiento de las ramas con mayor altura, en detrimento de las que tienen menor. Los depósitos en estos casos crecen mucho más rápido que cuando el sustrato es horizontal, incrementándose el tamaño de los huecos dentro de dicho depósito.

3.5. Bibliografía.

1. F. D. A. Aarão Reis. “Relaxation to steady states and dynamical exponents in deposition models”. *Phys. Rev. A* **316**, pp. 250-258 (2002).
2. F. D. A. Aarão Reis. “Roughness fluctuations, roughness exponents and the universality class of ballistic deposition”. *Phys. Rev. A* **364**, pp. 190- 196 (2006).
3. S. G. Alves y S. C. Ferreira Jr.. “Aggregation in a mixture of Brownian and ballistic wandering particles”. *Cond-mat/0604256*, 10 Apr. (2006).
4. A.-L. Barabási y H. E. Stanley. “Fractal Concepts in Surface Growth”. Ed. Cambridge University Press (2002).
5. M. Castro. “Mecánica Estadística y Aplicaciones de Modelos de Proceso de Crecimiento”. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid (2001).
6. A. Chame y F. D. A. Aarão Reis. “Crossover effects in a discrete deposition model with Kardar-Parisi-Zhang scaling”. *Cond-mat/0210562v1*, 24 Oct. (2002).
7. L. Dong, R. W. Smith y D. J. Srolovitz. “A two-dimensional molecular dynamics simulation of thin film growth by oblique deposition”. *J. Appl. Phys.* **80**, pp. 5682-5690 (1996).
8. R. M. D’Souza. “Anomalies in simulations of Nearest Neighbor Ballistic Deposition”. *J. Modern Phys. C* **8**, pp. 941-951 (1997).
9. R. M. D’Souza, Y. Bar-Yam y M. Kardar. “Sensitivity of ballistic deposition to

- pseudorandom number generators”. *Phys. Rev. E* **57**, pp. 5044-5052 (1998).
10. R. Failla, P. Grigolini, M. Ignaccolo y A. Schwettmann. “The random growth of interfaces as a subordinated process”. *Phys. Rev. E* **70**, pp. 010101(1-4) (2004).
 11. F. Family. “Dynamic Scaling and Phase Transition in Interface Growth”. *Phys. Rev. A* **168**, pp. 561-580 (1990).
 12. F. Family y T. Vicsek. “Scaling of the active zone in the Eden process on percolation networks and the ballistic deposition model”. *J. Phys. A: Math. Gen.* **18**, pp. L75-L81 (1985).
 13. D. S. Grebenkov. “What Makes a Boundary Less Accessible”. *Phys. Rev. Lett.* **95**, pp. 200602(1-4) (2005).
 14. W. Huang y D. B. Hibbert. “Fast fractal growth with diffusion, convection and migration by computer simulation: Effects of voltage on probability, morphology and fractal dimension of electrochemical growth in a rectangular cell”. *Phys. Rev. A* **233**, pp. 888-896 (1996).
 15. W. Huang y D. B. Hibbert. “Computer modeling of electrochemical growth with convection and migration in a rectangular cell”. *Phys. Rev. E* **53**, pp. 727-730 (1996).
 16. M. Kardar. "Roughness and ordering of growing films”. *Physica A* **281**, pp. 295-310 (2000).
 17. M. Kardar, G. Parisi y Yi-Ch. Zhang. “Dynamic Scaling of Growing Interfaces”. *Phys. Rev. Lett.* **56**, pp. 889-892 (1986).
 18. R. P. U. Karunasiri, R. Bruinsma y J. Rudnick. “Thin-Film Growth and the Shadow Inestability”. *Phys. Rev. Lett.* **62**, pp. 788-791 (1989).
 19. A. Kolakowska, M. A. Novotny y P. S. Verma. “Roughening of the (1+1) interfaces in two-component surface growth with an admixture of random deposition”. *Cond-mat/0403341 v2*, 9 Jul. (2004).
 20. M. Krech. “Short-time scaling behavior of growing interfaces”. *Cond-mat/9609230*, 24 Sep. (1996).
 21. J. Krug y P. Meakin. “Universal finite-size effects in the rate of growth processes”. *Journal of Physics A, Gen.* **23**, pp. 987-994 (1990).
 22. P. Kulkarni y P. Biswas. “A Brownian Dynamics Simulation to Predict Morphology of Nanoparticle Deposits in the Presence of Interparticle

- Interactions”. *Aerosol Science and Technology* **38**, pp. 541-554 (2004).
23. M. I. Lebovka, S. S. Manna, S. Tarafdar y N. V. Vygornistskii. “Percolation in deposits for competitive model in (1+1)-dimensions”. *Phys. Rev. A* **339**, pp. 385-391 (2004).
24. L. Lopez-Tomas, J. Mach, P. P. Trigueros, F. Mas, J. Claret y F. Sagues. “Quasi-Twodimensional Electrodeposition: a Summarized Review on Morphology on Growth Mechanisms”. *Chaos, Solitons and Fractals* **6**, pp. 287-294 (1995).
25. K. Ma, J. Jiang, C. B. Yang. “Scaling behavior of roughness in the two-dimensional Kardar-Parisi-Zhang growth”. *Phys. A* **378**, pp. 194-200 (2006).
26. K. V. McCloud, M. L. Kurnaz y J. V. Maher. “Deposition rate effects on rough surfaces formed by sedimenting particles”. *Phys. Rev. E*, **56**, pp. 5768-5771 (1997).
27. P. Meakin, P. Ramanlal, L. M. Sander y R. C. Ball. “Ballistic deposition on surfaces”. *Phys. Rev. A*, **34**, pp. 5091-5103 (1986).
28. T. Nagatani y Y. Usami. “Pattern formation in nonlinear diffusionlimited aggregation”. *Phys. Rev. A* **39**, pp. 2169-2174 (1989).
29. O. Okutami, H. Shitamoto y T. Nagatani. “Monte Carlo Simulation of Coverage in Two-Dimensional Thin-Layer Electrodeposition”. *Heat Transfer-Japanese Research* **27**, pp. 365-375 (1998).
30. D. Rodríguez-Pérez, J. L. Castillo y J. C. Antoranz. “Relationship between particle deposit characteristics and the mechanism of particle arrival”. *Phys. Rev. E*, **72**, 021403 (2005).
31. F. Sagues y J. M. Costa. “A Microcomputer Simulation of Fractal Electrodeposition”. *J. Chem. Education* **66**, pp. 502-507 (1989).
32. M. Santos, W. Figueiredo y F. D. A. Aarão. “Growth exponents in surface models with non-active sites”. *Phys. Rev. A* **371**, pp. 92-95 (2006).
33. S. Schollmeier y G. Kasper. “Particulate structures on single fibers with increasing particle loading”. *Abstracts of the European Aerosol Conference-04*, pp. 517-518 (2004).
34. M. Schröter, K. Kassner, I. Rehberg, J. Claret y F. Sagués. “Does ohmic heating influence the flow field in thin-layer electrodeposition?”. *nlim.PS/0204016 v2*, 26 Aug. (2002).

35. M. Semmler, E. K. Mann, J. Ricka y M. Borkove. “Diffusional Deposition of Charged Latex Particles on Water-Solid Interfaces at Low Ionic Strength”. *American Chem. Society* **14**, pp. 5127-5132 (1998).
36. H. Shitamoto, O. Okutani y T. Nagatani. “Deposit profiles in twodimensional electrochemical deposition”. *Journal of Physics D* **31**, pp. 1155-1162 (1998).
37. K. A. Takeuchi and M. Sano. “Universal Fluctuations of Growing Interfaces: Evidence in Turbulent Liquid Crystal”. *Phys. Rev. Lett.* **104**, 230601 (2010).
38. K. A. Takeuchi, M. Sano, T. Sasamoto and H. Spohn. “Growing interfaces uncover universal fluctuations behind scale invariance”. *Sci. Rep.* **1**, 34 (2011).
39. M. Tassopoulos, J. A. O’Brien y D. E. Rosner. “Simulation of Microstructure/Mechanism Relationships in Particle Deposition”. *AIChE Journal* **35**, pp.967-980 (1989).
40. C. H. Wu, C. Y. Dai, K. Y. Yang y L. Y. Chen. “Effects of bent tube deformation on particle deposition”. *Abstracts of the European Aerosol Conference-04*, pp. 639-640 (2004).
41. J. Yu y J. G. Amar. “Dynamical scaling behavior in twodimensional ballistic deposition with shadowing”. *Phys. Rev. E* **66**, pp. 021603(1-8) (2002).
42. P. J. Yunker, M. A. Lohr. “Effects of Particle Shape on Growth Dynamics at Edges of Evaporating Drops of Colloidal Suspensions”. T. Still, A. Borodin, D. J. Durian and A. G. Yodh, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 035501 (2013).

CAPÍTULO 4. MÉTODO

CAPÍTULO 4. MÉTODO

4.1. Simulaciones de Monte-Carlo.

Para la realización de este estudio se han llevado a cabo simulaciones de Monte-Carlo (Aarão, 2002), (Lončarević et al., 2007), (Santos et al., 2006) y (Zhang et al., 2006) de dos sistemas. Uno que se denominará con el acrónimo SARM (Standard Adherence Rule Model), el cual está desarrollado en parte por otros autores, (Cordeiro et al., 2001), (Kapral et al., 1986), (Lebovka et al., 2004), (Rodríguez-Pérez et al., 2003), (Rodríguez-Pérez et al., 2004), (Rodríguez-Pérez et al., 2005), (Rodríguez-Pérez et al., 2007) y (Tassopoulos et al. 1989) y que está caracterizado por la falta de un potencial de adhesión entre partículas. El otro, al que se nombrará como PARM (Potential Adherence Rule Model), que cuenta con la incorporación de una barrera de potencial de adhesión asimétrico entre partículas. Los dos modelos se estudian sobre dos superficies distintas, una plana y otra con una cavidad rectangular.

Los implementación de dichos modelos se ha realizado en lenguaje de programación C++, mediante el desarrollo y compilación a través del programa Borland® C++ versión 5.02. El programa se ha ejecutado en el entorno Microsoft® Windows XP.

Para la creación de los gráficos vectoriales se ha empleado el programa Xmgr versión 4.1.2 dentro del entorno Linux (Ubuntu), así como el programa OriginPro® 8 SR0 v8.0724 (B724), con Copyright ©1991-2077 OriginLab Corporation.

Para la creación de los dibujos y tratamiento de gráficas se ha empleado el programa Adobe® Illustrator® CS6.

Por otra parte, y con el fin de obtener la dimensión fractal de los depósitos se ha hecho uso del plugin *FracLac 2.5*, incluido en el software libre de tratamiento de imágenes *ImageJ 1.46r*.

Para la obtención de datos, los programas generados (ejecutables) se han corrido en tres ordenadores portátiles de forma paralela, equipados con procesadores Intel® Pentium® IV, Celeron® y Core® 2 Duo. Las simulaciones realizadas se repetían 25 veces con el fin de promediar los resultados.

El tiempo invertido en la realización de dichas simulaciones teniendo en cuenta las características de los ordenadores empleados ha sido muy diverso, yendo desde unas cuatro horas en las deposiciones más balísticas, hasta cuatro semanas en el caso más difusivo. En total, y teniendo en cuenta la cantidad de dinámicas simuladas, la obtención de datos ha llevado más de dos años.

En cuanto al generador de números aleatorios, se ha empleado el siguiente código en Borland® C++:

$$\begin{aligned} \text{Rand() } & \left(\left(\text{semilla} = \left(\left(\text{semilla} * \text{PRIME} \right) \& \text{MASK} \right) \right) * \text{SCALE} \right) \\ \text{Randint(a,b)} & \left(\left(\text{int} \right) \left(a - \left(b - a + 1 \right) * \text{Rand}() \right) \right) \end{aligned} \quad (4.1)$$

con:

$$\begin{aligned} \text{MASK} &= 2147483647 \\ \text{PRIME} &= 65539 \\ \text{SCALE} &= 4656612875^{-9} \end{aligned} \quad (4.2)$$

Se trata de una función generadora pseudoaleatoria cuya periodicidad depende de la “*semilla*” inicial que se le administre, y que tiene que ser un número entero. En

este caso la periodicidad mínima era de 2^{24} y la máxima 2^{29} , que es suficientemente elevada para nuestros propósitos¹¹, Otros autores, como D'Souza (D'Souza, 1997), (D'Souza et al., 1998), han estudiado la influencia que estos generadores tienen en los resultados finales de los depósitos, de tal manera que, para asegurar la bondad de dichos generadores, los han sometido a diferentes test entre los que están el test "t" de student, el χ^2 , y la construcción de gráficas de rugosidad comparando los resultados para distintas funciones pseudoaleatorias. Han llegado a la conclusión de que dichos generadores son válidos para su uso en los modelos Monte-Carlo.

4.2. Estructura del Modelo.

El sistema sobre el cual se va a desarrollar las simulaciones de Monte-Carlo consiste en una red ortogonal bidimensional, definida por una matriz de retícula cuadrada y de tamaño $L \times Q$, siendo L el número de columnas (anchura del sistema), y Q el número de filas (altura de la matriz), como puede observarse en la figura 4.1. Esta matriz tendrá condiciones periódicas de contorno laterales, de tal manera que una partícula que la abandone por la derecha aparecerá a la misma altura por la izquierda y viceversa. Cualquier partícula que salga de la matriz por su parte superior no será tenida en cuenta, abandonando definitivamente el sistema, y se procederá a la incorporación de una nueva partícula a depositar. Las partículas aparecerán de una en una a una cierta altura prefijada inicialmente desde suelo (h_o), con un valor tal que $0 < h_o < Q$. El valor de esta altura dependerá del mayor o menor carácter difusivo del movimiento de las partículas, pero será tal que en todos los casos será mayor que la altura máxima que alcanzará el depósito de las 10^6 partículas utilizadas. Estas condiciones iniciales de salida de las partículas hace que las simulaciones sean más largas y tediosas que la que emplean otros autores (Barabási et al., 1995), (Rodríguez-Pérez et al., 2005) y (Rodríguez-Pérez et al., 2007), ya que éstos, con el fin de acelerar la creación del sustrato, introducen las partículas a una altura prefijada por encima de la altura máxima del depósito en cada momento. Eso implica que la distancia entre las partículas introducidas en el sistema y el depósito siempre será la misma, mientras que con el método que se emplea en este trabajo, dicha distancia disminuye a medida que el depósito aumenta. Esta elección se

¹¹ La dependencia de la periodicidad con la Semilla inicial puede verse en el Apéndice 3.

sustenta en el hecho de que se considera físicamente más realista, aunque comparaciones entre ambos métodos arrojan concordancia en los resultados finales.

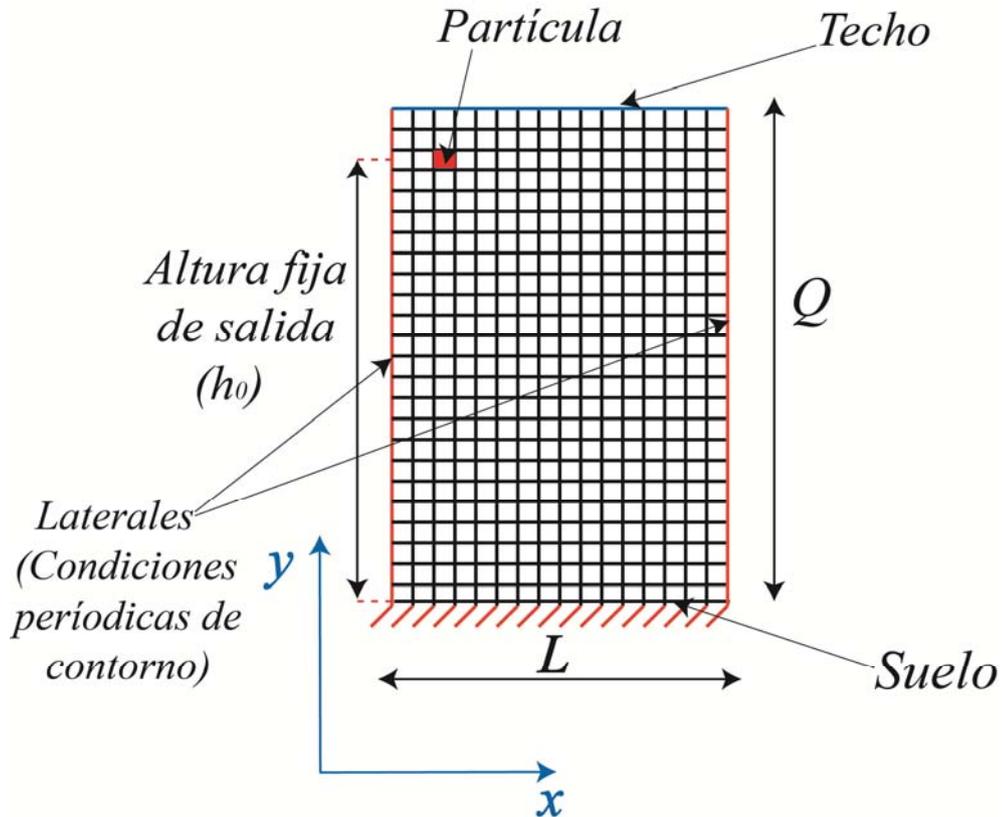


Figura 4.1. Esquema de la Red Ortogonal.

Se han estudiado dos morfologías diferentes en la geometría sobre la que se realiza la deposición, como se muestra en la figura 4.2.

A. Sobre *Superficie Plana*.

B. Sobre *Superficie con Relieve Rectangular*.

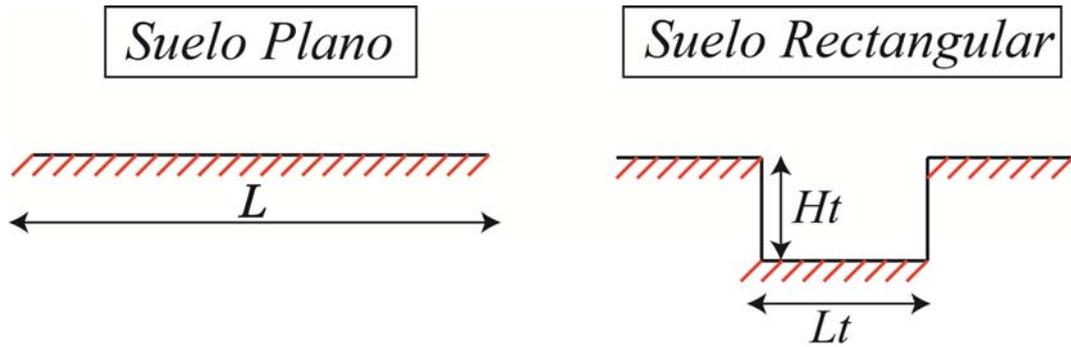


Figura 4.2. Tipos de suelo de deposición empleados en las simulaciones.

Donde H_t y L_t son la profundidad y anchura del canal respectivamente. Al cociente entre estas dos últimas variables se le denominará **Razón de Aspecto del Canal** (*Aspect Ratio*), es una magnitud adimensional que se representará mediante la letra A y es definida por autores como (Cooke et al., 1989), (Cale et al., 1990), (Yuuki et al., 1989), (Mali et al., 1999), (O'Sullivan et al., 2000) y (Rodgers et al., 1998) como:

$$A = \frac{H_t}{L_t} \quad (4.3)$$

En este trabajo consideraremos el estudio sobre superficie con relieve cuadrado (razón de aspecto $A=1$), aunque en ciertos momentos, y según sea necesario, se considerará también un canal rectangular.

Por otra parte, se considerará una unidad de tiempo en las deposiciones a la adhesión de una partícula al sustrato. Así un depósito formado por N partículas tardará en crearse un total de N instantes temporales. Este intervalo temporal no coincide ni con el tiempo necesario real que se necesita para llevar a cabo la simulación en el ordenador, ni con el tiempo necesario para llevar a cabo la deposición experimentalmente.

4.3. Dinámica de las partículas.

Las partículas empleadas se caracterizarán por tener el mismo tamaño que la celda unidad que las contiene, teniendo estas un tamaño cuadrado de lado unitario. El sistema (creación de un sustrato) evolucionará en el tiempo de tal manera que, como se ha visto anteriormente, se considerará un instante en su evolución la adhesión de una partícula sobre el sustrato. Desde que se sitúa una partícula hasta que ésta se adhiere al depósito,

el comportamiento que dirige el movimiento está constituido por la suma de dos contribuciones, como se puede observar en la figura. 4.3.

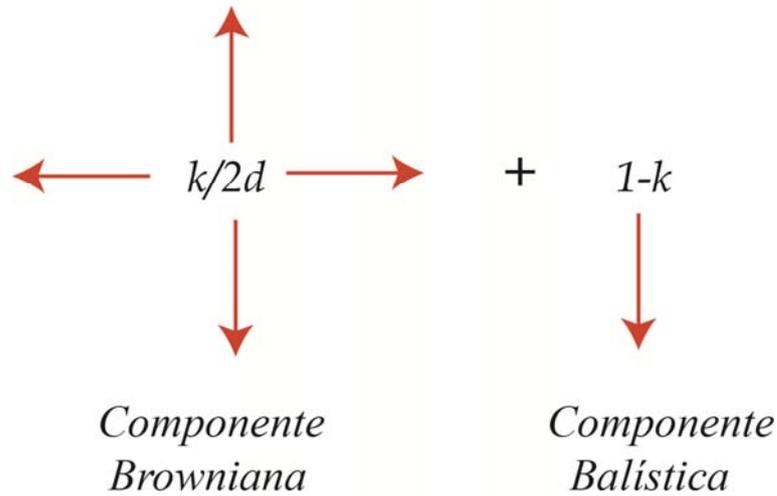


Figura 4.3. Componentes de la fuerza que actúan sobre las partículas.

1. *Movimiento Browniano* producido por un proceso de difusión, en el cual todas las direcciones del espacio son igualmente probables.
2. *Componente Balística* en la dirección y sentido del sustrato. Esta componente puede estar asociada a procesos de convección, termoforesis, fotoforesis o electroforesis (Tassopoulos et al., 1989).

Con estas dos contribuciones, se considerará que las partículas tienen matemáticamente una probabilidad de movimiento de $\kappa/2d$ para el caso de la componente Browniana, y de $1-\kappa$ para la componente balística, siendo d la dimensión de la red estudiada¹², y κ un parámetro comprendido entre $[0-1]$, denominado parámetro de transición. El parámetro κ toma el valor 1 para el caso puramente difusivo (*DLA*), mientras que vale 0 para el caso Balístico (Tassopoulos et al., 1989).

La importancia relativa de ambos mecanismos en el movimiento de la partícula, puede ser expresada en términos de un factor adimensional denominado número de Peclet, el cual viene definido por:

¹² $d=2$ para nuestro sistema.

$$P_e = \frac{\tau_{difusión}}{\tau_{convección}} \quad (4.4)$$

Operando dicho factor y haciendo las consideraciones oportunas (Rodríguez-Pérez et al., 2003), (Rodríguez-Pérez et al., 2004), (Rodríguez-Pérez et al., 2005), (Rodríguez-Pérez et al., 2007) y (Tassopoulos et al. 1989), se obtiene que el número de Peclet para una red ortogonal *d-dimensional* en función del parámetro κ es:

$$P_e = \frac{2d(1-\kappa)}{\kappa(2-\kappa)} \quad (4.5)$$

Este factor va a definir la distinta naturaleza dinámica de las partículas. Su variación va a derivar en la obtención de depósitos con distintas propiedades cualitativas y cuantitativas. A partir de ahora, la descripción de un sistema se va a realizar en base al número de Peclet.

Las partículas que conforman los depósitos se caracterizarán además de por el número de Peclet, por un factor o coeficiente que dará la probabilidad que éstas tienen de adherirse a otras partículas y al suelo. La definición de dichas probabilidades distinguirá entre las adhesión partícula-partícula y partícula-suelo, siendo físicamente ambas probabilidades distintas, ya que este factor dependerá, entre otras cosas, de la propia naturaleza de la superficie a adherirse, así como de otras interacciones de tipo eléctrico, magnético, etc. Este coeficiente se denomina *Coficiente de Adhesión* y se denota por la letra *S*. Un menor valor del coeficiente de adhesión implicará una mayor posibilidad de difusión, y por tanto una mayor compacidad en los depósitos.

En este estudio se ha utilizado un factor de adhesión con valor 1 en todos los casos, tanto para la interacción partícula-partícula, como la de partícula-suelo. Sólo se ha variado ese valor de forma muy puntual con el fin de ver la implicación cualitativa y cuantitativa que tiene dicho factor en el crecimiento de los depósitos.

4.4. Modelos desarrollados.

Se ha indicado cual es la estructura del sistema, las distintas componentes que intervienen en el movimiento de las partículas, así como las probabilidades de adhesión entre éstas. Queda indicar qué tipo de reglas de adhesión se utilizarán para crear los

depósitos, que se comentan a continuación.

1. Por una parte, se desarrollará y ampliará un modelo denominado SARM (*Standard Adherence Rule Model*) ya estudiado parcialmente por otros autores en el intervalo de número de Peclet [0.1-1000]. En él, cada vez que una partícula ocupa un sitio libre en la red, ésta intentará inmediatamente adherirse con todos sus vecinos más próximos. Esta dinámica es la dinámica estándar que utilizan la mayoría de autores (Cordeiro et al., 2001), (Kapral et al., 1986), (Lebovka et al., 2004), (Rodríguez-Pérez et al., 2005), (Rodríguez-Pérez et al., 2007) y (Tassopoulos et al. 1989). Con ella se consigue que una partícula se adhiera a todas sus vecinas más próximas (*modelo N-N*)¹³, pudiendo enlazarse con una, dos o tres de ellas a la vez.
2. El otro modelo, denominado PARM (*Potencial Adherence Rule Model*), es más complejo. Cuando una partícula ocupa un sitio libre, en un primer instante no se intenta adhesión a sus vecinos más próximos (no tiene “conciencia” de la existencia de casillas contiguas ocupadas), sino que procede a moverse en una dirección (determinada por el número de Peclet), momento en el cual, si el lugar que va a ocupar no está libre, intentará adherirse a la partícula que ocupa dicho sitio. Con esta dinámica, una partícula únicamente podrá adherirse a otra (enlace simple), no pudiendo generar enlaces dobles, ni triples. Así, este tipo de comportamiento consigue la simulación de una barrera de potencial de adhesión entre partículas. Además, dicha barrera será variable, en cuanto que dependerá del valor del número de Peclet, y anisótropa, en el sentido de que este número prioriza unas direcciones a costa de otras, siendo la dirección vertical y hacia abajo la más probable en todos los casos¹⁴, con lo cual la barrera de potencial en esa dirección y sentido será menor.

Como veremos en los resultados, estos dos modelos son complementarios, pudiendo con ambos explicar un gran rango de procesos experimentales. Los dos modelos se comportan de forma muy parecida para Peclet bajos, difiriendo su

¹³ Los Modelos *N-N* se denominan *Nearest-Neighbor*, en los cuales una partícula sólo se puede adherir con las partículas que se encuentren en sus dos direcciones ortogonales (direcciones posibles de movimiento). Existe otro tipo de modelos denominados *N-N-N*, (*Nearest-Next-Neighbor*) en los cuales además de la posibilidad anterior, se puede producir adhesión en las direcciones diagonales, pudiéndose formar enlaces de hasta 8 partículas.

¹⁴ Salvo el caso difusivo total, en el cual los cuatro posibles movimientos son equiprobables.

comportamiento totalmente para valores elevados (casos muy alejados de la difusividad), de tal manera que el modelo SARM tiene como límite el caso balístico, mientras que el PARM presenta como límite el caso Random Deposition.

4.5. Dimensión fractal.

Ya se analizó en la introducción (apartado 3.3.) que existen dos tipos de dimensiones asociadas a un ente matemático denominado *Fractal*. Así, se define la **Dimensión Topológica**, y la **Dimensión Fractal o de Hausdorff**, llegando a la conclusión de que en un objeto fractal se cumple que (Barabási et al., 2002) y (Mandelbrot, 1982):

$$D_{Topológica} \geq D_{Fractal} \quad (4.6)$$

Gráficamente la dimensión fractal dará el grado de recubrimiento que el depósito tiene sobre la superficie. El valor máximo de ésta para el caso bidimensional es 2, produciéndose este comportamiento cuando el depósito no presente ningún tipo de huecos en su interior, esto es, sea totalmente compacto.

Existen diversos métodos para la obtención de la dimensión fractal de un agregado, el empleo de unos u otros dependerá entre otros de la clase de depósito¹⁵ que se tenga (Matsushita et al., 1984), (Family, 1984), (Huang et al., 1996), (Przekop et al., 2004), (Kapral et al., 1986) (Podgórski et al., 2004), (Przekop et al., 2003) (Saab et al., 2005) y (Sagués et al., 1989).

En la bibliografía se encuentra que la mayoría de los autores que estudian este parámetro emplean para sus propósitos la definición de la **Dimensión de Hausdorff**, la cual ya definimos en la ecuación (3.17).

A la hora de calcular cuantitativamente el valor de la dimensión fractal, es un hecho generalizado que la mayoría de los autores emplea el llamado comúnmente **“Método de las Cajas”** (*Box-Counting*). Éste consiste en trazar sobre el agregado que crece cajas de tamaño L que encierran cierta área ($L \times L$), y calcular el grado de recubrimiento que sobre dicha superficie tiene el depósito. Acerca del empleo de este método son referentes los trabajos de (Sagués et al., 1989), (Kapral et al., 1986), (Saab

¹⁵ La utilización de un método u otro dependerá de variables tales como la forma que tiene la superficie de deposición (plana, esférica, etcétera).

et al., 2005) y (Przekop et al., 2004).

En este estudio emplearemos el Método de las Cajas. Para ello se digitalizarán imágenes cuadradas de los depósitos con un tamaño de lado de 400 pixels obtenidas para ambos modelos y distintos números de Peclet. Posteriormente, y mediante el empleo de un plugin denominado *FracLac 2.5*, incluido en el software libre de tratamiento de imágenes *ImageJ 1.46r*, se obtendrá la dimensión fractal de cada imagen. Este software obtiene la dimensión fractal mediante el ajuste de rectas $\log(N)$ vs $\log(1/r)$ (ver ecuaciones (3.16) y (3.17)) con 250 puntos experimentales, promediando al final sobre 20 experimentos.

4.6. Perfiles de densidad.

Además de poder caracterizar la estructura de un depósito mediante el empleo de su altura media de crecimiento (\bar{h}), su rugosidad (ω), porosidad (ϵ), sus momentos de orden 3 y 4 y su dimensión fractal (D_f) (Barabási et al., 1995), es factible analizar el denominado perfil de densidad de un sustrato, el cual va a dar idea de su estructura interna, esto es, del grado de recubrimiento que tiene el sustrato a una determinada altura. Los perfiles de densidad a una altura h se definen por la ecuación (4.7) (Rodríguez-Pérez et al., 2003), (Rodríguez-Pérez et al., 2005) y (Rodríguez-Pérez et al., 2007):

$$\rho(h) = \frac{N(h)}{L} \quad (4.7)$$

siendo $\rho(h)$ densidad a una altura h , $N(h)$ el número de partículas que ocupan la fila h , y L el número de columnas del sistema (anchura de éste).

La densidad así definida se encuentra normalizada (Rodríguez-Pérez et al., 2005), (Rodríguez-Pérez et al., 2007) y (Saab et al., 2005), y toma un valor comprendido entre [0-1]. Físicamente la densidad da idea de la fracción de sitios ocupados de un depósito a una determinada altura h , informando del grado de compactación que presenta el depósito a dicha altura. Así, un valor de 1 implica un depósito totalmente compacto, mientras que un valor menor indica la existencia de sitios libres, y por tanto, de huecos en dicho sustrato (Budinski-Petkovic et al., 2001), (Kapral et al., 1986) y (Meakin, 1983).

La densidad es una función de la altura y de otros parámetros como el número de Peclet, el instante considerado de crecimiento del depósito, la probabilidad de adhesión entre partículas, etcétera.

Para el estudio de este parámetro en ambos modelos se ha realizado un total de 25 experimentos promediando sobre ellos. Los sistemas se han conformado con un total de 10^6 partículas depositadas, teniendo la red una anchura de 400 columnas.

En general los perfiles de densidad tienen tres partes bien diferenciadas¹⁶, independientemente del modelo de adhesión tomado, o el número de Peclet fijado (Rodríguez-Pérez et al., 2003) y (Rodríguez-Pérez et al., 2005). Estas tres partes las podemos ver de forma esquemática en la figura 4.4.

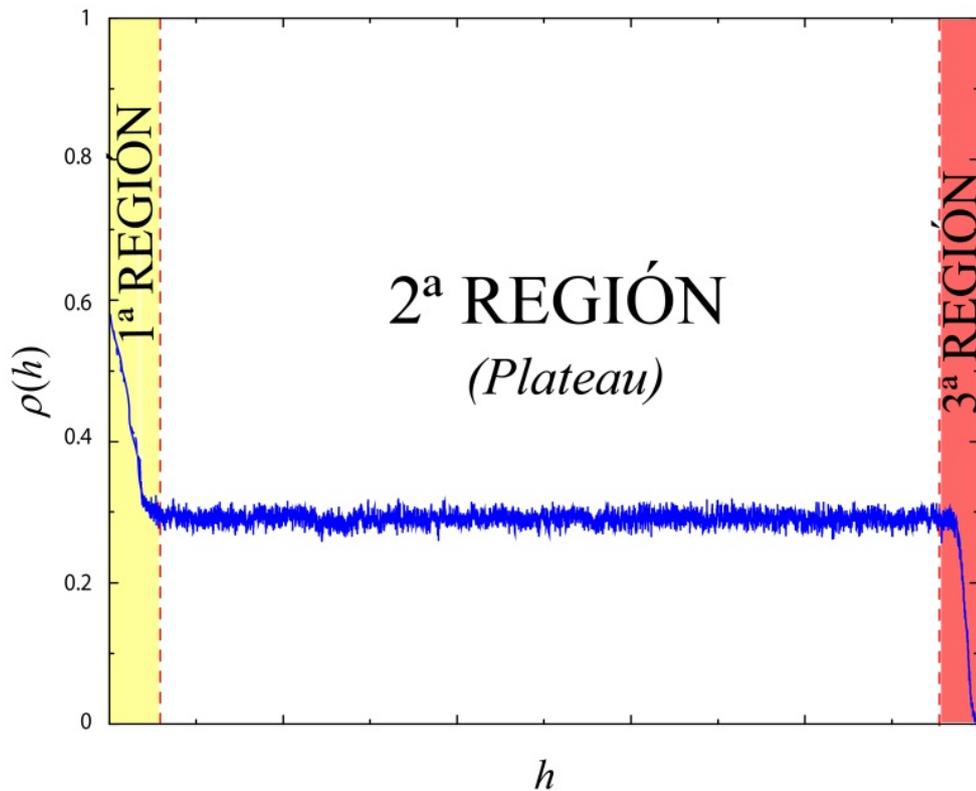


Figura 4.4. Esquema de las tres regiones que componen los perfiles de densidad.

1- La Primera Región: Caracterizada por un decaimiento muy rápido, (ocupa solamente las primeras filas), en ella la tasa de ocupación disminuye desde un valor máximo alcanzado en los instantes iniciales hasta un valor constante, el

¹⁶ Excepto el caso Random Deposition que únicamente presenta 2 regiones, ya que la primera y segunda zona (*Plateau*) coinciden.

cual señala el principio de la región de *Plateau*.

- 2- **La Segunda Región o zona del Plateau:** Es la zona más estable de las tres que conforman los perfiles de densidad, en ella la densidad oscila alrededor de un valor medio denominado *Plateau*. Esta oscilación entorno a dicho valor se debe al ruido introducido por el propio modelo el cual puede ser minimizado promediando sobre un mayor número de experimentos y utilizando sistemas con mayor número de columnas (valores mayores de L).
- 3- **La Tercera Región:** Esta región presenta una disminución desde el *Plateau* hasta un valor nulo. Dicha disminución depende del Peclet asociado al sistema así como del número de partículas depositadas.

4.7. Perímetros y energía de enlace.

Cuando se trabaja con modelos discretos de deposición de partículas los sustratos se forman mediante la adhesión entre éstas. Debido a que nuestros modelos se desarrollan en una red ortogonal bidimensional y del tipo N-N (*Nearest-Neighbour*), (Barabási et al., 1995), (Rodríguez-Pérez et al., 2005), (Rodríguez-Pérez et al., 2007) y (Tassopoulos et al., 1989), una partícula libre cuadrada presenta cuatro posibles posiciones (lugares activos) de adhesión, los cuales corresponden con sus cuatro caras y se representan en la figura 4.5.

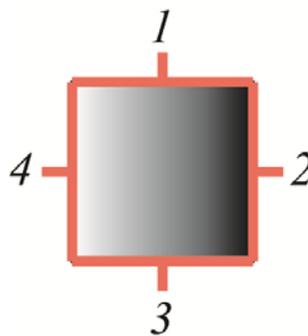


Figura 4.5. Posibles puntos de enlace (lugares activos) de una partícula cuadrada en un modelo de tipo Nearest-Neighbour (N-N).

El tipo de enlace que dicha partícula puede formar cuando se adhiere al sustrato puede verse en la figura 4.6. En ella se ha representado con líneas de color rojo los lugares potenciales de adhesión generados entre partículas.

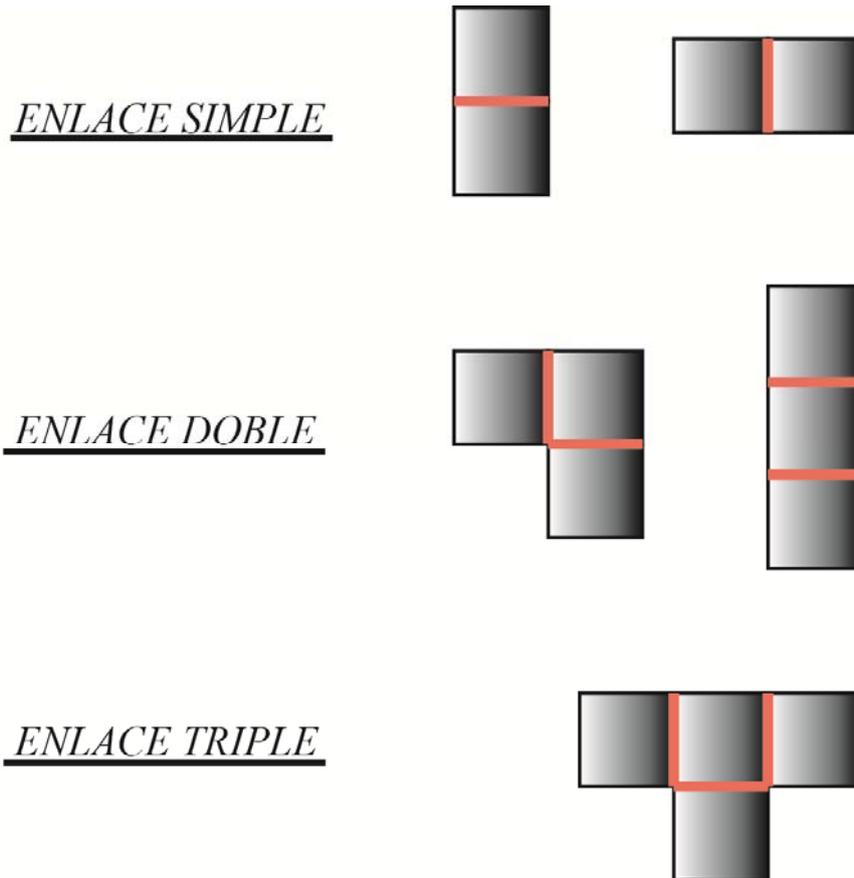


Figura 4.6. Representación de los distintos tipos de enlace que se pueden generar para una partícula en el modelo SARM.

El número de enlaces que una partícula forma a la hora de adherirse con un sustrato dependerá de varios factores, como son:

- 1- **Sistema Simulado.** Específicamente de la estructura interna del programa informático que genera la simulación. Así en el modelo PARM aun teniendo la partícula cuatro posibles enlaces ésta únicamente formará enlaces simples, ya que el código fuente sólo permite este tipo de uniones, en particular, la existencia de un potencial de adhesión limita el número de enlaces a uno por partícula. Por tanto para este modelo no tiene sentido estudiar cuántos tipos de enlaces simples, dobles o triples se generan en el tiempo, siempre ocurrirá que depositadas N partículas se habrán generado N uniones totales¹⁷.
- 2- **Lugar de adhesión** donde la partícula llegue. Dependiendo de la propia

¹⁷ Aunque visualmente los depósitos generados por el modelo PARM resulten más compactos debido a la difusión que presenta, al ser todos sus enlaces simples los depósitos estarán menos enlazados que en el caso de los depósitos resultantes en el modelo SARM.

geometría de la *Zona Activa Efectiva*¹⁸ una partícula podrá generar enlaces simples, dobles o triples.

La medida del número de los tipos de enlaces formados entre las partículas de un depósito tiene mucha importancia, ya que estará relacionada directamente con ciertas magnitudes macroscópicas como son (Albella, 2003):

- 1- **Dureza del depósito.** Éste presentará mayor dureza conforme mayor número de enlaces dobles y triples posea. El depósito más débil es el que está formado íntegramente por enlaces simples (en este caso el que se genera con el modelo PARM).
- 2- **Perímetro Total.** Cada vez que se deposita una partícula, si se conoce el tipo de enlace que forma (simple, doble o triple), se puede saber la contribución cuantitativa que esta realiza a la longitud del perímetro total del depósito. El perímetro total de un depósito es importante, entre otros, para procesos de catalización (Albella, 2003)

Como ya se ha mencionado anteriormente una partícula libre tiene cuatro posibles *Zonas Activas de adhesión*, esto quiere decir que si se conoce el tipo de enlace que ésta forma con el depósito la contribución neta de la partícula al perímetro de éste vendrá dada por la regla:

$$C_{Perímetro} = 4 - (2 \cdot T_e) \quad (4.8)$$

siendo $C_{Perímetro}$ la contribución al perímetro que genera la partícula que se deposita y T_e el tipo de enlace que forma ésta (simple, doble o triple) tomando T_e los valores 1, 2 y 3 respectivamente.

Así, una partícula que forme un **Enlace Simple** contribuye al perímetro con el aumento de éste en dos unidades, una que forme un **Enlace Doble** lo deja invariante y la que forme un **Enlace Triple** disminuirá el total en dos unidades.

Este método permite conocer por tanto la medida del perímetro de un depósito considerando la contribución de su parte interna y externa, esto es, los huecos cerrados generados por la deposición también contarán, para poder visualizarlo mejor se presenta la figura 4.7.

¹⁸ Se denomina *Zona Activa efectiva* al lugar geométrico de todos aquellos puntos del sustrato factibles de generar un enlace para la dinámica de movimiento de la partícula (Número de Peclet).

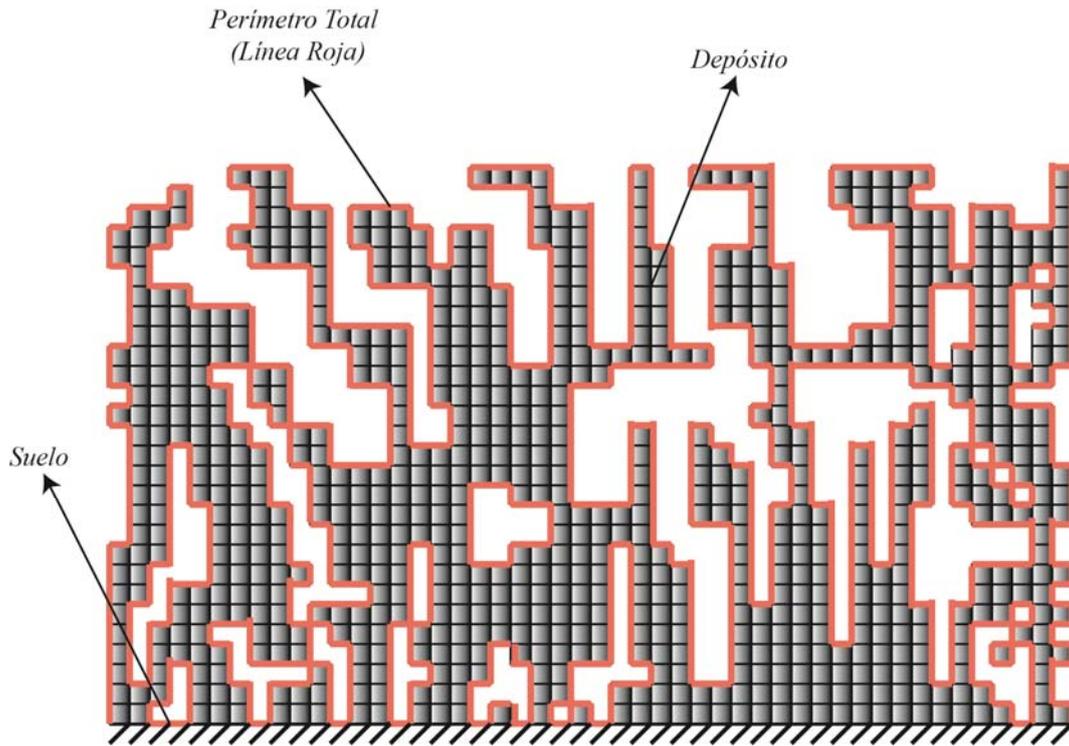


Figura 4.7. Perímetro de un depósito (línea roja).

En ella se presenta un depósito de partículas sobre una superficie plana, siendo la línea roja el perímetro total de dicho depósito.

Con todo lo anterior se puede definir la **Energía de Enlace de un Depósito** como:

$$E_{enlace} = c \cdot N_{enlaces} \quad (4.9)$$

donde E_{enlace} es la *Energía de Enlace Total* de un depósito, c es la constante de proporcionalidad y $N_{enlaces}$ es el número total de enlaces realizados en dicho depósito. La constante de proporcionalidad c tiene un valor que depende de la naturaleza física y química de los enlaces generados.

4.8. Distribución de probabilidad de crecimiento.

Cuando la deposición de partículas se hace sobre una geometría plana inicialmente la probabilidad normalizada de que un punto del suelo sea alcanzado por una partícula tiene un valor de:

$$P = 1 / L \quad (4.10)$$

siendo L el número total de puntos que forman el suelo. Esta probabilidad es la misma para todos los puntos del sistema.

Si por el contrario la geometría inicial del sustrato no es plana sino que presenta irregularidades, la ecuación 4.10 deja de cumplirse.

El hecho de que exista en el suelo una cierta cavidad rectangular de tamaño $H_t \times L_t$ influye durante todo el proceso de deposición en la probabilidad que tiene cada punto del suelo de ser alcanzado por una partícula con una cierta dinámica.

El cálculo de la probabilidad que inicialmente tiene cada punto de ser alcanzado por una partícula no es trivial. Por ello, para conocer dicho valor, se ha realizado una variante en las simulaciones Monte-Carlo. Se introduce lo que se denominan **Partículas Prueba**, esto es, partículas que se depositan sobre una Zona Activa del suelo, que cuentan como partículas depositadas, pero que no ocupan espacio, es decir, no generan un depósito real (Castro, 2001) y (Tarabara et al., 2002). Así, al final de una deposición de N partículas se contabilizará cuantas de ellas ocupan cada Punto Activo, entendiéndose como Puntos Activos todos aquellos susceptibles de ser alcanzados por una partícula. Normalizando ese valor se obtendrá la Distribución de Probabilidad de crecimiento del sistema, la cual dará la probabilidad que cada Punto Activo tiene de ser alcanzado por una partícula, es lo que en la bibliografía se denomina "**Growth Site Probability Distribution**" (**GSPD**) (Tarabara et al., 2002).

4.9. Bibliografía.

1. F. D. A. Aarão Reis. "Relaxation to steady states and dynamical exponents in deposition models". Phys. Rev. A **316**, pp. 250-258 (2002).
2. A. L. Barabási and H. E. Stanley, "Fractal Concepts in Surface Growth", 1st Ed. (Cambridge University Press, Cambridge, England, 1995).
3. Lj. Budinski-Petkovic, U. Kozmidis-Luburić y A. Mihailovic. "Random sequential adsorption with diffusional relaxation on a square lattice". Phys. Rev. A **293**, pp. 339-344 (2001).

4. T. S. Cale, G. B. Raupp y T. H. Gandy. "Free molecular transport and deposition in long rectangular trenches". *J. Appl. Phys.*, vol 68 **7**, pp. 3645-3652 (1990).
5. M. Castro. "Mecánica Estadística y Aplicaciones de Modelos de Proceso de Crecimiento". Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid (2001).
6. M. J. Cooke y G. Harris. "Monte-Carlo simulation of thin-film deposition in a rectangular groove". *J. Vac. Sci. Technol. A* **7**, pp. 3217-3221 (1989).
7. J. A. Cordeiro, M. V. B. T. Lima, R. M. Dias, F. A. Oliveira. "Morphology of growth by random walk deposition". *Phys. A* **295**, pp. 209-214 (2001).
8. R. M. D'Souza. "Anomalies in simulations of Nearest Neighbor Ballistic Deposition". *J. Modern Phys. C* **8**, pp. 941-951 (1997).
9. R. M. D'Souza, Y. Bar-Yam y M. Kardar. "Sensitivity of ballistic deposition to pseudorandom number generators". *Phys. Rev. E* **57**, pp. 5044-5052 (1998).
10. F. Family. "Fractal dimension and grand Universality of critical phenomena". *J. Stat. Phys.* **36**, 881, (1984).
11. W. Huang y D. B. Hibbert. "Fast fractal growth with diffusion, convection and migration by computer simulation: Effects of voltage on probability, morphology and fractal dimension of electrochemical growth in a rectangular cell". *Phys. Rev. A* **233**, pp. 888-896 (1996).
12. R. Kapral, S. G. Whittington y R. C. Desai. "Aggregation at a surface: crossover behavior in a biased diffusion model". *J. Phys. A: Math. Gen* **19**, pp. 1727-1734 (1986).
13. M. I. Lebovka, S. S. Manna, S. Tarafdar y N. V. Vygornistskii. "Percolation in deposits for competitive model in (1+1)-dimensions". *Phys. Rev. A* **339**, pp. 385-391 (2004).
14. I. Lončarević, Lj. Budinski-Petković, and S. B. Vrhovac. "Simulation Study of Random Sequential Adsorption of Mixtures on a Triangular Lattice". *Eur. Phys. J. E* **24**, 19 (2007).
15. R. K. Mali, T. Bifano y D. Koester. "A design-based approach to planarization in multilayer surface micromachining". *J. Micromech. Microeng.* **9**, pp. 294-299

- (1999).
16. Mandelbrot, B. "The Fractal Geometry of Nature". (Freeman, San Francisco, 1982).
 17. M. Matsushita, M. Sano, Y. Hayakawa, H. Honjo y Y. Sawada. "Fractal Structures of Zinc Metal Leaves Grown by Electrodeposition". *Phys. Rev. Lett.* **53**, 286 (1984).
 18. P. Meakin. "Diffusion-controlled deposition on fibers and surfaces". *Phys. Rev. A* **27**, pp. 2616-2623 (1983).
 19. P. L. O'Sullivan, F. H. Baumann y G. H. Gilmer. "Simulation of physical vapor deposition into trenches and vias: Validation and comparison with experiment". *Journal of Applied Physics* **88**, pp. 4061-4068 (2000).
 20. A. Podgórski, A. Balazy y T. M. Trzeciak. "Modelling the deposition of fractal-like aggregates". Abstracts of the European Aerosol Conference-04, pp. 203-204 (2004).
 21. S. T. Rodgers y K. F. Jensen. "Multiscale modeling of chemical vapor deposition". *J. Appl. Phys.* **83**, pp. 524-530 (1998).
 22. D. Rodríguez-Pérez, J. L. Castillo y J. C. Antoranz. "Characterization of Monte Carlo Generated Particle Deposits". Abstracts of the European Aerosol Conference-03, pp. 509-510 (2003).
 23. D. Rodríguez-Pérez, J. L. Castillo y J. C. Antoranz. "Mixed ODEMC Model for soot cake formation in a square channel wall-flow filter". Abstracts of the European Aerosol Conference-04, pp. 759-760 (2004).
 24. D. Rodríguez-Pérez, J. L. Castillo y J. C. Antoranz. "Relationship between particle deposit characteristics and the mechanism of particle arrival". *Phys. Rev. E*, **72**, 021403 (2005).
 25. D. Rodríguez-Pérez, J. L. Castillo, and J. C. Antoranz. "Density scaling laws for the structure of granular deposits". *Phys. Rev. E* **76**, 011407 (2007).

26. R. Saab y R. Sultan. "Density, fractal angle, and fractal dimension in linear Zn electrodeposition morphology". *J. Non-Equilib. Thermodyn.*, vol. 30, pp. 321-336 (2005).
27. F. Sagués y J. M. Costa. "A Microcomputer Simulation of Fractal Electrodeposition". *J. Chem. Education* **66**, pp. 502-507 (1989).
28. M. Santos, W. Figueiredo y F. D. A. Aarão. "Growth exponents in surface models with non-active sites". *Phys. Rev. A* **371**, pp. 92-95 (2006).
29. V. V. Tarabara, F. Pierrisnard, C. Parron, J. Bottero y M. R. Wiesner. "Morphology of Deposits Formed from Chemically Heterogeneous Suspensions: Application to Membrane Filtration". *Journal of Colloid and Interface Science* **256**, pp. 367-377 (2002).
30. M. Tassopoulos, J. A. O'Brien y D. E. Rosner. "Simulation of Microstructure/Mechanism Relationships in Particle Deposition". *AIChE Journal* **35**, pp.967-980 (1989).
31. A. Yuuki, Y. Matsui y K. Tachibana. "A Study on Radical Fluxes in Silane Plasma CVD from Trench Coverage Analysis". *Japanese Journal of Applied Physics* **28**, pp. 212-218 (1989).
32. Y.-X. Zhang, W.-Z. Ouyang, X.-W. Zou y Z.-Z. Jin. "Monte Carlo simulation and analysis of two-dimensional carrier motion in an external field". *Phys. Rev. A* **360**, pp. 391-400 (2006).

CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Deposición sobre superficie plana.

5.1.1. Morfologías.

Antes de iniciar el análisis cuantitativo de los resultados, se hará uno cualitativo, el cual permitirá, entre otras cosas, caracterizar y entender a rasgos generales el proceso de deposición de partículas sobre una superficie plana, así como los diferentes pasos que gobiernan la formación de los depósitos. Para ello, se van a estudiar las características más identificativas de los depósitos, dependiendo de los parámetros más importantes que influyen en la deposición. Estos parámetros, como se ha comentado, son el número de Peclet (P_e) y el coeficiente de adhesión (S). Este análisis conducirá, por una parte, a poder clasificar las distintas morfologías obtenidas en un diagrama, como se hace en otros trabajos (Lopez-Tomas et al., 1995), (Castro, 2001), (Huang et al., 1996), (Jansen et al., 1994) y (Barabási et al., 1995), y por otra, a poder describir y entender las reglas que rigen la creación de los depósitos.

a) Variación de la Morfología con el número de Peclet (P_e).

Si en los sistemas se modifica la probabilidad de movimiento de las partículas, es decir el número de Peclet, las morfologías que se obtienen se muestran en las figuras 5.1.1 y 5.1.2.

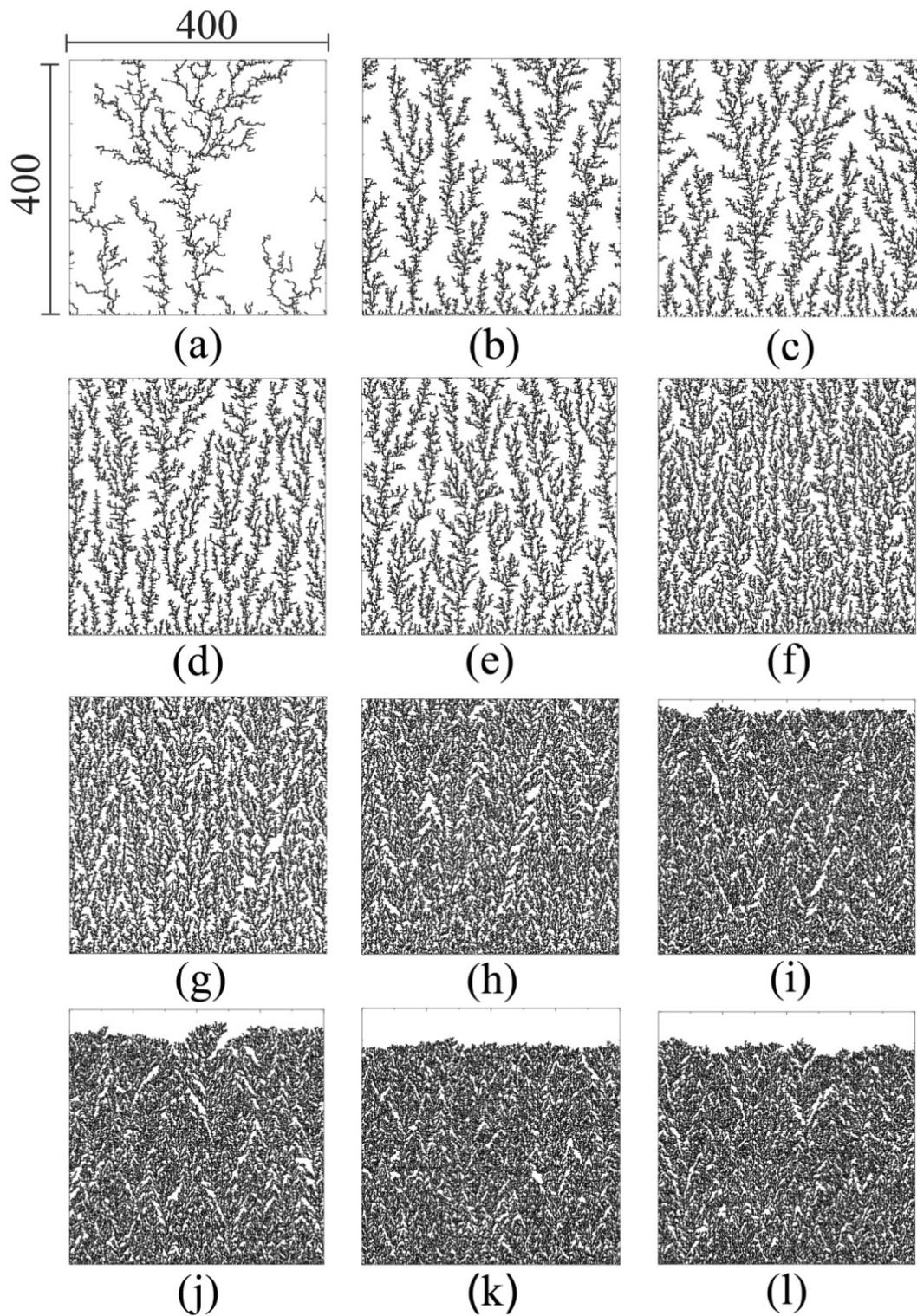


Figura 5.1.1. Diagrama de morfologías para el Modelo SARM, con probabilidad de adhesión $S=1$, y $P_e=0, 0.05, 0.10, 0.13, 0.16, 0.49, 0.83, 1.90, 3.80, 8.90, 24.00$ y Deposición Balística para los casos (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h), (i), (j), (k) y (l) respectivamente. Los casos de la (a) a la (e) son depósitos abiertos, el (f) y (g) son homogéneos, y compactos los restantes.

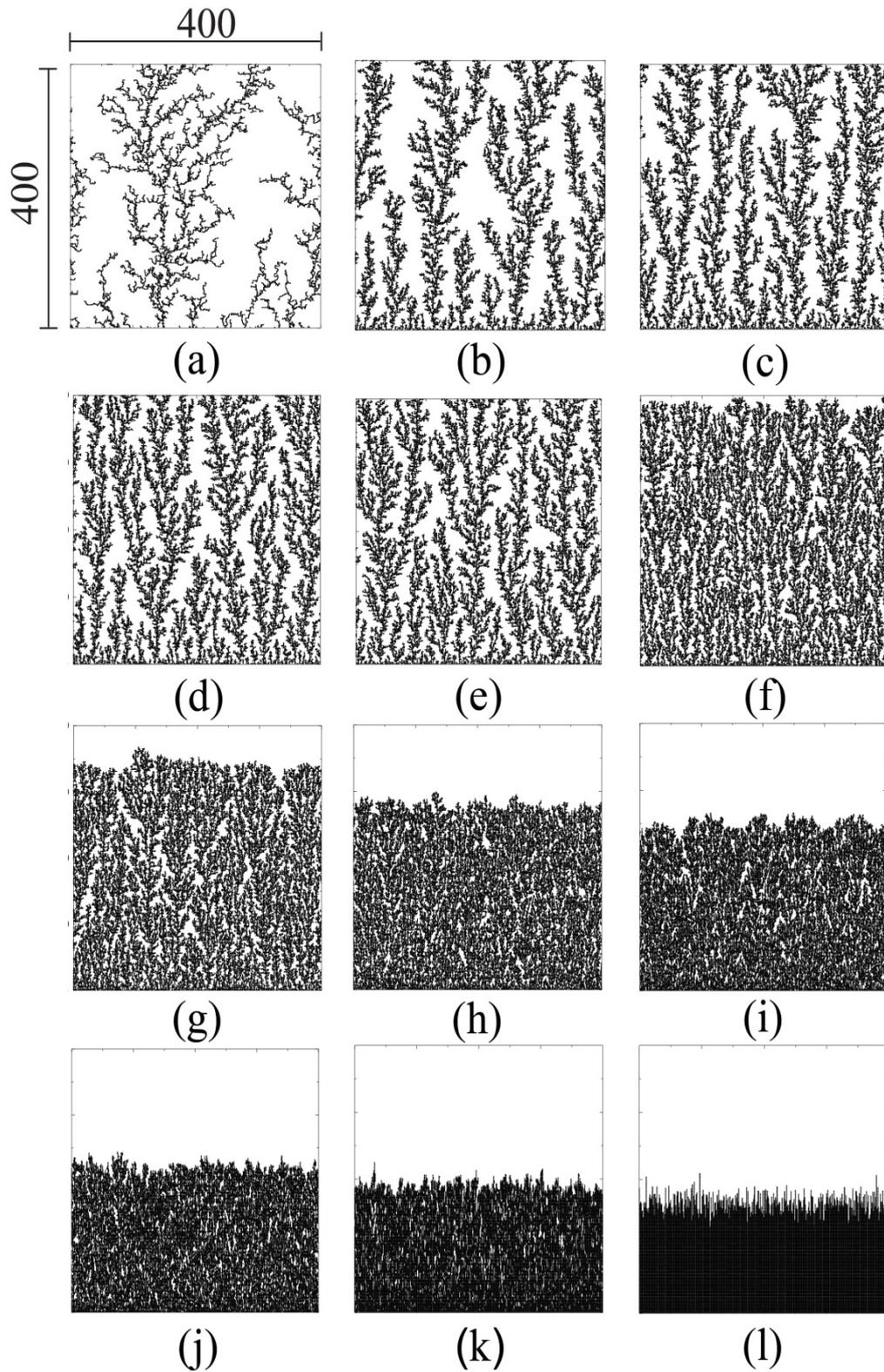


Figura 5.1.2. Diagrama de morfologías para el Modelo PARM, con probabilidad de adhesión $S=1$, y $P_e=0, 0.05, 0.10, 0.13, 0.16, 0.49, 0.83, 1.90, 3.80, 8.90, 24.00$ y Random Deposition para los casos (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h), (i), (j), (k) y (l) respectivamente. Los casos de la (a) a la (e) son depósitos abiertos, el (f) y (g) son homogéneos, y compactos los restantes.

En las figuras 5.1.1 y 5.1.2 se han representado los depósitos correspondientes a los números de Peclet más representativos, tales que con ellos se obtiene todas las posibles morfologías existentes entre el caso más difusivo ($P_e=0$) y el más balístico ($P_e=+\infty$). Se puede observar que la evolución en las morfologías es variada. Para ambos modelos los sistemas evolucionan cualitativamente de forma paralela, aunque se verá posteriormente que los modelos SARM y PARM divergen cuantitativamente para los casos más balísticos. Así, en los casos más difusivos el depósito creado está compuesto por diversas ramas de crecimiento, cuyo número y densidad aumentará conforme el sistema se hace más balístico, llegando a ser indistinguibles dichas ramas para números de Peclet superiores a 0.83.

Las diferencias más importantes entre los dos modelos, estriban en que, por una parte, con el modelo PARM se consiguen ramas más gruesas, depósitos más compactos y crecimiento en altura menor, esto es debido a que la inclusión de una barrera de potencial aumenta la difusión de las partículas en la interfase del modelo PARM. Por otra, para los casos menos difusivos, en el SARM se tiende a un modelo puramente Balístico, mientras que con el PARM, se consigue un modelo del tipo Random Deposition. En apartados posteriores veremos que el comportamiento de ambos modelos diverge considerablemente para los casos menos difusivos.

b) Variación de la Morfología con la probabilidad de adhesión (S) entre partículas.

Otro de los parámetros que influye de forma decisiva en la evolución del sistema es la probabilidad de adhesión (S) entre partículas. Si se fija un número de Peclet y se varía el parámetro de adhesión entre las partículas se obtienen morfologías como las de las figuras 5.1.3 a 5.1.8. La elección del número de Peclet es tal que permite poder visualizar variaciones cuantitativas en los depósitos en función de S . Con números de Peclet mayores las variaciones al modificar el coeficiente de adhesión (S) no son tan visibles, ya que los depósitos generados son todos del tipo compacto, mientras que para Peclet bajos las variaciones de morfología sí son visibles al modificar el coeficiente de adhesión (S).

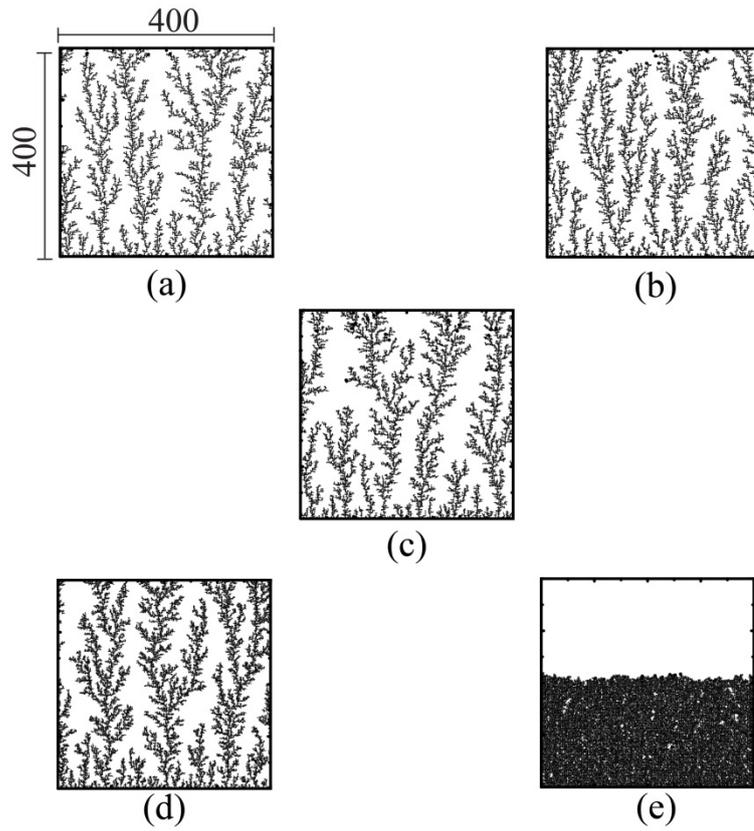


Figura 5.1.3. Diagrama de morfologías para el modelo SARM, con número de Peclet=0.05 y probabilidades de adhesión (S): 1.00, 0.75, 0.50, 0.25 y 0.01 para (a), (b), (c), (d) y (e) respectivamente.

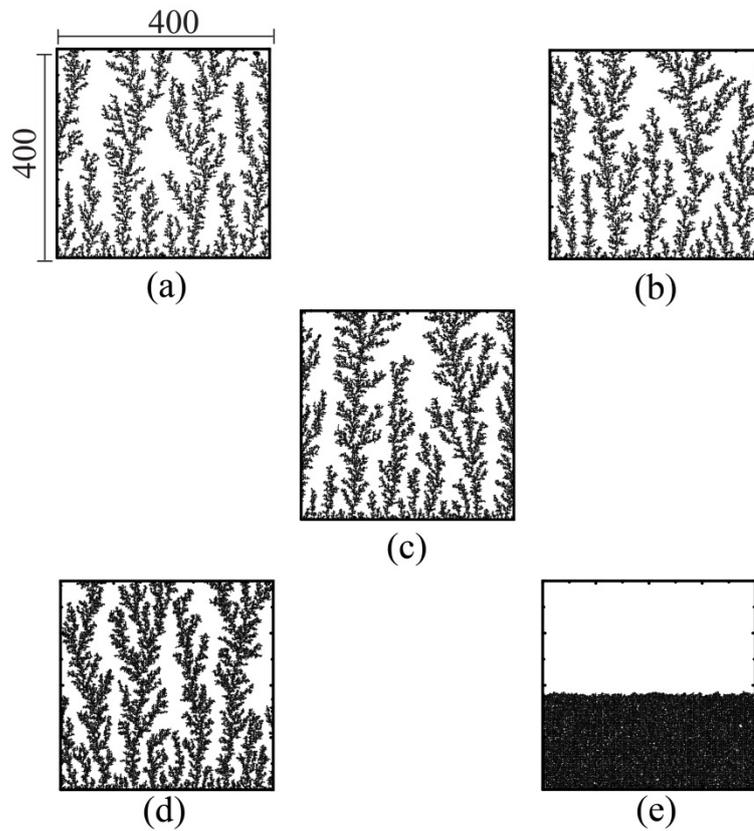


Figura 5.1.4. Diagrama de morfologías para el modelo PARM, con número de Peclet=0.05 y probabilidades de adhesión (S): 1.00, 0.75, 0.50, 0.25 y 0.01 para (a), (b), (c), (d) y (e) respectivamente.

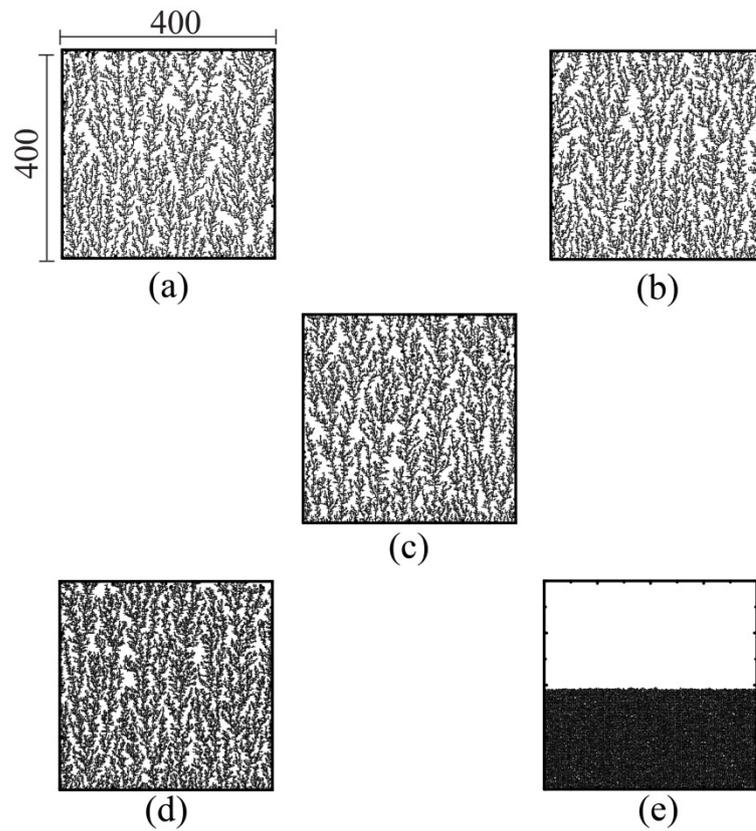


Figura 5.1.5. Diagrama de morfologías para el modelo SARM, con número de Peclet=0.32 y probabilidades de adhesión (S): 1.00, 0.75, 0.50, 0.25 y 0.01 para (a), (b), (c), (d) y (e) respectivamente.

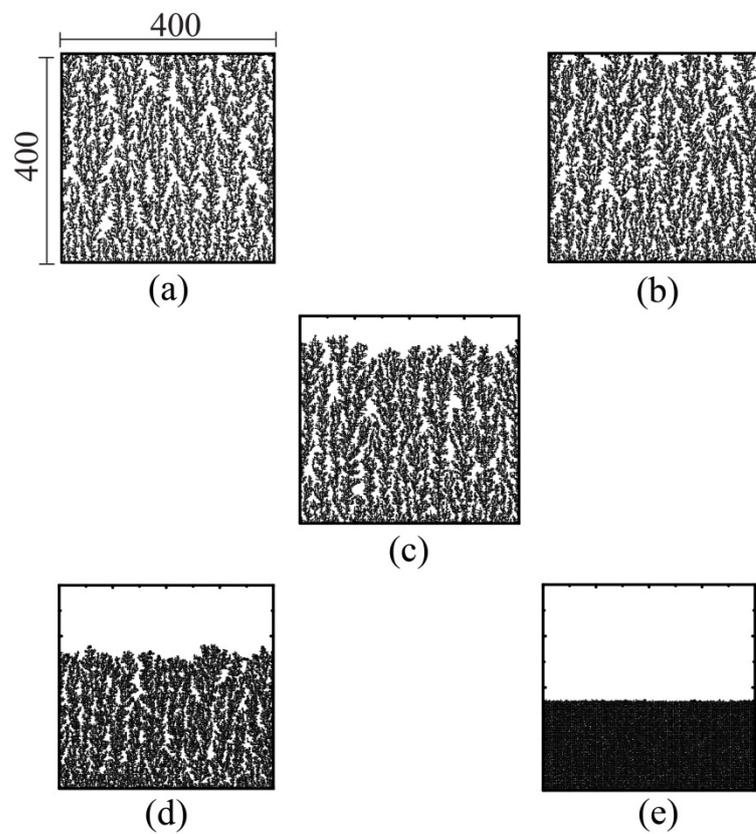


Figura 5.1.6. Diagrama de morfologías para el modelo PARM, con número de Peclet=0.32 y probabilidades de adhesión (S): 1.00, 0.75, 0.50, 0.25 y 0.01 para (a), (b), (c), (d) y (e) respectivamente.

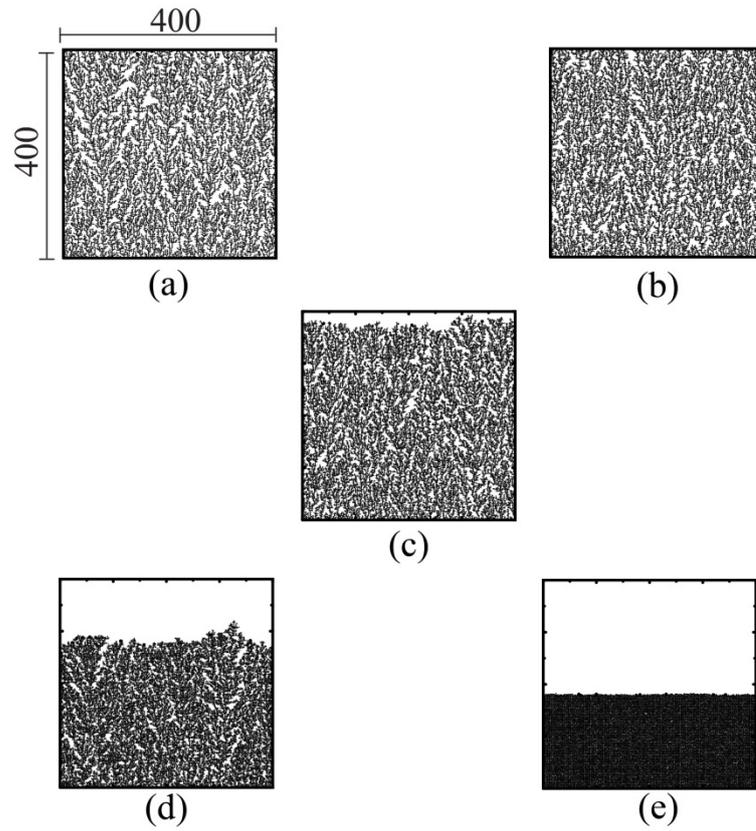


Figura 5.1.7. Diagrama de morfologías para el modelo SARM, con número de Peclet=1.02 y probabilidades de adhesión (S): 1.00, 0.75, 0.50, 0.25 y 0.01 para (a), (b), (c), (d) y (e) respectivamente.

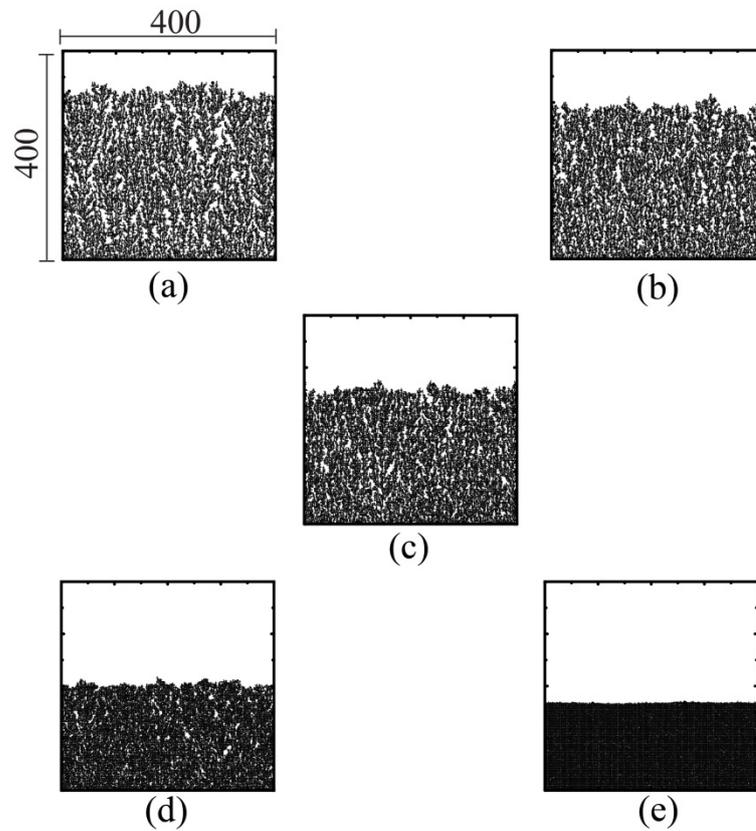


Figura 5.1.8. Diagrama de morfologías para el modelo PARM, con número de Peclet=1.02 y probabilidades de adhesión (S): 1.00, 0.75, 0.50, 0.25 y 0.01 para (a), (b), (c), (d) y (e) respectivamente.

Claramente, y como era de esperar, en las figuras 5.1.3 a 5.1.8 se observa que una menor probabilidad de adhesión entre partículas induce a la creación de estructuras más compactas, gruesas y menos altas. Como en el apartado anterior, la evolución en la morfología de los depósitos es prácticamente igual para ambos modelos (SARM y PARM), persistiendo las diferencias que se citaban en el apartado a.

c) Diagrama de clasificación de las Morfologías.

Después de analizar los factores más importantes que influyen directamente sobre la creación de los depósitos, se puede concluir que la evolución de éstos en función del número de Peclet y de la probabilidad de adhesión (S) se comporta como se recoge en la figura 5.1.9:

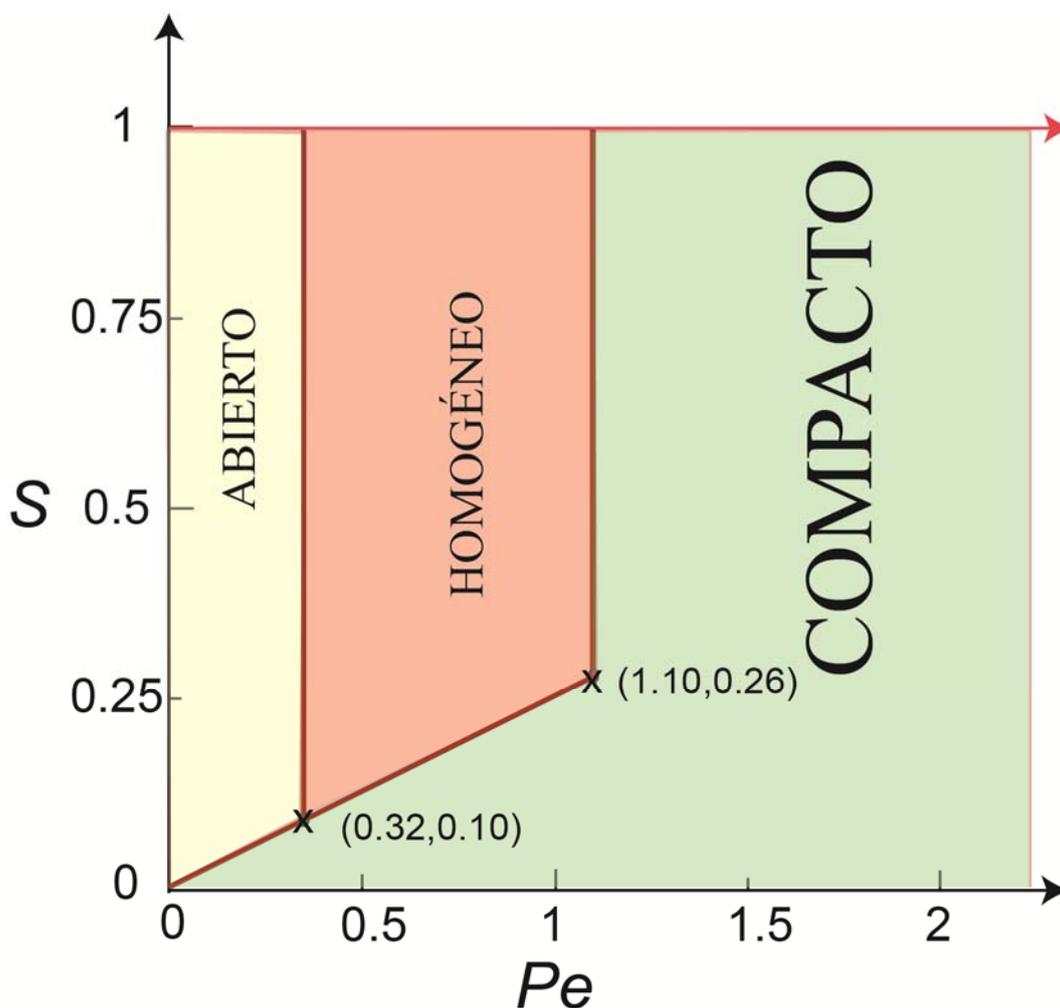


Figura 5.1.9. Representación de la morfología de los depósitos en función del Pe y la probabilidad de adhesión (S).

Este tipo de representación se puede encontrar en el trabajo de (Lopez-Tomas et al., 1995). Notar que el cambio entre las distintas regiones del gráfico (distintos tipos de

depósitos) realmente es de forma continua, con lo cual las líneas de separación entre regiones han de tomarse como aproximadas. En este gráfico se puede observar que las morfologías que se obtienen son de tipo *compactas*, *homogéneas* y *abiertas*. Las primeras se caracterizan por tener agregados no ramificados y una interfase de crecimiento muy bien definida. En cuanto a las homogéneas, las ramas crecen en direcciones arbitrarias, pero bastante próximas entre sí, por lo que definen un frente perfilado que corresponde con el punto más alto del agregado para cada posición horizontal definida en el suelo. Por último, las morfologías abiertas se caracterizan por agregados con ramas que crecen en direcciones arbitrarias, y en general, cada una de ellas se divide en otras más pequeñas. Esta descripción de las distintas morfologías se encuentran en trabajos como los de (Lopez-Tomas et al., 1995), (Castro, 2001), (Huang et al., 1996), (Jansen et al., 1994) y (Barabási et al., 1995).

A continuación analizaremos de forma cualitativa las distintas fases que se suceden en la generación de un depósito sobre una superficie plana. Un estudio cualitativo del crecimiento de los depósitos conforme las partículas van depositándose sobre la superficie¹⁹ y se forma el sustrato permite observar una serie de pautas generales en el crecimiento de los agregados. La formación de éstos agregados sobre una superficie plana puede ser descrita, desde el primer instante, por la iteración finita de los siguientes procesos:

- Durante el proceso de deposición de las partículas, se va generando un frente de crecimiento homogéneo.
- En un momento dado, y debido a fluctuaciones locales, algunos puntos potenciarán su crecimiento a expensas de sus vecinos más próximos. Este fenómeno se denomina de “*maduración*” (Albella, 2003). Se caracteriza por ser retroalimentativo durante cierto tiempo, esto es, cuanto más crece una región a costa de otra, más se verá favorecido el crecimiento de la primera. La magnitud del proceso de retroalimentación dependerá fuertemente del número de Peclet, así por ejemplo, cuanto menor sea el número de Peclet (más difusivo el sistema), mayor importancia cobrará la retroalimentación, viéndose así positivado el crecimiento relativo de unas ramas respecto de otras.

¹⁹ Para ver la creación de los depósitos se han realizado diferentes videos, para distintos números de Peclet (P_e) y para ambos modelos, que se adjuntan en un DVD.

- Este proceso de retroalimentación conducirá a una disminución en el número de *Ramas Activas*²⁰ del sistema. Las ramas al crecer se unen unas con otras apareciendo el fenómeno denominado de “*coalescencia*” (Albella, 2003).
- Al verse disminuido el número de ramas, existen momentos en los que apenas interactúan unas con otras, esto se debe a que para una misma anchura del sistema el número de ramas en crecimiento ha disminuido, y por tanto, la ratio de columnas por rama aumenta y se potenciará, por tanto, el crecimiento horizontal (visualmente las ramas se “abren”).
- En esta fase, el crecimiento horizontal se prioriza a costa del crecimiento vertical, produciéndose un ensanchamiento en la morfología de las ramas, hasta que el espacio entre vecinas próximas disminuye lo suficiente como para que éstas empiecen a interactuar (*coalescencia*). Con esta disminución se vuelve al crecimiento homogéneo de la interfase, y por tanto, a la repetición de todo el proceso anterior.

Esta dinámica se iterará hasta que el número de ramas activas totales en el sistema alcance un mínimo (dependiente del tamaño del sistema), instante en el cual éste no variará, y el sistema entrará en saturación. En nuestro caso (dimensión 2) los sistemas evolucionan hasta que se alcanzaba una única rama en crecimiento, la cual, por razones periódicas de contorno, seguirá su evolución interactuando consigo misma. La saturación se caracteriza por ser un proceso que prioriza alternativamente el crecimiento horizontal y vertical, pero en el que no se produce una variación en el número de ramas activas totales del sistema.

La interacción entre las distintas ramas del depósito depende fuertemente de la separación que existe entre éstas, así como de su diferencia de altura relativa. Por tanto, cuando la distancia entre las ramas es grande, y la diferencia de alturas es pequeña, se prioriza el crecimiento horizontal; por el contrario, cuando la separación es pequeña, y la diferencia de alturas es grande, el sistema evoluciona de tal manera que se selecciona la más alta y se potencia su crecimiento vertical.

Mientras dos ramas vecinas crezcan con alturas relativas semejantes, la separación entre ellas irá disminuyendo lentamente. Por contra, cuando la diferencia de alturas es grande y están lo suficientemente cerca una de la otra, el espacio de

²⁰ Se entiende por *Ramas Activas* aquellas que son susceptibles, en un instante dado, de seguir creciendo.

separación se reducirá rápidamente y se producirá la selección de la rama más alta.

El carácter retroalimentativo en el crecimiento de los agregados se ve afectado directamente por el número de Peclet que caracteriza el proceso de deposición de las partículas. Así, mientras para el caso difusivo la retroalimentación juega un papel fundamental, para el balístico es prácticamente inexistente.

El proceso anteriormente descrito puede ser esquematizado en el diagrama de flujo de la figura 5.1.10.

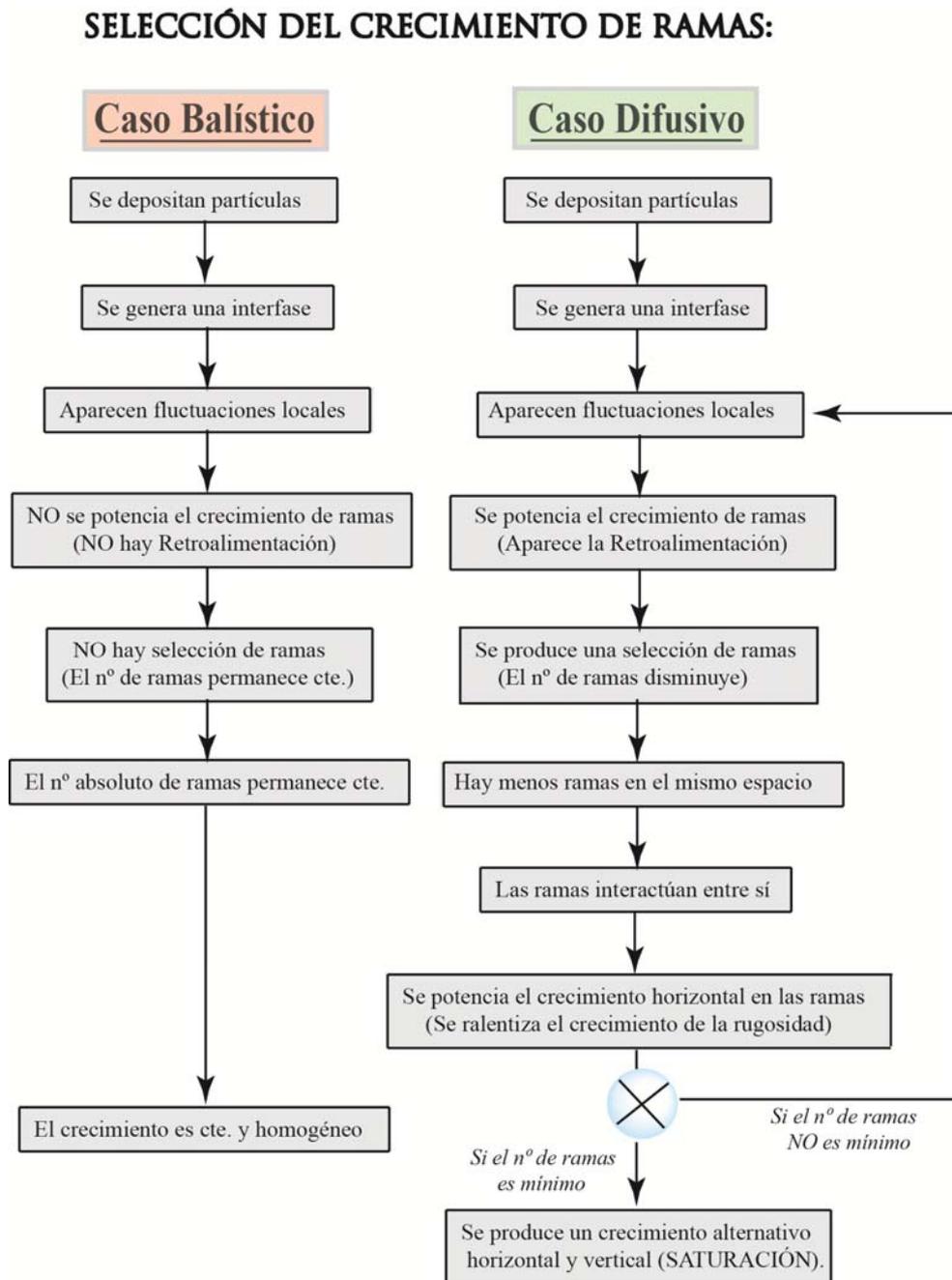


Figura 5.1.10. Diagrama de flujo comparativo de la dinámica de Selección de Ramas para distintos Peclet.

El proceso de selección de ramas es constante durante todo el proceso de creación del depósito, deteniéndose en el momento en el que el sistema entra en saturación, instante en el cual queda un valor mínimo en el número de ramas.

Para ilustrar cómo se genera la selección de ramas se hará uso del esquema de la figura 5.1.11:

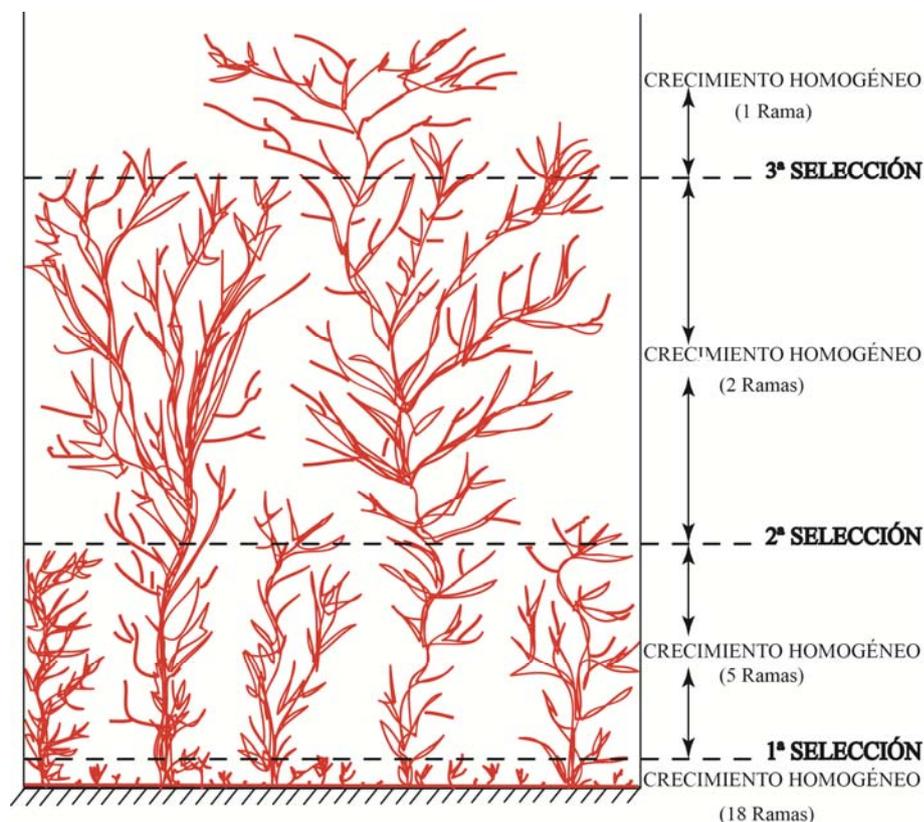


Figura 5.1.11. Ejemplo característico de la evolución temporal en la Selección de Ramas.

En el esquema de la figura 5.1.11 se puede observar esquematizado el proceso particular de crecimiento de un depósito sobre una superficie plana. Inicialmente, al no haber ningún tipo de correlación entre las partículas, se produce un crecimiento homogéneo de pequeñas ramas (18 en el dibujo). Pasados unos instantes, y debido a fluctuaciones locales (procesos de *maduración*), se produce el primer proceso de selección, por el cual el número de ramas totales a una determinada altura se ve reducido a 5. A este proceso de disminución de ramas por unión de varias se le denomina *coalescencia*. En este punto, y debido al valor constante de la anchura del sistema, aumentan la distancia de separación entre las ramas, con lo que se produce un aumento de su crecimiento horizontal. En este intervalo la evolución de las ramas es homogéneo e independiente unas de otras. Conforme la anchura de las cinco ramas

aumenta, comienzan a interactuar entre sí con pequeñas fluctuaciones en su crecimiento, lo cual unido a un proceso de retroalimentación, provoca que se priorice el crecimiento de sólo algunas (en este caso 2), produciéndose por tanto la segunda selección. El proceso vuelve a empezar de nuevo, pero esta vez con únicamente dos ramas para la misma anchura del sistema. Las ramas empiezan a potenciar su crecimiento horizontal hasta que la distancia que las separa es tal que interactúan una con otra, en ese instante el crecimiento de ambas es inestable, y cualquier pequeña perturbación provoca el crecimiento desmedido de una a costa de otra (tercera selección). Este proceso se reitera hasta que en el sistema queda una única rama de crecimiento, la cual interactúa con ella misma (por las condiciones de periodicidad lateral impuestas al sistema), pasando por períodos de crecimiento horizontal y vertical consecutivos, y manteniéndose el segundo momento (rugosidad) oscilando entorno a un valor constante (región de saturación²¹).

5.1.2. Altura media.

Como ya se vio en la introducción, los parámetros básicos fundamentales que se utilizan para describir un depósito de partículas son los momentos de orden 1, 2, 3 y 4 (Barabási et al., 1995), (Albella, 2003), (Paiva et al., 2007) y (Tassopoulos et al., 1989). En particular el de orden 1 (altura media del depósito) junto con el de orden 2 (rugosidad de la interfase) son los más estudiados, y los que mayor información general del sistema proporcionan. En esta sección se analizará exclusivamente el primer momento, la altura media del depósito (\bar{h}).

a) Evolución de la Altura con el número de Peclet.

En la figura 5.1.12 se representa la altura media que alcanzan los depósitos, una vez alcanzada la saturación, en función del número de Peclet, para los dos modelos de adhesión, y un número total de partículas depositadas de 10^6 . La gráfica corresponde al

²¹ El número final de ramas que tendrá el sistema dependerá de la anchura total de éste. Para el caso que aquí se presenta, 400 columnas de anchura, se obtenía una única rama final de crecimiento que interactuaba consigo misma.

promedio de 25 depósitos para cada caso.

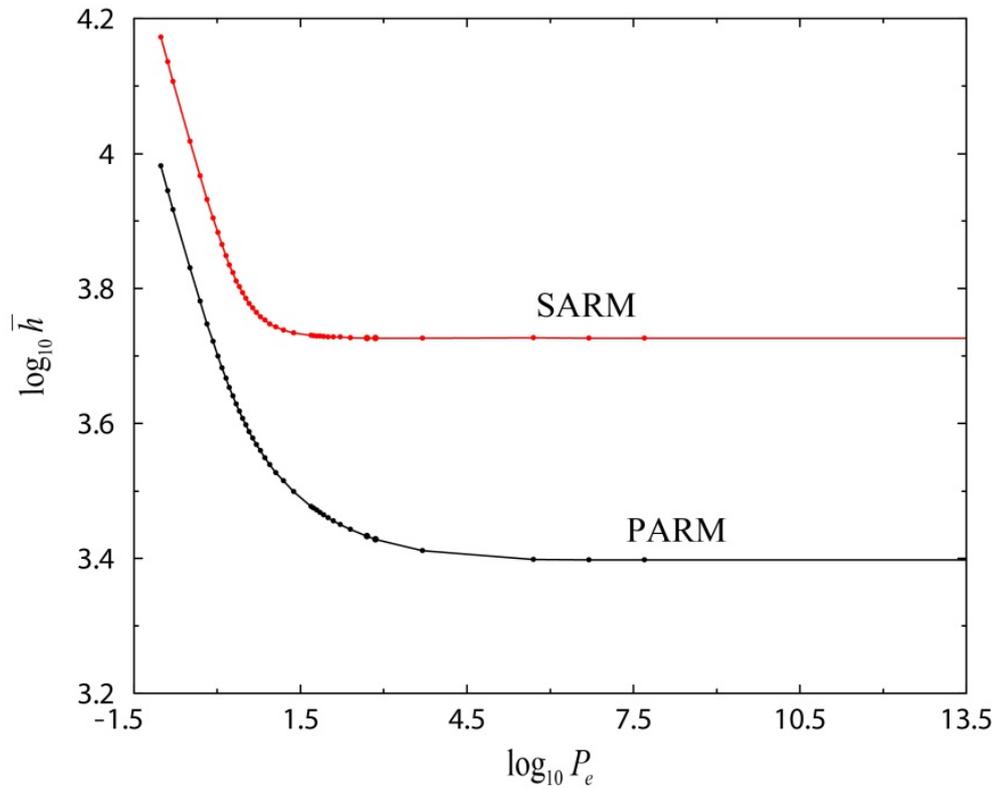


Figura 5.1.12. Representación gráfica, en escala logarítmica, de la altura media (\bar{h}) en función del número de Peclet (P_e) para ambos modelos.

Como se observa en la figura 5.1.12, con el modelo SARM siempre se consiguen depósitos de mayor altura que con el PARM. Esta diferencia entre las alturas de ambos se debe a que el modelo PARM presenta difusión, lo cual permite que los depósitos sean más compactos y por tanto menos altos.

Cualitativamente la evolución del $\log_{10}(\bar{h})$ en función del $\log_{10}(P_e)$ es muy parecida para ambos modelos. La diferencia entre el caso más difusivo y el más balístico es mayor para el modelo PARM, aproximadamente de 0.6, mientras que es de ~ 0.47 para el SARM. También existen diferencias en la forma de transición entre los casos más extremos, siendo dicha transición más suave en el modelo SARM. Este tipo de evolución se recoge en trabajos como los de (Tassopoulos et al., 1989).

b) Evolución de la Altura en el Tiempo para distintos Peclet (P_e).

La evolución de la altura media de un depósito en el tiempo (en escala logarítmica) para distintos números de Peclet y ambas modelos se representan en las gráficas de las figuras 5.1.13 y 5.1.14.

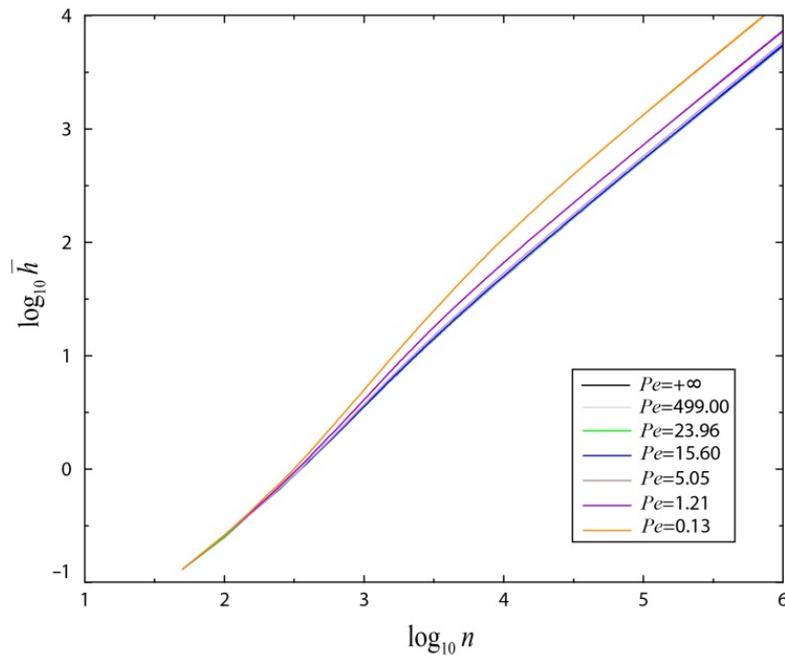


Figura 5.1.13. Representación gráfica, en escala logarítmica, de la evolución de la altura media (\bar{h}) en función del número de partículas depositadas para el modelo SARM.

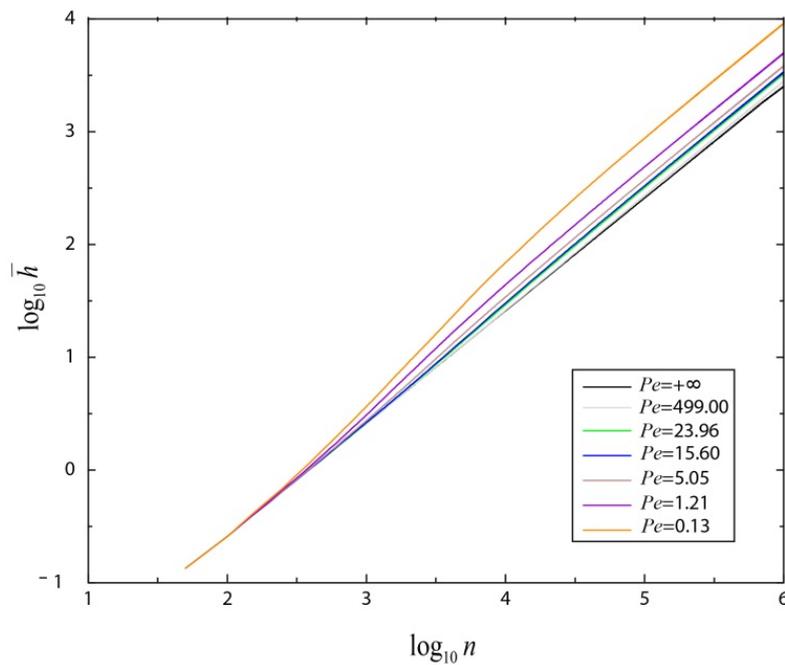


Figura 5.1.14. Representación gráfica, en escala logarítmica, de la evolución de la altura media (\bar{h}) en función del número de partículas depositadas para el modelo PARM.

Se puede observar que la evolución de la \bar{h} en el tiempo es la misma para ambos modelos, estando conformada por tres regiones bien definidas, las cuales se estudiarán con más detalle en el siguiente apartado. La representación de \bar{h} vs n se hace en escala doblemente logarítmica para apreciar la existencia de las tres regiones de

comportamiento distinto. Una representación directa de \bar{h} frente a n no tiene suficiente sensibilidad como para permitir estudiar la evolución de la altura media.

Por otra parte, al representar conjuntamente la evolución para distintos P_e , se observa que la diferencia entre los distintos valores de P_e es mayor para el modelo PARM. El caso extremo, Random Deposition para el modelo PARM, tiene una evolución totalmente lineal de pendiente $1/L$ (con $L=400$ en este trabajo). Este resultado es generalizable a cualquier anchura del sistema, ya que el depósito es completamente compacto, añadiendo cada partícula una contribución a la altura media de valor $1/L$.

Para el sistema estudiado, (depósito de 3×10^6 partículas sobre una superficie plana de anchura 400), el comportamiento general para todo Peclet, salvo para el caso Random Deposition, es la aparición de tres regiones estables claramente diferenciadas y conectadas por dos etapas de transición.

Un análisis detallado del comportamiento del sistema en estas tres regiones, lleva a la conclusión de que, la evolución de la altura media en el tiempo presenta una dependencia lineal para la 1ª y 3ª región, mientras que para la zona intermedia presenta una dependencia potencial.

1) Zona Estable Inicial.

Se trata de una región de anchura variable, donde la función $\log_{10}(\bar{h}) - \log_{10}(n)$ tiene un valor constante de -2.60^{22} , independientemente del modelo y del número de Peclet utilizado. Aparece debido a que en los instantes iniciales la tasa de crecimiento de la altura media por partícula depositada es de $1/L$, (siendo $L=400$ la anchura del sistema en nuestro caso).

La anchura que caracteriza esta región sí es variable y depende del modelo estudiado (para el SARM la anchura oscila entre ~ 1.23 para el caso más balístico y ~ 1.15 para el más difusivo). Este decrecimiento en el intervalo se debe a que números de Peclet menores implican la aparición más temprana de correlaciones entre puntos. Para el modelo PARM la anchura de este intervalo va desde un valor mínimo de ~ 1.26 para los casos más difusivos, hasta un valor $+\infty$ para el más balístico (Random Deposition).

Morfológicamente esta región se caracteriza por presentar un gran número de ramas de anchura unidad, homogéneas, equidistantes y sin crecimiento lateral,

²² El valor de esta constante tiene una interpretación geométrica que será analizado más tarde.

donde la rugosidad del sistema evoluciona con una tasa de crecimiento de 0.5, como se verá en el siguiente apartado.

2) Zona Estable Intermedia Potencial.

En esta región el crecimiento de la altura media en el tiempo se ve acelerada, de tal manera que, su evolución se puede caracterizar mediante una función potencial del tipo $\bar{h} = c \cdot n^{m+1}$.

Este aumento en la tasa de crecimiento se debe morfológicamente a la selección que se produce de ciertas ramas, con lo cual, el número de ramas disminuye, priorizándose su crecimiento vertical frente al horizontal, lo cual favorece el aumento rápido de la altura media del depósito.

La dependencia de la tasa de crecimiento en esta zona con el Peclet es tal que aumenta conforme el sistema se hace más difusivo. Por tanto, el crecimiento efectivo de \bar{h} por cada partícula depositada es mayor que $25 \times 10^{-4} = 1/400 = 1/L$, y aumenta cuantitativamente para sistemas más porosos, alcanzando unos valores máximos de ~ 1.48 para el modelo SARM y de ~ 1.36 para el PARM.

3) Zona Estable Final.

Esta última zona se comporta matemáticamente igual que la región inicial. En ella, el ritmo de crecimiento de la altura media se estabiliza y evoluciona de forma constante.

Morfológicamente corresponde a un intervalo en el cual el sistema ha alcanzado un equilibrio estable de crecimiento (el número de ramas que crecen permanece constante, y el ritmo de crecimiento vertical y horizontal se suceden siempre de la misma manera), saturando la rugosidad como veremos posteriormente.

Cuantitativamente, esta región crece con una tasa mayor que la de los instantes iniciales, puesto que el crecimiento vertical es mayor. Conforme el sistema es más difusivo, el ritmo de crecimiento de la altura media es mayor, debido a que el sistema es más poroso, y por ello, la contribución de una partícula al crecimiento del depósito es más importante.

Además de estas tres regiones de crecimiento estable, existen dos zonas de transición:

La primera de ellas conecta la región de mínimo crecimiento por partícula ($1/400$) con la región de máxima evolución. Se trata de una zona de anchura y pendiente

variable. La pendiente toma valores desde cero hasta la pendiente de la 2ª región. Por tanto, es una zona de aceleración de la tasa de crecimiento. Morfológicamente corresponde a la etapa en la que se abandona la homogeneidad del depósito, empezando a aparecer puntos locales de inestabilidad, los cuales provocan el favorecimiento de ciertas ramas a expensas de otras (procesos de “*maduración*” (Albella, 2003)), y por ello, el incremento en la tasa de crecimiento vertical.

La segunda zona de transición funciona justamente al contrario que la 1ª. Conecta una región de gran tasa de crecimiento con una de crecimiento constante, se trata pues de una región de deceleración en el ritmo de evolución. Morfológicamente comprende una zona en la que el crecimiento horizontal aumenta en detrimento del vertical, el número de ramas se estabiliza y se alcanza, al final, un valor constante en dicho crecimiento.

En las tablas 5.1.I y 5.1.II, se pueden observar los valores de las pendientes de crecimiento para la 1ª y 3ª región, y el valor del exponente de crecimiento para la 2ª, considerando una representación de \bar{h} frente a n .

Modelo SARM						
P_e		$+\infty$	24	1.21	0.13	0
1ª Región	Pendiente	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025
	Intervalo	[0-1.22]	[0-1.23]	[0-1.15]	[0-1.20]	[0-1.15]
2ª Región	Exponente	1.22	1.21	1.31	1.42	1.48
	Intervalo	[2.60-3.30]	[2.49-3.51]	[2.74-3.31]	[2.60-3.31]	[2.60-3.60]
3ª Región	Pendiente	0.0053	0.0054	0.0073	0.0130	0.0250
	Intervalo	[6.00, $+\infty$]	[6.40- $+\infty$]	[6.30- $+\infty$]	[5.64- $+\infty$]	[6.00- $+\infty$]

Tabla 5.1.I. Representación para el modelo SARM de las regiones que conforman la evolución de \bar{h} . Se presentan las pendientes y exponentes características de cada zona junto con su intervalo de validez.

Modelo PARM						
P_e		$+\infty$	24	1.21	0.13	0
1ª Región	Pendiente	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025
	Intervalo	[0- $+\infty$]	[0-2.00]	[0-1.45]	[0-1.26]	[0-1.50]
2ª Región	Exponente	-----	1.06	1.18	1.29	1.36
	Intervalo	-----	[3.48-4.18]	[3.00-3.60]	[3.00-3.60]	[3.00-4.00]
3ª Región	Pendiente	-----	0.0032	0.0048	0.0088	0.0170
	Intervalo	-----	[6.2- $+\infty$]	[6.0- $+\infty$]	[6.3- $+\infty$]	[6.0- $+\infty$]

Tabla 5.1.II. Representación para el modelo PARM de las regiones que conforman la evolución de \bar{h} . Se presentan las pendientes y exponentes características de cada zona junto con su intervalo de validez.

La elección de los números de Peclet se ha hecho de tal manera que representen los casos más significativos de ambos modelos.

Como ya se ha dicho, las Regiones de Crecimiento Inicial y Final, se caracterizan por tomar unos valores constantes en el tiempo. El valor de la constante de la 1ª Región es siempre de -2.60, mientras que el de la Región Final varía dependiendo del número de Peclet, pero siempre será mayor que el valor anterior.

Inicialmente, cuando las partículas empiezan a depositarse, lo hacen siempre sin dejar huecos por debajo de ellas, ya que no existen aún correlaciones entre los distintos puntos del depósito. Por eso, la contribución a la altura media de cada partícula (\bar{h}_i) para un sistema de anchura $L=400$ es de $\bar{h}_i = 1/400$. Como en los instantes iniciales se cumple que $\bar{h} = n/L$, siendo n el número de partículas iniciales, y L el tamaño del sistema, tomando logaritmos y despejando, obtenemos que $\log(\bar{h}) - \log(n) = -2.60$.

Por tanto, se puede interpretar la constante de la Zona Inicial Estable de crecimiento como la contribución que una partícula hace a la altura media (\bar{h}) del sistema en los instantes iniciales.

Por el mismo razonamiento, se puede concluir que la constante en la 3ª Región tiene la misma interpretación. Su mayor valor se debe a que ahora las partículas si dejan huecos por debajo de ellas, con lo cual, cada vez que se deposita una, su contribución es superior a la que se tendría si ésta no dejara poros.

En un estudio más exhaustivo de la evolución del $\log_{10}(\bar{h}) - \log_{10}(n)$ frente a $\log_{10}(n)$, se puede ver que las zonas pueden ajustarse a funciones lineales, para diferentes números de Peclet y ambos modelos.

SARM

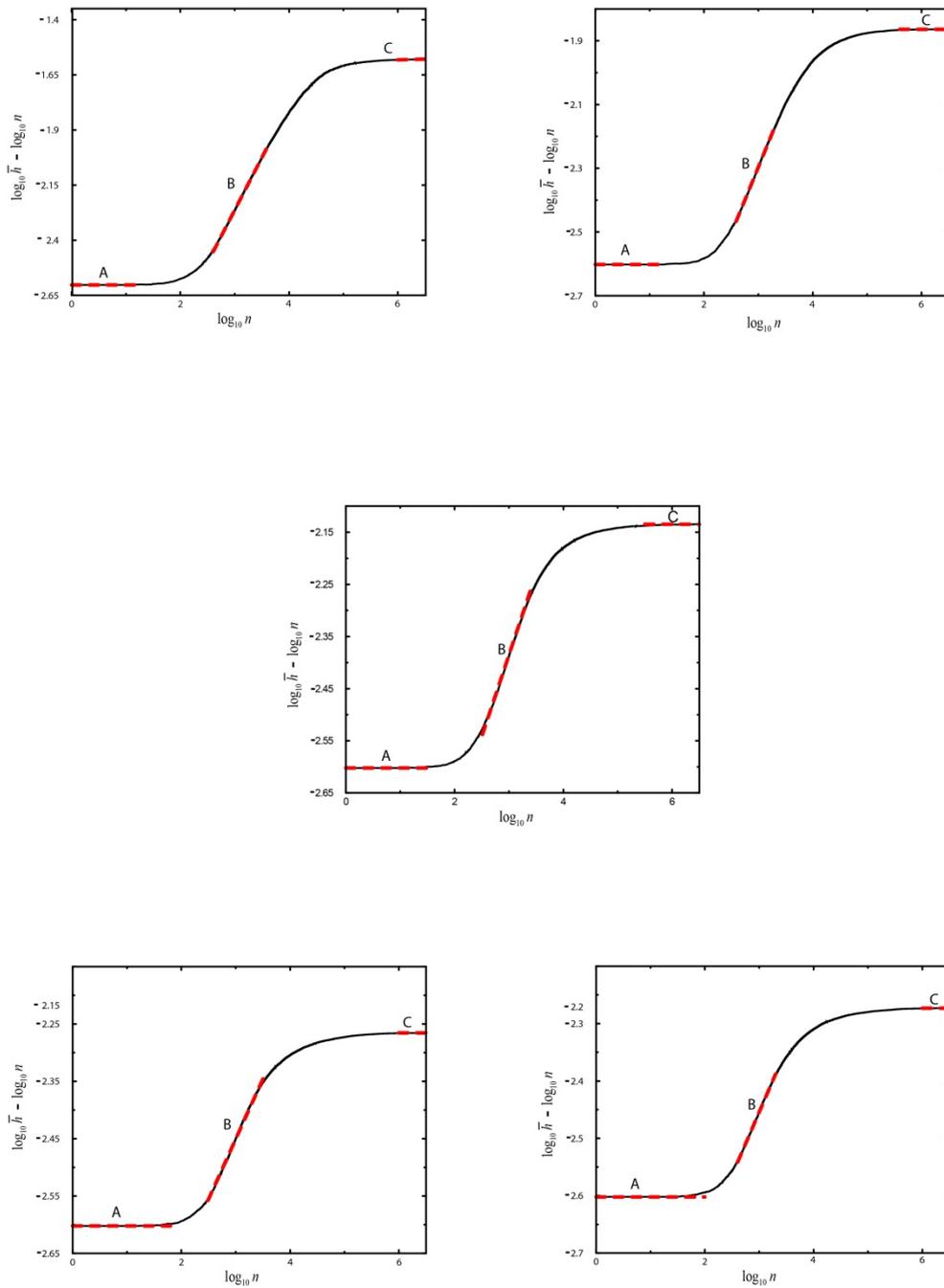


Figura 5.1.15. Representación del $\log_{10}(\bar{h}) - \log_{10}(n)$ Vs $\log_{10}(n)$ para el modelo SARM y número de $P_e=0, 0.13, 1.21, 24$ y $+\infty$ respectivamente (de arriba abajo y de izquierda a derecha).

SARM			
P_e	Región (A)	Región (B)	Región (C)
	C_1 Intervalo	Pendiente Ordenada Coef. de Regresión Intervalo	C_2 Intervalo
0	-2.6 [0-1.2]	$(47550 \pm 10) \cdot 10^{-5}$ -3.7 0.99993 [2.6-3.6]	-1.6 [6.0-6.5]
0.13	-2.6 [0-1.2]	$(41728 \pm 20) \cdot 10^{-5}$ -3.5 0.9998 [2.6-3.3]	-1.9 [5.6-6.5]
1.21	-2.6 [0-1.2]	$(31215 \pm 18) \cdot 10^{-5}$ -3.3 0.9998 [2.7-3.3]	-2.1 [6.3-6.5]
24	-2.6 [0-1.2]	$(20913 \pm 21) \cdot 10^{-5}$ -3.1 0.999 [2.5-3.5]	-2.3 [6.4-6.5]
$+\infty$	-2.6 [0-1.2]	$(21971 \pm 13) \cdot 10^{-5}$ -3.1 0.9997 [2.6-3.3]	-2.3 [6.0-6.5]

Tabla 5.1.III. Ajustes de las distintas zonas de crecimiento de la altura para el modelo SARM. En las regiones (A) y (C) la evolución de la altura es constante, siendo C_1 y C_2 los valores de dicha constante.

PARM

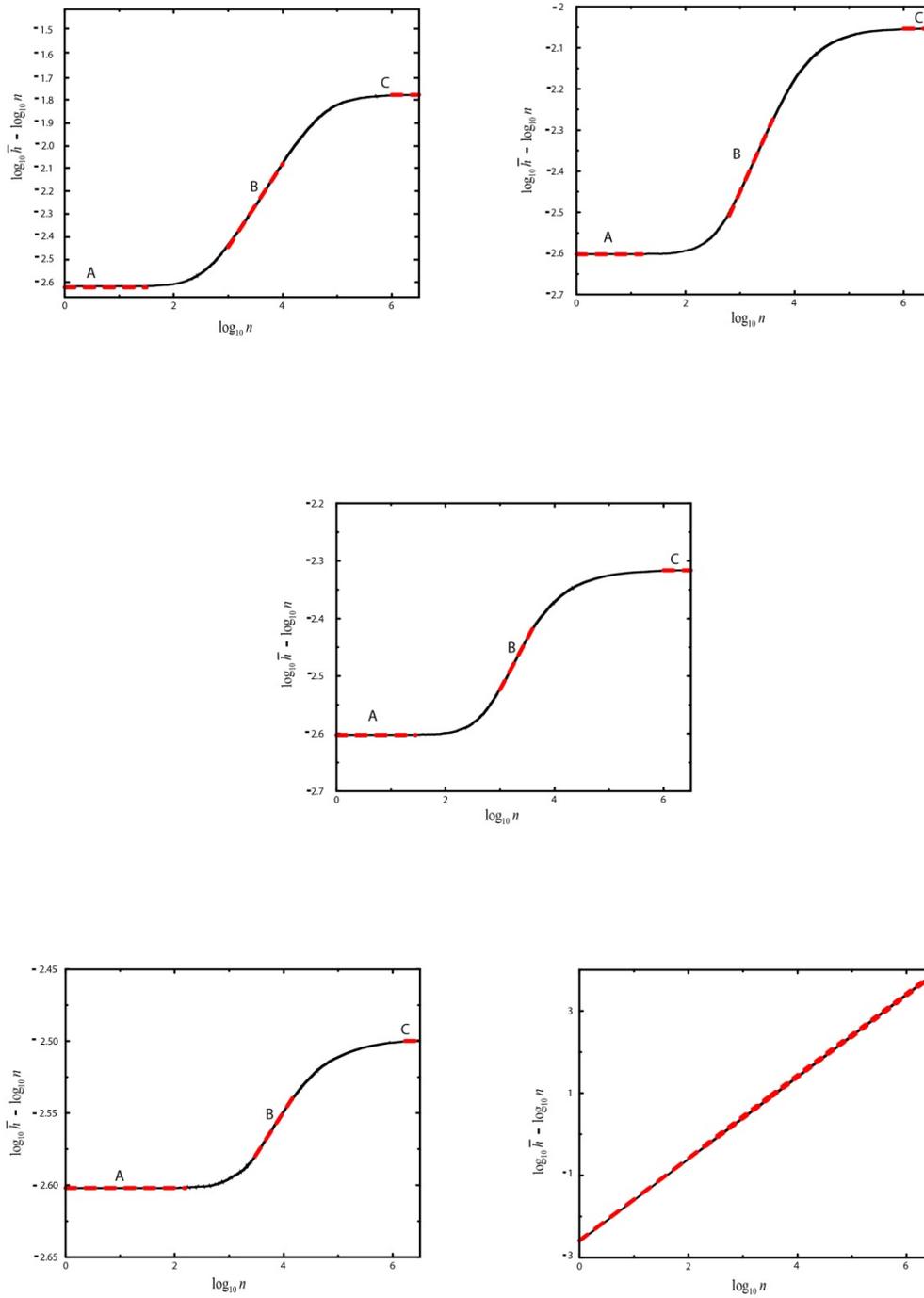


Figura 5.1.16. Representación del $\log_{10}(\bar{h}) - \log_{10}(n)$ Vs $\log_{10}(n)$ para el modelo PARM y número de $P_e = 0, 0.13, 1.21, 24$ y $+\infty$ respectivamente (de arriba abajo y de izquierda a derecha).

PARM			
P_e	Región (A)	Región (B)	Región (C)
	C₁ Intervalo	Pendiente Ordenada Coef. de Regresión Intervalo	C₂ Intervalo
0	-2.6 [0-1.5]	$(36263 \pm 9) \cdot 10^{-5}$ -3.5 0.9997 [3-4]	-1.8 [6.0-6.5]
0.13	-2.6 [0-1.3]	$(29183 \pm 7) \cdot 10^{-5}$ -3.3 0.99991 [3.0-3.6]	-2.1 [6.3-6.5]
1.21	-2.6 [0-1.5]	$(17696 \pm 7) \cdot 10^{-5}$ -3.1 0.9998 [3.0-3.6]	-2.3 [6.0-6.5]
24	-2.6 [0-2]	$(58822 \pm 12) \cdot 10^{-6}$ -2.8 0.9998 [3.5-4.2]	-2.5 [6.2-6.5]
+∞		1±0 -2.6 1 [0-+∞]	

Tabla 5.1.IV. Ajustes de las distintas zonas de crecimiento de la altura para el modelo PARM. En las regiones (A) y (C) la evolución de la altura es constante, siendo C₁ y C₂ los valores de dicha constante.

5.1.3. Porosidad.

El estudio de la porosidad de un sistema es importante en diversas aplicaciones experimentales. En particular cobra verdadera importancia en los formados por fibras que conforman filtros (Podgórski et al., 2004) y (Przekop et al., 2003), así como en el desarrollo de recubrimientos antirreflectantes (Kennedy et al., 2003).

Como ya se definió en la ecuación (3.8), la porosidad puede ser calculada a partir de la altura media de crecimiento (\bar{h}). En la figura 5.1.17 se representa la evolución de la porosidad en función del número de Peclet.

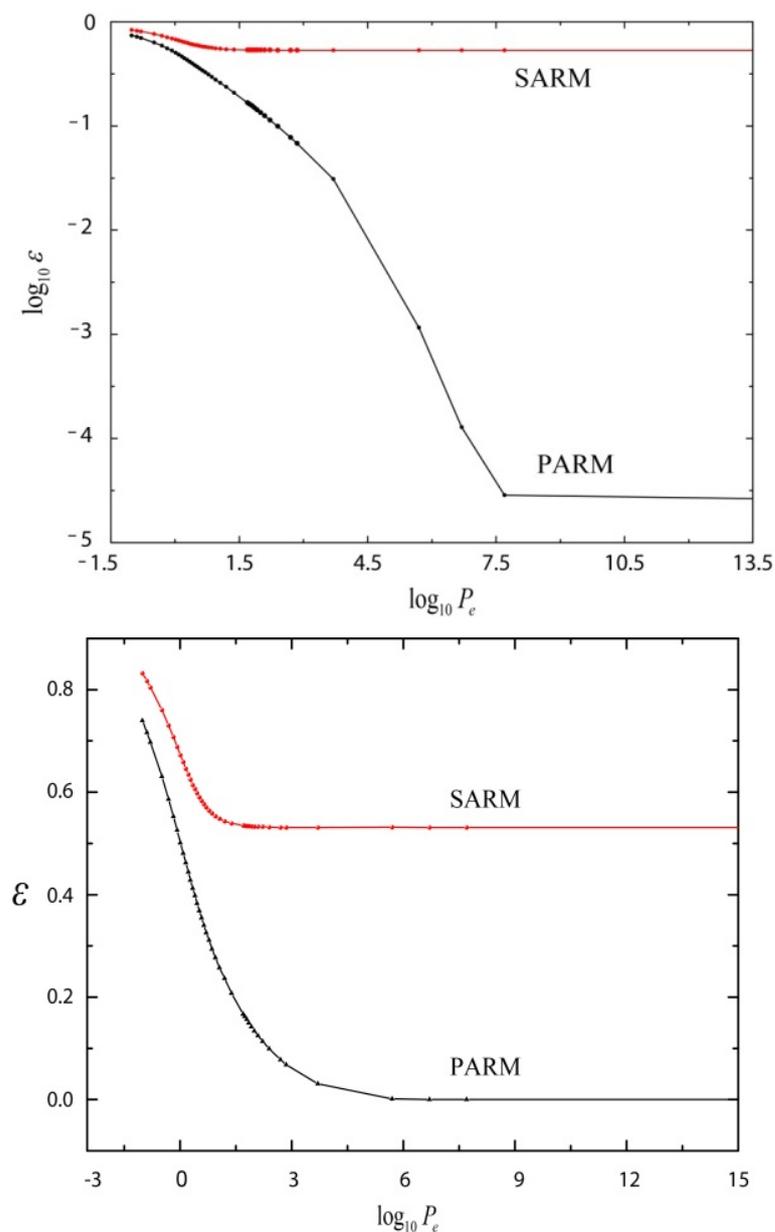


Figura 5.1.17. Porosidad (ε) en función del número de Peclet para ambos modelos (escala logarítmica arriba y decimal abajo).

Se puede observar que ambos modelos difieren en su comportamiento para casi todos los números de Peclet, aumentando la diferencia conforme se alejan de los casos más difusivos. En particular la diferencia es máxima para Peclet infinitos. Para ambos modelos se alcanza el valor máximo en la porosidad para el caso más difusivo, como cabría esperar; por el contrario, la porosidad es nula para el caso Random Deposition.

El valor de la porosidad de un sustrato no permanece constante en el tiempo, para ambos modelos, como muestran las figuras 5.1.18 y 5.1.19. Esto se debe a la falta de correlaciones en los instantes iniciales, lo cual lleva a una mayor compactación en los depósitos. Conforme aumentan el número de partículas depositadas y por tanto las correlaciones entre dichas partículas, la porosidad tiende a un valor constante que mantendrá definitivamente. El límite temporal en el que se alcanzará dicha constancia depende del modelo y del número de Peclet del sistema. Así el modelo SARM muestra un comportamiento muy parecido para todos los Peclet, mientras que el PARM presenta variaciones sustanciales conforme el sistema se hace más balístico. No se puede representar el caso Random Deposition en escala logarítmica debido a que la porosidad presenta un valor nulo. El comportamiento inicial anómalo del modelo PARM para el $P_e=24$ se debe al alto grado de compactación que este caso tiene en los instantes iniciales.

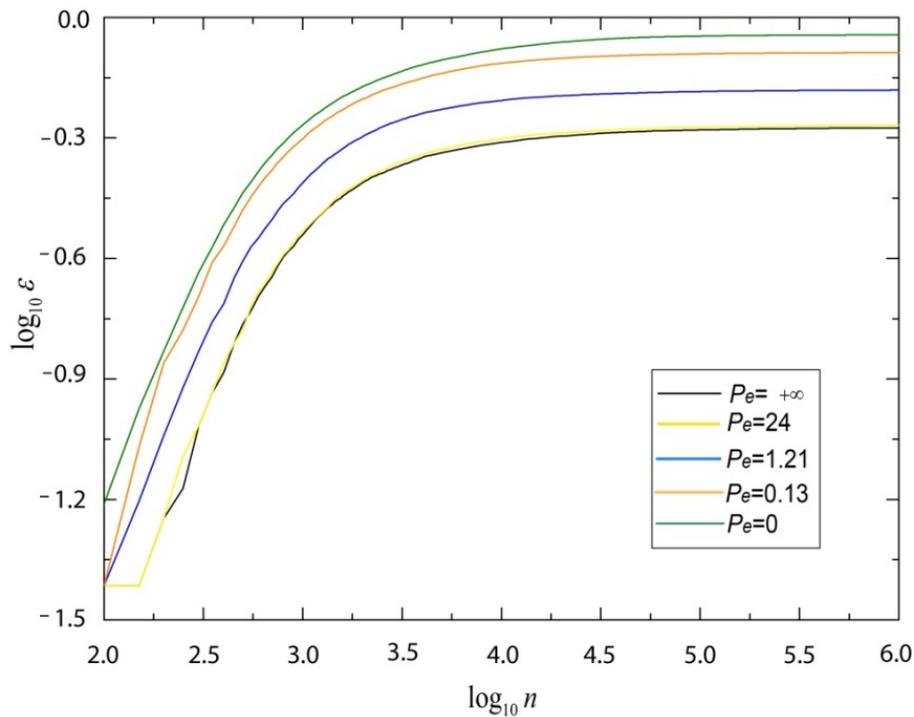


Figura 5.1.18. Representación gráfica en escala doblemente logarítmica de la Porosidad (ϵ) en función del número de partículas para el modelo SARM y distintos Peclet.

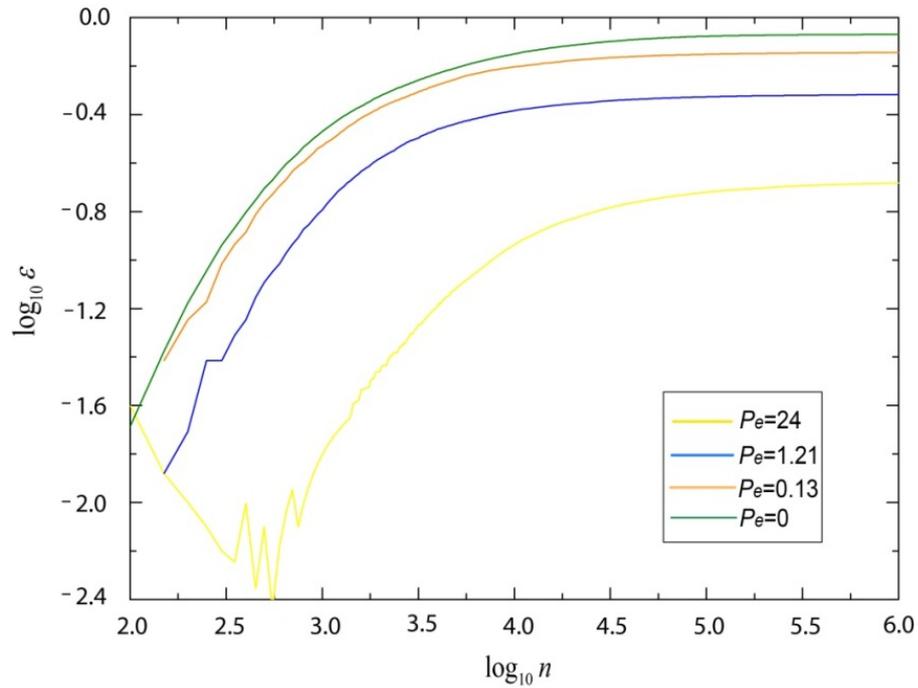


Figura 5.1.19. Representación gráfica en escala doblemente logarítmica de la Porosidad (ϵ) en función del número de partículas para el modelo PARM y distintos Peclet.

5.1.4. Rugosidad.

De los cuatro momentos que describen a un sistema, el segundo momento (la rugosidad), es el más importante, ya que la evolución de la rugosidad permite clasificar a los sistemas dentro de una Clase de Universalidad. Esto es, se pueden agrupar sistemas, que aun siendo distintos, tienen el mismo comportamiento. Esta clasificación es un método generalizado utilizado por todos los autores estudiados, en particular en los trabajos de (Castro et al., 1998), (Drotar et al., 2000), (D'Souza, 1997), (Meakin et al., 1986), (Rodríguez-Pérez et al., 2005) y (Tassopoulos et al., 1989). En esta sección estudiaremos la variación de la rugosidad en función de distintos parámetros.

a) Evolución de la Rugosidad con el número de Peclet.

Para construir la gráfica de la figura 5.1.20 se han utilizado simulaciones de un sistema

de 400 columnas, depositando un total de 10^6 partículas. Los experimentos se han repetido 25 veces considerando la rugosidad como la media de las 25 repeticiones. La elección de la anchura del sistema consigue un compromiso aceptable entre el tiempo de simulación y el tamaño del modelo (para el caso más difusivo estudiado las 25 simulaciones tardaron más de 3 semanas en realizarse con los equipos de los que se disponían). Con estas características del sistema, se asegura que para el modelo SARM el sistema sature para todos los números de Peclet. Por contra, por la propia definición del modelo PARM, siempre va a haber un cierto rango de números de Peclet en el cual no se va a alcanzar la saturación.

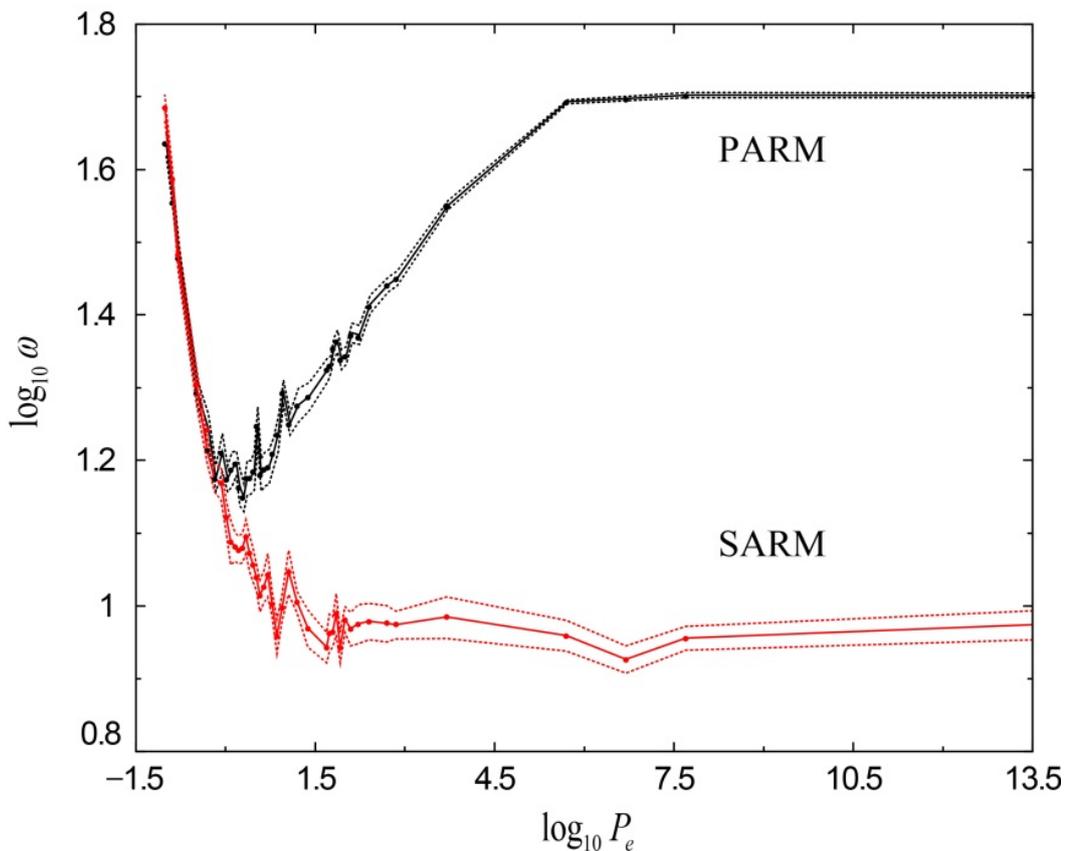


Figura 5.1.20. Representación gráfica en escala doblemente logarítmica de la rugosidad en función del número de Peclet para ambos modelos. Las líneas discontinuas muestran el intervalo de error (siempre menor de 3×10^{-2}) calculado como la desviación estándar de las 25 repeticiones.

En la representación conjunta de ambos modelos podemos observar que para los casos más difusivos aparece la saturación en ambos sistemas, coincidiendo las dos curvas. Si bien es cierto que los depósitos son más altos en el modelo SARM (figura 5.1.12), respecto a la rugosidad ambos sistemas son prácticamente idénticos para Peclet bajos.

Por otra parte, conforme se abandonan los casos más difusivos, las curvas divergen de tal manera que rápidamente las diferencias entre las rugosidades alcanzan valores elevados. Estas diferencias se acucian cada vez más para Peclet altos, siendo el responsable de ese aumento el modelo PARM (ya que el SARM tiende a un valor de la rugosidad estable). El porqué del alto y constante crecimiento en la rugosidad para el modelo PARM se debe a su propia naturaleza. Conforme el número de Peclet aumenta el modelo PARM tiende al caso Random Deposition, el cual se caracteriza por no alcanzar nunca la saturación, y crecer su rugosidad constantemente con el tiempo (ecuación (3.71)). Mientras que al aumentar el Peclet, el modelo SARM converge al caso balístico, el cual tiene una rugosidad constante bien definida.

En el modelo PARM aparece siempre un punto de mínima rugosidad, cuya posición es independiente de la geometría del sistema (LxQ), así como del número de partículas depositadas. Este mínimo se alcanza para un valor de $P_e=2.34$.

Las gráficas de la figura 5.1.20 no son estáticas, sino que evolucionan en el tiempo. Para estudiar dicho comportamiento se representan las figuras 5.1.21 y 5.1.22.

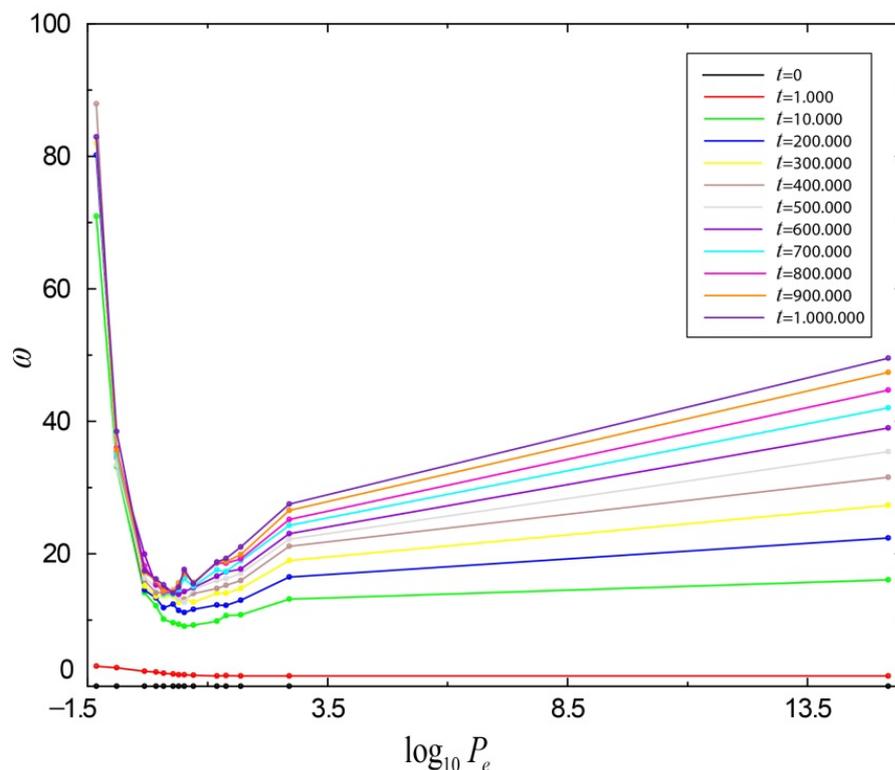


Figura 5.1.21. Representación gráfica para distintos instantes de tiempo de la rugosidad en función del logaritmo del número de Peclet para el modelo PARM.

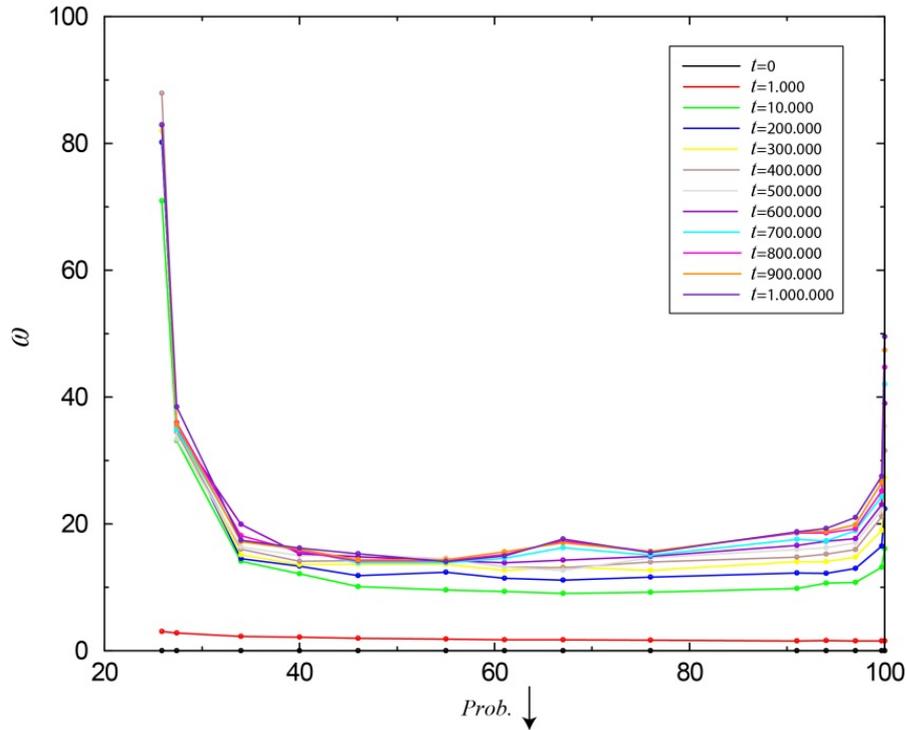


Figura 5.1.22. Representación gráfica para distintos instantes de tiempo de la rugosidad en función de la probabilidad de movimiento hacia abajo de las partículas para el modelo PARM.

En todos los casos en los instantes de tiempo iniciales la gráfica es horizontal y de valor nulo, por lo que el sistema es totalmente plano. Esta es la condición inicial que se impone, puesto que se parte de una superficie totalmente horizontal de rugosidad nula.

A medida que se empieza a depositar partículas, la rugosidad aumenta, de tal manera que, el ritmo de crecimiento es dependiente del número de Peclet (o probabilidad de movimiento hacia abajo). Así, para sistemas más difusivos el crecimiento es más acelerado. Esto se traduce en un crecimiento no homogéneo y por tanto, en una descompensación de la horizontalidad de la gráfica. El depósito empieza a crecer más rápidamente por la zona difusiva, con lo cual aparece una mayor curvatura en esa región.

Por otro lado, el crecimiento sigue hasta que los sistemas empiezan a saturar, y la rugosidad se estabiliza. Esta estabilización se produce en los distintos puntos de la interface de forma consecutiva, nunca lo hace en el mismo instante para todos los puntos. Primero saturan los casos más difusivos, siendo los casos más balísticos los que lo hacen en último instante. Cuando la saturación alcanza todos los puntos, la gráfica permanece constante y no se deformará, adoptando la forma de la figura 5.1.20, la cual

será independiente del tamaño de la red ortogonal de movimiento (LxQ) y del número de partículas depositadas (siempre que se haya llegado a la saturación).

Para depósitos formados por 10^6 partículas y una anchura del sistema de $L=400$, la rugosidad del modelo SARM satura para todos los números de Peclet. Sin embargo, el modelo PARM no lo hace debido a que tiende en los casos más balísticos a un modelo Random Deposition, el cual no satura por propia definición.

b) Evolución de la Rugosidad en el tiempo para distintos valores de Peclet.

El objetivo es describir la variación de la rugosidad de un depósito en el tiempo fijado un número de Peclet. Una representación temporal²³ directa de la rugosidad no permite una buena caracterización de dicha evolución, por lo que se hace necesario el uso de escalas logarítmicas.

Con carácter general, la evolución de la rugosidad en el tiempo presenta cuatro regiones o zonas estables, bien diferenciadas y descritas por funciones potenciales, y tres regiones de transición inestables, que son ajustables por funciones exponenciales, como se puede observar en la figura 5.1.23.

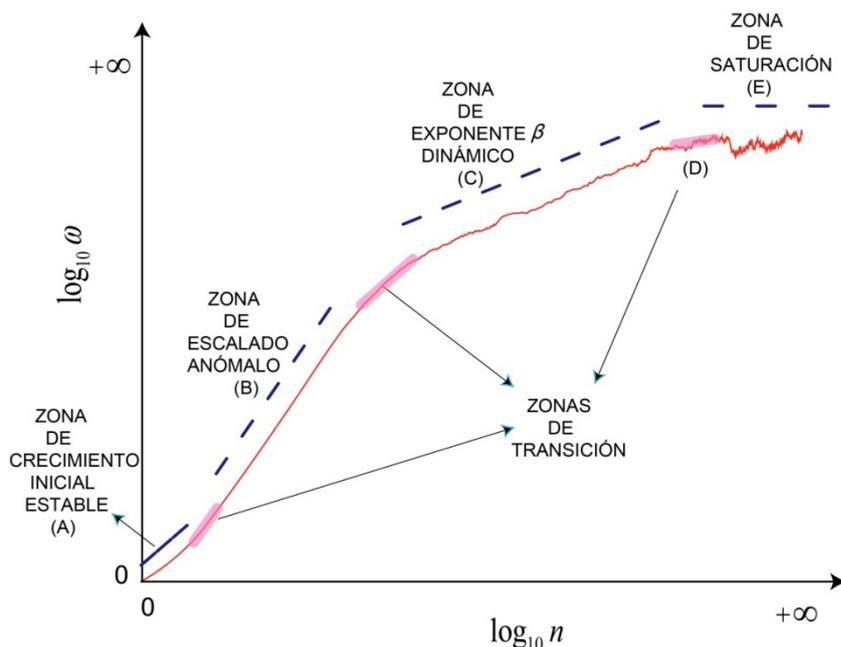


Figura 5.1.23. Representación gráfica general de las partes que componen la evolución de la ω en el tiempo.

²³Como ya se dijo al comienzo de este trabajo, se considerará un instante unitario temporal el hecho de la deposición de una partícula sobre un sustrato.

1) Región de Crecimiento Estable Inicial (A).

Esta región corresponde a los primeros instantes de crecimiento (se habla de la deposición como máximo de 0.25 capas, esto es las primeras 100 partículas para un sistema de $L=400$), en los cuales la dependencia de la rugosidad con el tiempo en escala logarítmica es una recta de pendiente 0.5 para cualquier número de Peclet. Este valor de la pendiente se debe a que en dichos instantes iniciales las distintas columnas son independientes y no han aparecido aun correlaciones entre ellas, por lo que las ramas están todavía creciendo verticalmente y no existe el crecimiento lateral. La forma de la interfase de esta región es característica del ruido introducido por el propio generador de números aleatorios, en ella la longitud de correlación lateral entre las distintas columnas es del orden del espaciado de la red (Castro, 2001).

2) Primera Zona de Crecimiento Inestable.

Se trata de una región de transición entre la Zona de Crecimiento Estable Inicial (A) y la Región de Escalado Anómalo (B). Se caracteriza porque empieza a aparecer el crecimiento horizontal, y por tanto, las primeras correlaciones, lo cual provoca la abertura (ensanchamiento) de las ramas de crecimiento, y por tanto, la disminución paulatina del número de ellas (proceso de “*maduración*”).

3) Zona de Escalado Anómalo (B).

De todas las regiones que caracterizan el sistema, ésta es la que mayor tasa de crecimiento presenta para la rugosidad (ω) y la altura media del depósito (\bar{h}). El rango en el tiempo (o número de partículas) de esta zona es variable, esto es, su anchura aumenta para sistemas más difusivos y disminuye para los más balísticos, desapareciendo para $P_e \rightarrow +\infty$. En esta zona se hacen patentes por primera vez de forma explícita las correlaciones laterales de crecimiento. Su evolución se caracteriza por prevalecer el crecimiento vertical sobre el horizontal, lo que hace que las ramas sean más estilizadas, esbeltas y estrechas.

Las pendientes de crecimiento en esta región pueden llegar a tomar valores superiores a la unidad, esto es característico de procesos de crecimiento con superrugosidad, lo que sigue siendo posible físicamente, ya que en este caso la tasa de crecimiento de la altura media sobrepasa al de la rugosidad. Esta región fue descrita por primera vez en el trabajo de (Buldyrev et al., 1992), siendo posteriormente corroborada en trabajos como los de (Castro et al., 1998). A día

de hoy aún no se conocen completamente los mecanismos que provocan dicho proceso de superrugosidad.

Esta zona es ajustable a una función lineal en escala logarítmica como se puede apreciar en las gráficas de las figuras 5.1.24 y 5.1.25.

4) Segunda Zona de Crecimiento Inestable.

Se trata de una región inestable de crecimiento, variable en anchura, y que se puede ajustar a una función exponencial. Esta zona hace de enlace entre las zonas B y C.

5) Región del Exponente Dinámico β (C).

Esta es la región más importante, ya que normalmente es la que se utiliza para caracterizar los sistemas. Es decir, con el exponente de crecimiento de esta zona se puede clasificar a un sistema dentro de una *Clase de Universalidad*. Para ello, se compara el valor de la pendiente de crecimiento de este intervalo con los que se obtienen bien de forma experimental, (Rodríguez-Cañas et al., 2007), (Vasco et al., 2008) (Wakita et al., 1997), (Maunuksela et al., 1997) y (González-González et al., 2009) o bien de forma teórica mediante el empleo de ecuaciones diferenciales estocásticas (Kardar et al., 1986), (Barabási et al., 1995) y (Castro, 2001).

Este intervalo corresponde a la última zona de crecimiento estable antes de que el sistema alcance la saturación. Su comportamiento, en función del número de Peclet, es tal que disminuye su anchura con dicho número de Peclet hasta llegar a desaparecer en el caso más difusivo, justamente al contrario que la Zona de Escalado Anómalo.

Físicamente corresponde a una región en la que el ritmo de crecimiento vertical se ralentiza, caracterizándose por ser de todas las zonas estables la que menor tasa de crecimiento tiene. En este intervalo, la interfase de crecimiento que proviene de la zona de Escalado Anómalo, cambia su evolución. Ahora dicha interfase prioriza su crecimiento horizontal frente al vertical, produciéndose una disminución en el ritmo de crecimiento de la altura media (\bar{h}). Como se ha comentado, este intervalo es la zona estable previa a la saturación del sistema, en

el cual se alcanza un compromiso entre el crecimiento vertical y horizontal, oscilando la rugosidad del sistema entorno a un valor medio.

6) Tercera Zona de Crecimiento Inestable (D).

Hace de puente entre la Región del Exponente Dinámico (C) y la región de Saturación (E). Al igual que las otras dos regiones de crecimiento inestable, es ajustable a una función exponencial, aunque en este caso, como se verá posteriormente, los ajustes que se obtienen para todos los valores del número de Peclet son peores que en las zonas anteriores.

7) Región de Saturación (E).

Conforme el depósito crece, las correlaciones entre columnas aumentan hasta alcanzar un valor máximo igual a la anchura del sistema. En este momento la rugosidad no cambia (salvo fluctuaciones experimentales entorno a un valor medio). El valor de la rugosidad cuando se alcanza la saturación, así como el tiempo necesario para alcanzar dicha saturación, depende del número de Peclet, de tal manera que cuanto más difusivo es el sistema más rápidamente se obtiene la saturación y mayor es la rugosidad final alcanzada.

En esta región físicamente el sistema mantiene un equilibrio entre el ritmo de crecimiento vertical y horizontal. Morfológicamente el sistema presenta, de forma periódica, etapas de crecimiento horizontal, seguidas de etapas de crecimiento vertical, no apareciendo inestabilidades locales que afecten a las características globales.

Una vez que se han estudiado todas las regiones que componen la evolución de la rugosidad en el tiempo, analizaremos los casos más característicos, es decir los P_e más representativos para los modelos SARM y PARM, representados en las figuras 5.1.24 y 5.1.25.

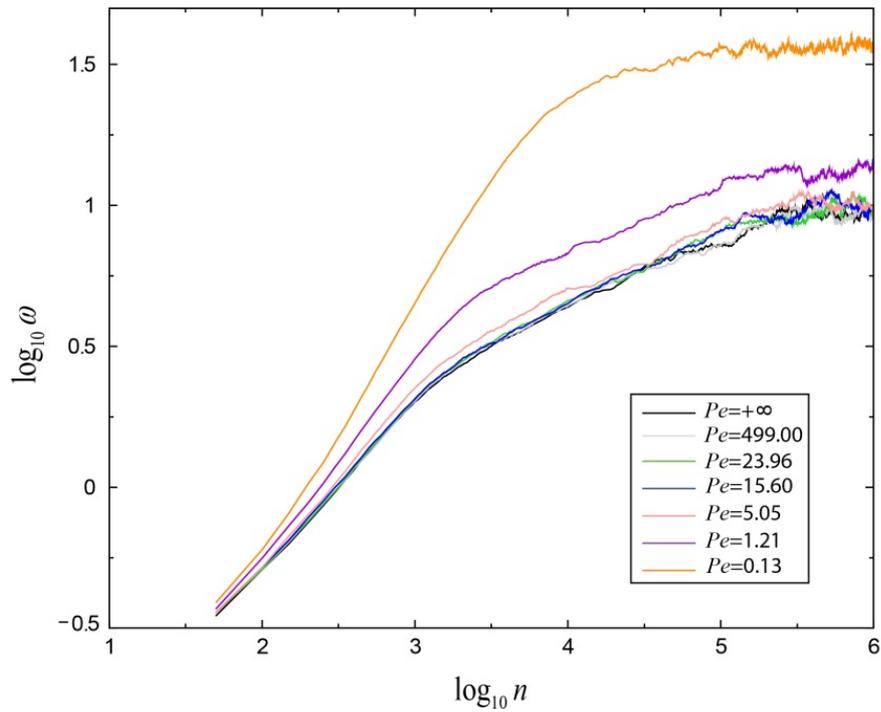


Figura 5.1.24. Evolución de la rugosidad, en escala logarítmica, en función del tiempo para los Pe más representativos para el modelo SARM.

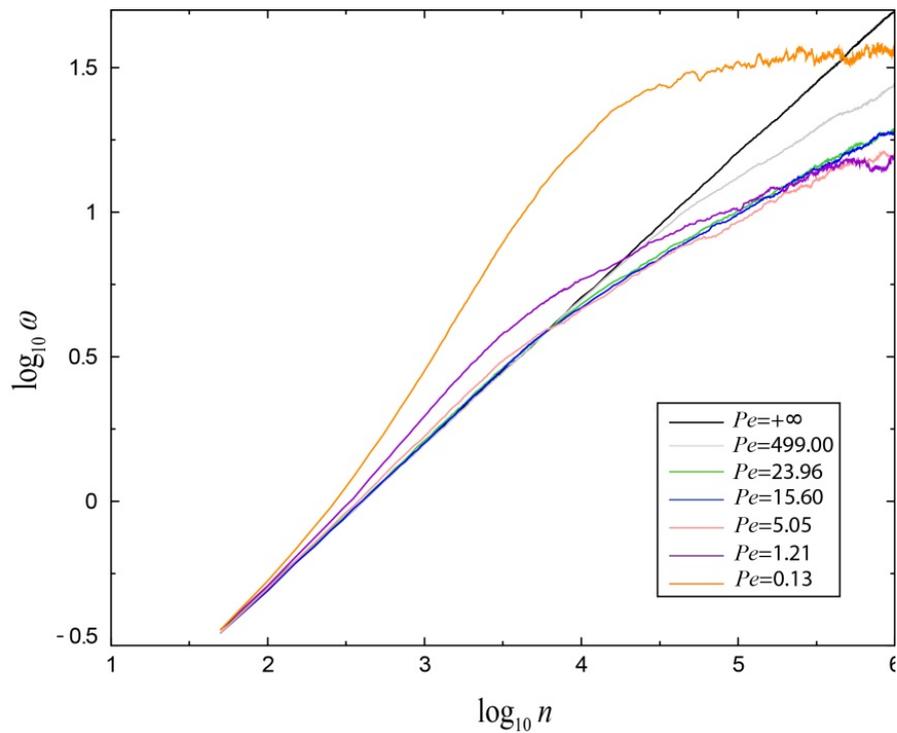


Figura 5.1.25. Evolución de la rugosidad, en escala logarítmica, en función del tiempo para los Pe más representativos para el modelo PARM.

Como se puede observar, ambos modelos coinciden para los Peclet más difusivos, comportándose de forma totalmente distinta para los casos más balísticos. Como ya se ha mencionado anteriormente, esta discrepancia se debe a que ambos

modelos llegan a sistemas distintos al aumentar el número de Peclet, el SARM a un caso Balístico y el PARM a uno de comportamiento Random Deposition.

En el caso Random Deposition la evolución temporal, en escala logarítmica es lineal con una pendiente 0.5, no presentando ninguna de las zona anteriormente citadas, (Barabási et al., 1995), (Failla et al., 2004), (Kolakowska et al., 2004) y (Politi et al., 2004).

La Región Inicial (A) es la misma para ambos modelos, tanto en la pendiente de crecimiento como en la anchura del intervalo. Por otra parte, como se muestra en la tabla 5.1.V, en la Zona de Escalado Anómalo (B), las mayores tasas de crecimiento se consiguen en el modelo PARM, llegando a obtenerse regiones de *superrugosidad* con exponentes del orden de 1.15. La menor tasa de crecimiento para ambos sistemas en esta región corresponde también al modelo PARM, con un valor de 0.5, correspondiente al caso Random Deposition.

La zona del Exponente Dinámico evoluciona en ambos sistemas de forma parecida como se observa en la tabla 5.1.VI, consiguiendo con ambos modelos las Clases de Universalidad de E-W y KPZ. Por último, la zona de saturación (E) se comporta de manera distinta para ambos sistemas. Por una parte, para el modelo SARM, con las condiciones morfológicas impuestas ($L=400$ y 10^6 partículas depositadas), se alcanza la saturación para todos los números de Peclet; mientras que el modelo PARM no alcanza la saturación para Peclet altos (superiores a valores de $P_e=2.34$). Para el modelo PARM saturarían todos los casos, menos el caso $P_e=+\infty$, cuando se depositaran un número suficiente de partículas.

En la tabla 5.1.V se muestra los coeficientes de escalado anómalo para diferentes números de Peclet y para ambos modelos.

P_e		$+\infty$	24	1.21	0.13	0
SARM	Coeficiente	0.61	0.62	0.73	0.96	1.13
	Intervalo	[2.2-3.1]	[2.1-3.0]	[2.2-3.1]	[2.6-3.2]	[2.7-4.0]
PARM	Coeficiente	0.50	0.51	0.61	0.86	1.15
	Intervalo	----- ²⁴	[0.8-3.4]	[2.3-3.3]	[2.5-3.7]	[3.0-4.0]

Tabla 5.1.V. Representación para ambos modelos y diferentes valores de P_e de los coeficientes de crecimiento de la Región de Escalado Anómalo²⁵.

En la tabla 5.1.V se puede ver que el modelo PARM obtiene mayor tasa de crecimiento para los exponentes más difusivos, llegando a valores por encima del valor unitario.

Por otra parte, tabulando el valor de los coeficientes de la Zona de Exponente Dinámico (β), se pueden clasificar los sistemas en diferentes Clases de Universalidad. Como ya se vio en el apartado 3.4, existen diferentes tipos de Clases de Universalidad. Los modelos que hemos desarrollado (SARM y PARM) en función de P_e evolucionan siguiendo las Clases de Universalidad de Edward-Wilkinson (E-W), Kardar-Parisi-Zhang (KPZ) y Random Deposition (RD).

SARM						PARM					
P_e	$+\infty$	24	1.21	0.13	0	P_e	$+\infty$	24	1.21	0.13	0
β_{exp}	0.27	0.25	0.22	0.14	---	β_{exp}	0.5	0.31	0.25	0.15	---
β_{teor}	0.25	0.25	0.25	---	---	β_{teor}	0.5	0.33	0.25	---	---
Clase	E-W	E-W	E-W	---	---	Clase	RD	KPZ	E-W	---	---

Tabla 5.1.VI. Representación para ambos modelos y diferentes valores de P_e de los coeficientes de crecimiento de la Región de Exponente Dinámico β , tanto teóricos como los experimentales²⁶.

Como se ha comentado anteriormente, en la evolución de la rugosidad (ω) frente al número de partículas depositadas (n), las zonas pueden ser ajustadas para los valores más representativos de P_e .

²⁴ Para $P_e=+\infty$ no aparece ningún exponente ya que la Zona de Escalado Anómalo es dependiente del número de Peclet, de tal manera que disminuye su intervalo de existencia conforme el sistema es más balístico, llegando a desaparecer en el límite de $P_e=+\infty$.

²⁵ En el modelo PARM para $P_e=+\infty$ la región de Escalado Anómalo desaparece.

²⁶ Para $P_e=0$ no aparece ningún exponente ya que la Zona del Exponente Dinámico (β) es dependiente del número de Peclet, de tal manera que disminuye su intervalo de existencia conforme el sistema es más difusivo, llegando a desaparecer en el límite de Peclet nulo.

SARM

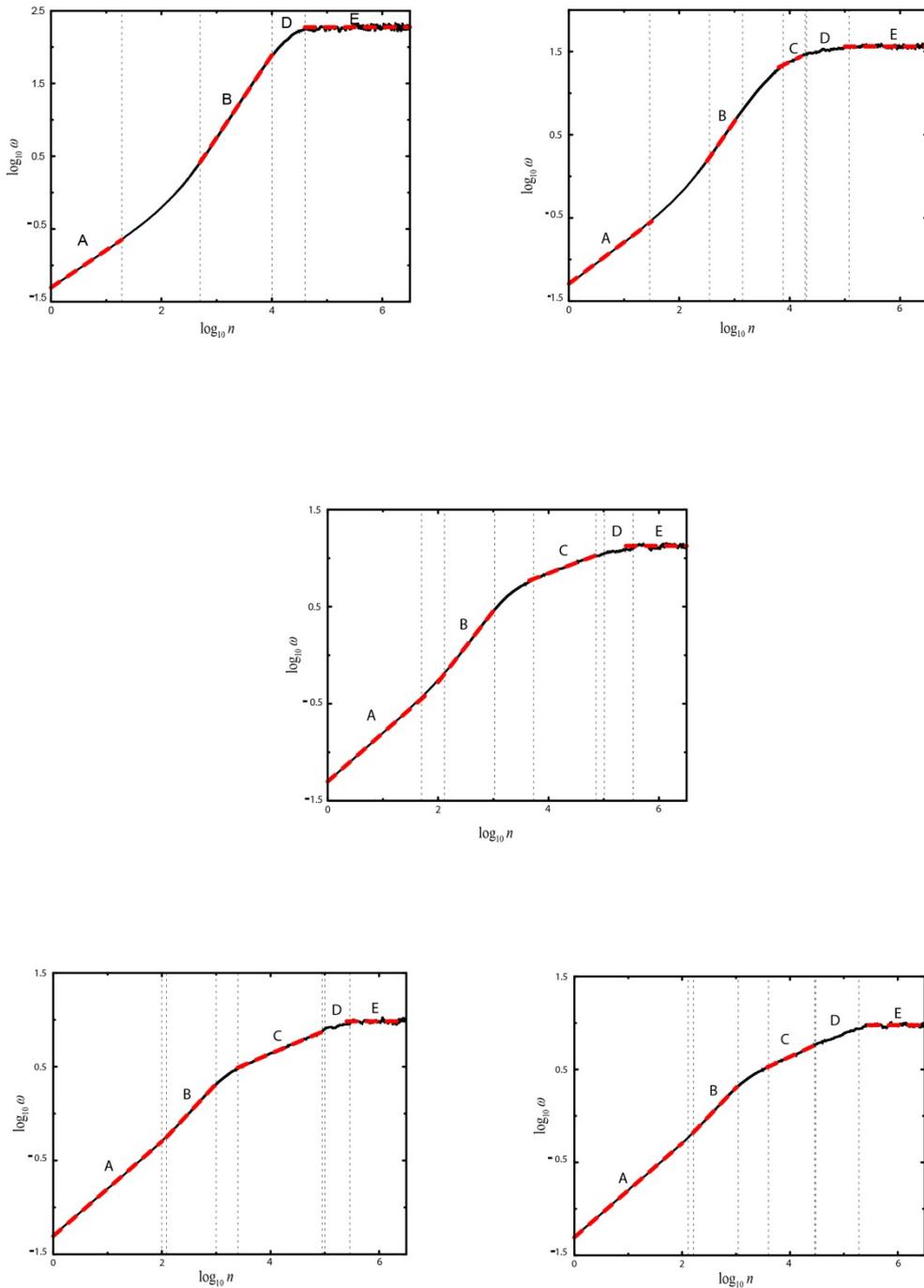


Figura 5.1.26. Representación, en escala logarítmica, de la rugosidad (ω) en función del tiempo (n) para el modelo SARM, y número de Peclet=0, 0.13, 1.21, 24 y $+\infty$ respectivamente (de arriba abajo y de izquierda a derecha).

SARM						
P_e	Región	Región	Región	Región	Región	
	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	
	Instantes iniciales	Escalado anómalo	Exponente dinámico (β)	Región de Transición	Saturación	
0	<i>Pendiente:</i>	$(5140 \pm 15) \cdot 10^{-4}$	$(113429 \pm 21) \cdot 10^{-5}$		$(-75763 \pm 42) \cdot 10^{-9}$	
	<i>Ordenada:</i>	-1.3	-2.6		5.5	
	<i>R:</i>	0.99996	0.9998	----	0.996	188
	<i>Intervalo:</i>	[0-1.28]	[2.7-4]		[4-4.6]	
0.13	<i>Pendiente:</i>	$(5135 \pm 18) \cdot 10^{-4}$	$(95819 \pm 36) \cdot 10^{-5}$	$(31437 \pm 25) \cdot 10^{-5}$	$(-19374 \pm 24) \cdot 10^{-9}$	
	<i>Ordenada:</i>	-1.3	-2.2	0.12	2.2	36.5
	<i>R:</i>	0.9998	0.99993	0.996	0.93	
	<i>Intervalo:</i>	[0-1.46]	[2.6-3.2]	[3.9-4.3]	[4.4-5.1]	
1.21	<i>Pendiente:</i>	$(513643 \pm 88) \cdot 10^{-6}$	$(73306 \pm 41) \cdot 10^{-5}$	$(215271 \pm 47) \cdot 10^{-6}$	$(-36777 \pm 34) \cdot 10^{-10}$	
	<i>Ordenada:</i>	1.1	-1.7	$-16 \cdot 10^{-3}$	1.1	13.4
	<i>R:</i>	0.999997	0.9998	0.998	0.91	
	<i>Intervalo:</i>	[0-1.7]	[2.1-3.1]	[3.7-4.9]	[5-5.5]	
24	<i>Pendiente:</i>	$(50406 \pm 52) \cdot 10^{-5}$	$(62133 \pm 31) \cdot 10^{-5}$	$(245962 \pm 31) \cdot 10^{-6}$	$(-57464 \pm 36) \cdot 10^{-10}$	
	<i>Ordenada:</i>	-1.3	-1.5	$-34 \cdot 10^{-2}$	1.1	9.7
	<i>R:</i>	0.99995	0.9999	0.9993	0.96	
	<i>Intervalo:</i>	[0-2]	[2.1-3]	[3.4-5]	[5-5.5]	
$+\infty$	<i>Pendiente:</i>	[0-2.1]	[2.2-3.1]	[3.6-4.5]	[4.5-5.3]	
	<i>Ordenada:</i>	$(50676 \pm 54) \cdot 10^{-5}$	$(608 \pm 80) \cdot 10^{-3}$	$(26994 \pm 11) \cdot 10^{-5}$	$(-91667 \pm 33) \cdot 10^{-10}$	9.5
	<i>R:</i>	-1.3	-1.5	-0.44	1.5	
	<i>Intervalo:</i>	0.99994	0.9997	0.998	0.99	

Tabla 5.1.VII. Ajustes de las distintas zonas de crecimiento de la rugosidad para el modelo SARM. Para todas las regiones (menos la de saturación) se presenta el valor de la pendiente de crecimiento, la ordenada en el origen, el coeficiente de regresión y el intervalo donde se ha realizado el ajuste (de arriba abajo). Por último se muestra el valor de la saturación.

PARM

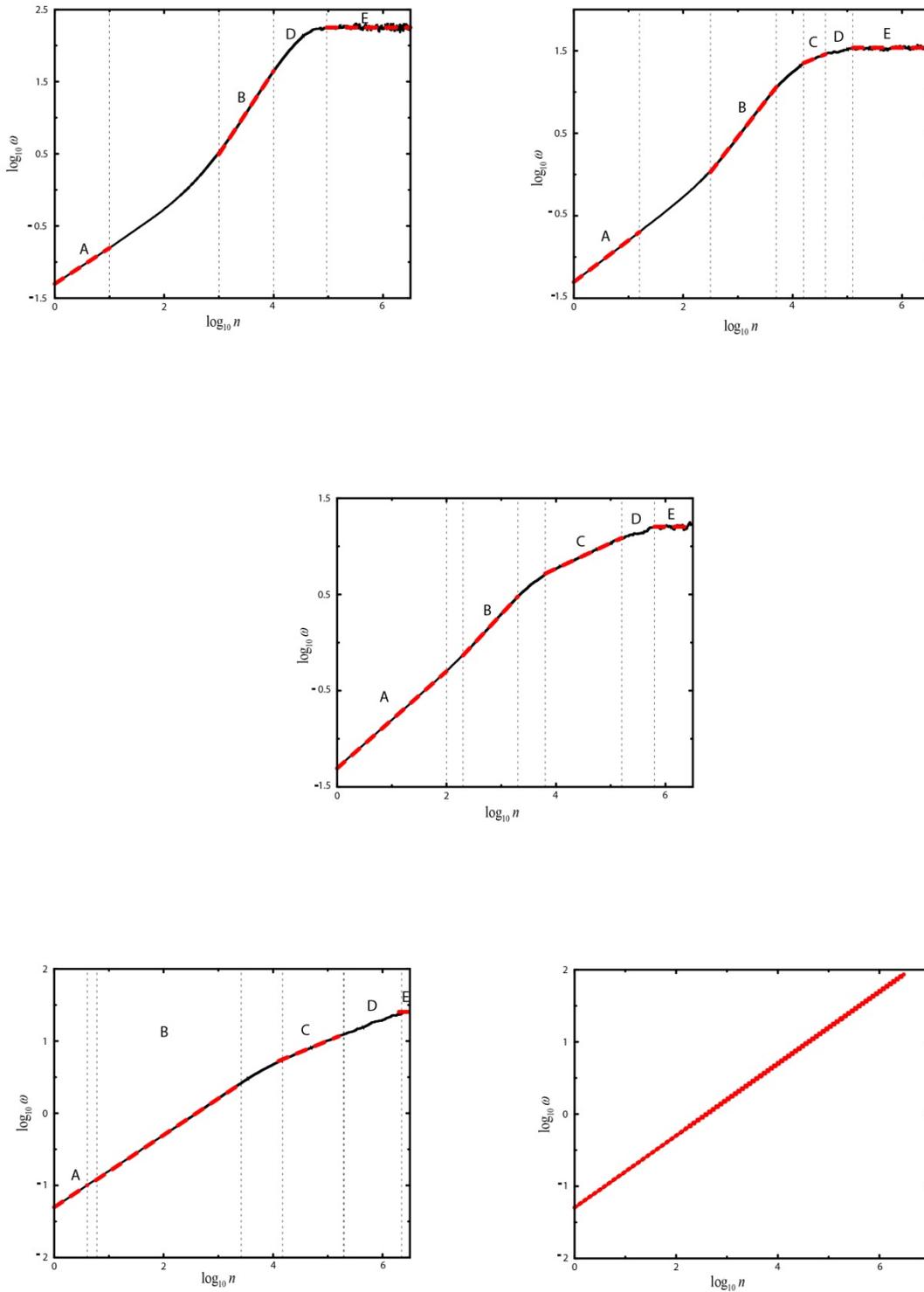


Figura 5.1.27. Representación, en escala logarítmica, de la rugosidad (ω) en función del tiempo (n) para el modelo PARM, y número de Peclet=0, 0.13, 1.21, 24 y $+\infty$ respectivamente (de arriba abajo y de izquierda a derecha).

PARM					
P_e	Región (A) Instantes iniciales	Región (B) Escalado anómalo	Región (C) Exponente dinámico (β)	Región (D) Región de Transición	Región (E) Saturación
0	<i>Pendiente:</i> $(49812 \pm 82) \cdot 10^{-5}$	$(115386 \pm 19) \cdot 10^{-5}$		$(20497 \pm 20) \cdot 10^{-9}$	
	<i>Ordenada:</i> -1.3	-3	-----	2.3	178.7
	<i>R:</i> 0.999991	0.9999		0.96	
	<i>Intervalo:</i> [0-1]	[3-4]		[4-5]	
0.13	<i>Pendiente:</i> $(5052 \pm 14) \cdot 10^{-4}$	$(85763 \pm 20) \cdot 10^{-5}$	$(26902 \pm 14) \cdot 10^{-5}$	$(-11522 \pm 14) \cdot 10^{-9}$	
	<i>Ordenada:</i> -1.3	-2.1	0.2	1.3	34.5
	<i>R:</i> 0.99995	0.9999	0.997	0.94	
	<i>Intervalo:</i> [0-1.2]	[2.5-3.7]	[4.2-4.6]	[4.6-5.1]	
1.21	<i>Pendiente:</i> $(50469 \pm 39) \cdot 10^{-5}$	$(61149 \pm 13) \cdot 10^{-5}$	$(26593 \pm 35) \cdot 10^{-5}$	$(-23618 \pm 12) \cdot 10^{-10}$	
	<i>Ordenada:</i> -1.3	-1.5	-0.3	1.0	16
	<i>R:</i> 0.99997	0.99996	0.999	0.93	
	<i>Intervalo:</i> [0-2]	[2.3-3.3]	[3.8-5.2]	[5.2-5.8]	
24	<i>Pendiente:</i> $(50880 \pm 45) \cdot 10^{-5}$	$(505720 \pm 82) \cdot 10^{-6}$	$(31390 \pm 2) \cdot 10^{-5}$	$(-1031021 \pm 83) \cdot 10^{-12}$	
	<i>Ordenada:</i> -1.3	-1.3	-0.5	2.7	-----
	<i>R:</i> 0.9999	0.99993	0.9996	0.994	
	<i>Intervalo:</i> [0-0.6]	[0.8-3.4]	[4.2-5.3]	[5.3-6.4]	
$+\infty$	<i>Pendiente:</i>		$(4986540 \pm 16) \cdot 10^{-7}$		
	<i>Ordenada:</i>		-1.3		
	<i>R:</i>		0.99998		
	<i>Intervalo:</i>		[0- $+\infty$]		

Tabla 5.1.VIII. Ajustes de las distintas zonas de crecimiento de la rugosidad para el modelo PARM. Para todas las regiones (menos la de saturación) se presenta el valor de la pendiente de crecimiento, la ordenada en el origen, el coeficiente de regresión y el intervalo donde se ha realizado el ajuste (de arriba abajo). Por último se muestra el valor de la saturación.

Los momentos más utilizados generalmente para la descripción de una distribución son el de orden 1 y 2 (ecuaciones 3.7 y 3.9), puesto que son más robustos (Castro, 2001) que los de orden 3 y 4, los cuales serán analizados en las dos siguientes secciones.

5.1.5. Momentos de Orden 3.

Ya vimos en la ecuación (3.14) y en la figura 3.4 que el momento de orden 3 o **skewness** describe la asimetría de una distribución (Barabási et al., 1995).

Los resultados que se obtiene para dicho momento en función del número de Peclet y para ambos modelos se representa en las figuras 5.1.28 y 5.1.29.

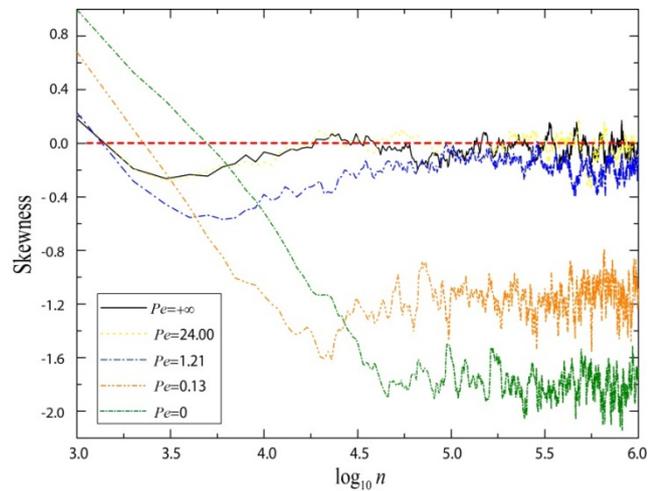


Figura 5.1.28. Momento de Orden 3 en función del tiempo para los Peclet más representativos y para el modelo SARM.

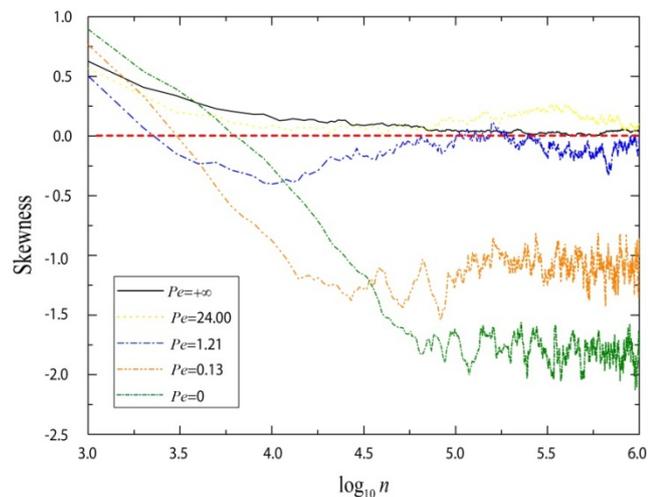


Figura 5.1.29. Momento de Orden 3 en función del tiempo para los Peclet más representativos y para el modelo PARM.

Puede observarse que para ambos modelos las gráficas son muy parecidas, sobre todo para los casos más balísticos. La distribución de alturas se desvía de la simetría para los casos más difusivos, por el contrario, la mantiene para los más balísticos. Siendo el caso más simétrico el de Random Deposition, en el cual la distribución de alturas tiene un momento de orden 3 de valor nulo.

La pérdida de simetría en la distribución de alturas, va asociada a la morfología característica de los depósitos generados. Así, en aquellos de tipo abierto (figura 5.1.9), el coeficiente de asimetría es negativo, valor característico de un crecimiento dendrítico, por contra, en los casos más compactos, la interfase mantiene una estructura simétrica.

Como regla general se tiene que el momento de orden 3 es positivo para los primeros instantes de tiempo. El intervalo donde es positivo depende del número de Peclet, siendo mayor conforme el sistema es más difusivo. En general, para nuestro caso, este momento se mantiene positivo aproximadamente entre las primeras 10^3 a 10^4 partículas.

Inicialmente el momento de orden 3 no alcanza una estabilidad alrededor de un valor medio hasta que no se han depositado las primeras 10^5 partículas. A partir de ese momento, el skewness se vuelve negativo (salvo para el caso Random Deposition), lo cual indica una distribución de alturas con cola en la parte izquierda.

5.1.6. Momentos de Orden 4.

Como ya se vio en la ecuación (3.15) y en la figura 3.4 el momento de orden 4 o **kurtosis** da idea del mayor o menor aplanamiento de una distribución (Barabási et al., 1995).

En las figuras 5.1.30 y 5.1.31 se muestra el momento de orden 4 en función del número de Peclet para ambos modelos.

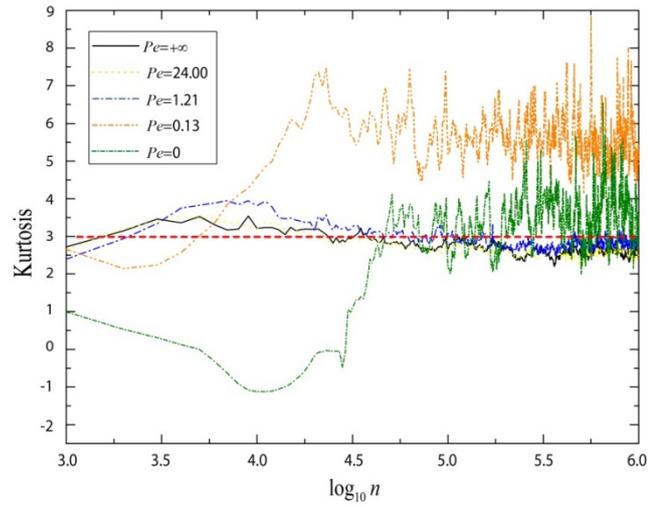


Figura 5.1.30. Momento de Orden 4 en función del tiempo para los Peclet más representativos y para el modelo SARM.

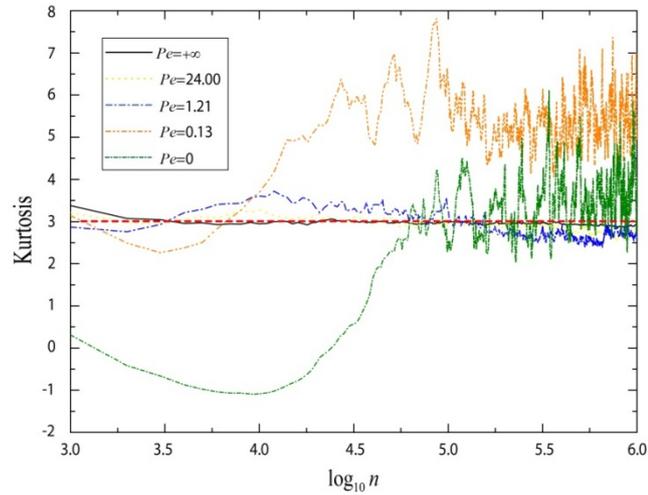


Figura 5.1.31. Momento de Orden 4 en función del tiempo para los Peclet más representativos y para el modelo PARM.

Para ambos modelos, como ocurría en el caso del momento de orden 3, su comportamiento es muy parecido. En los primeros instantes el momento no se consolida, y hasta que no se depositan las primeras 10^5 partículas el momento no oscila alrededor de un valor medio. Esta oscilación es de mayor amplitud conforme el sistema se hace más difusivo. Los casos más difusivos presentan, para su distribución de alturas, una disminución en su forma puntiaguda. En general las distribuciones de altura son más picudas que la que describe una distribución normal.

Nótese que las gráficas 5.1.28 a 5.1.31 presentan una gran cantidad de ruido (oscilaciones alrededor de un punto medio), aumentando dichas oscilaciones para los casos más difusivos. Estas oscilaciones son características para los momentos de orden 3 y 4. La aparición de estas oscilaciones se debe a la propia morfología de crecimiento de la interfase, de tal manera que, a medida que el sistema es más difusivo, las

oscilaciones son mayores. La interpretación física de éstas consiste en que, depositadas un cierto número de partículas, los depósitos no crecen de forma homogénea, sino que lo hacen con intervalos periódicos alternativos de crecimiento horizontal y vertical. Por tanto, el crecimiento de la interfase pasa por momentos en los que las ramas de crecimiento de los depósitos están tan alejadas entre sí que crecen “a lo ancho”, pero este tipo de crecimiento no se mantiene indefinidamente, sino que, llegado un momento, la distancia entre ellas disminuye tanto que empiezan a interactuar entre ellas, momento en el cual pasan a un crecimiento “a lo alto”. Este comportamiento explica las oscilaciones de dichos momentos en torno a un valor medio. La tabla 5.1.IX muestra los valores medios para los 800 valores obtenidos de las gráficas de la figuras 5.1.28 a 5.1.31, y la clase de universalidad a la que corresponden.

SARM.			
P_e	Skewness (m_3)	Kurtosis (m_4)	Clase de Universalidad
$+\infty$	-0.04	2.56	E-W
24	-0.04	2.55	E-W
1.21	-0.19	2.79	E-W
0.13	-1.14	5.55	----
0	-1.81	3.60	----
PARM.			
P_e	Skewness (m_3)	Kurtosis (m_4)	Clase de Universalidad
$+\infty$	0.03	2.92	R-D
24	0.15	2.76	KPZ
1.21	-0.11	2.66	E-W
0.13	-1.09	5.38	----
0	-1.81	3.56	----

Tabla 5.1.IX. Tercer y cuarto momento para ambos modelos y diferentes valores de P_e . En la cuarta columna se muestra la Clase de Universalidad a las que pertenece.

Como se ha visto anteriormente, de los dos modelos propuestos solo el PARM tiene un exponente de crecimiento (β) cercano a la clase de universalidad KPZ. En particular, para $P_e=24$, $\beta=0.31$. Para este valor de Peclet, el skewness y la kurtosis son 0.15 y 2.76 respectivamente. Estos valores no coinciden, aunque son cercanos, a los valores del modelo de crecimiento de polinucleación en superficie plana (PNG) propuesto por (Prähofer et al., 2000), que pertenece a la Clase de Universalidad KPZ, presentando un valor del tercer y cuarto momento de 0.29 y 3.17 respectivamente. Existen otros modelos experimentales que pertenecen a la clase de universalidad KPZ y para los cuales el skewness y la kurtosis son bien conocidos. En particular los procesos de evaporación de gotas de suspensiones coloidales con partículas anisótropas (Yunker et al., 2013) y los procesos de electro-convección en cristales líquidos nemáticos (Takeuchi et al., 2010) y (Takeuchi et al., 2011), ambos para sistemas de interfaces curvadas. Los valores del tercer y cuarto momento para ambos sistemas son 0.20, 3.10 y 0.22, 3.09 respectivamente. Comparando con los valores obtenidos para el modelo PARM, se observa que no coinciden pero sí están próximos entre ellos. Esta falta de concordancia puede deberse a dos factores. El primero, que para $P_e=24$ el modelo PARM no obtiene un valor de β igual a 0.33 (el esperable en un modelo KPZ), aun así existe un valor de Peclet entre $+\infty$ y 24 que da un exponente dinámico igual a 0.33, como se puede observar en la figura 5.1.25 y en la tabla 5.1.VI. El segundo factor, que para $P_e=24$ el modelo PARM no ha alcanzado el verdadero comportamiento asintótico en la rugosidad. Notar que para el modelo PARM la rugosidad no satura para $P_e > 1.21$ y 10^6 partículas depositadas. Esto implica que se necesita tiempos más largos para alcanzar la saturación. En definitiva, para el modelo PARM existe un valor de $\beta=0.33$ para Peclet > 24 , para el cual el valor del skewness y la kurtosis implican una distribución de alturas consistente con la clase de universalidad KPZ.

5.1.7. Dimensión fractal.

El estudio de la dimensión fractal de los modelos SARM y PARM, va a ser una herramienta muy útil y potente a la hora de describir el crecimiento de los depósitos. Esto es debido a que, conforme se varía la dinámica de movimiento de las partículas, se obtienen, (como ya se vio en el apartado 5.1.1), diferentes tipos de estructuras en los agregados, lo cual implica que el grado de recubrimiento espacial asociados a éstos será

distinto y consecuentemente cambiará la dimensión fractal que los caracteriza.

Los resultados así obtenidos se presentan en la gráfica 5.1.32.

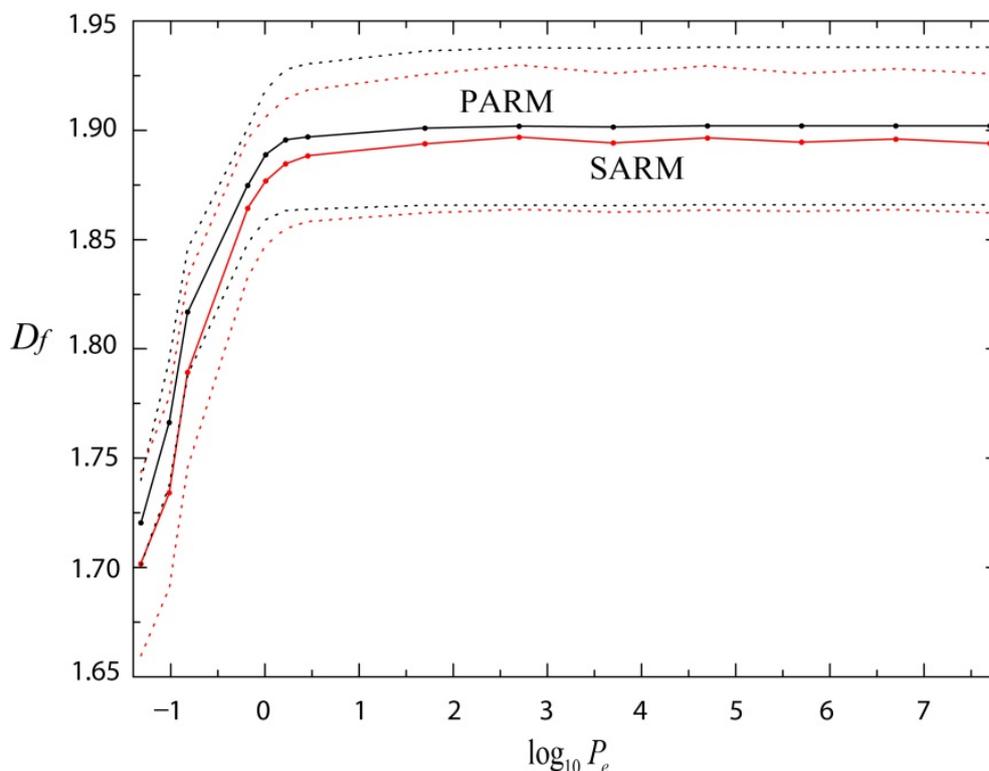


Figura 5.1.32. Dimensión Fractal (D_f) vs $\log(P_e)$ para ambos modelos.

El comportamiento general de la dimensión fractal para ambos modelos es el mismo. De forma generalizada, la dimensión fractal decrece a medida que el sistema se hace más difusivo y viceversa, de acuerdo con los resultados experimentales obtenidos en los procesos de electrodeposición (Saab et al., 2005), (Family, 1984) y (Matsushita et al., 1984), deposición sobre fibras ópticas circulares (Przekop et al., 2004) y modelos teóricos (Kapral et al., 1986) y (Przekop et al., 2003). Tanto para el modelo SARM como el PARM la dimensión fractal es menor que 2, excepto para el caso límite $P_e = +\infty$ en el modelo PARM en el cual la $D_f = 2$.

Con estos valores de D_f ambos modelos pueden explicar entre otros sistemas los modelos de percolación de cluster ($D_f = 1.896$), el modelo Ising ($D_f = 1.875$), el modelo de hard-Hexagon ($D_f = 1.867$), el de Baxter-Wu model ($D_f = 1.875$) y Baxter-Wu con impurezas ($D_f = 1.9$) (Family, 1984), aunque no pueden describir los modelos de clúster

aleatorios, o polímeros ramificados con $D_f = 1.56$. Por otra parte, de los dos modelos teóricos que se ha desarrollado solo el PARM es capaz de describir clúster totalmente compactos con $D_f = 2$, y modelos de agregación limitada por difusión (DLA) con un valor de $D_f = 5/3$ (Matsushita et al., 1984).

5.1.8. Perfiles de Densidad.

a) Variación de los perfiles de densidad con el número de Peclet.

La pretensión de este apartado es la de conocer el comportamiento y morfología de los perfiles de densidad para ambos modelos de adhesión a medida que se varía el número de Peclet. Así se obtiene las figuras 5.1.33 y 5.1.34.

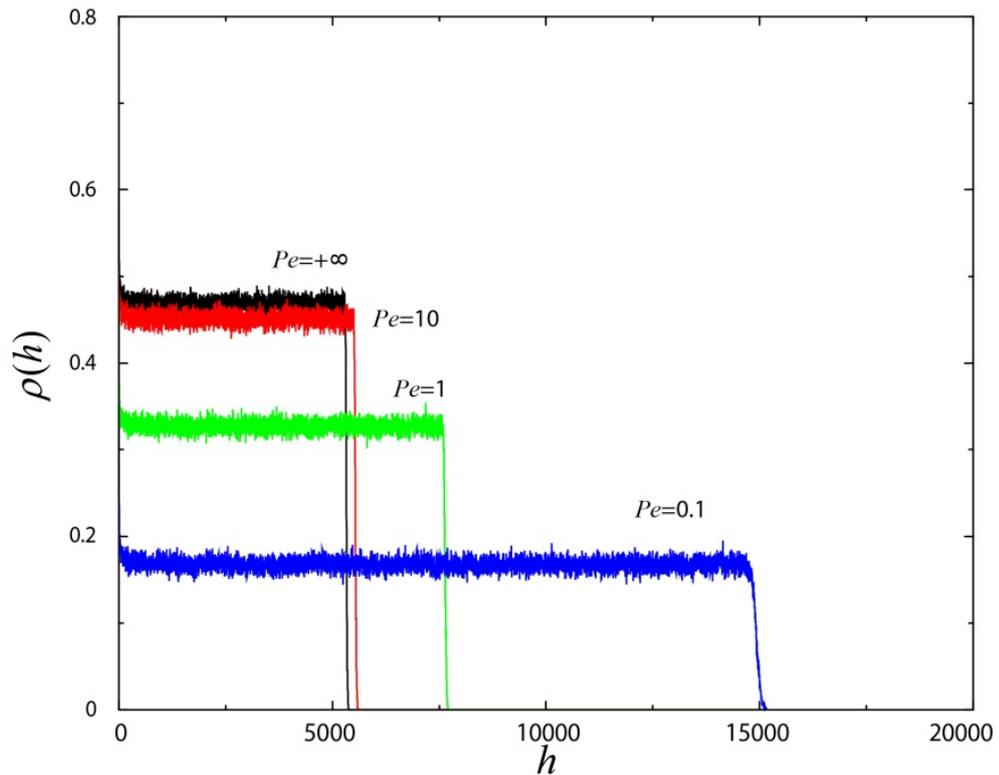


Figura 5.1.33. Representación gráfica para el modelo SARM de los perfiles de densidad en función de la altura h , para distintos números de Peclet.

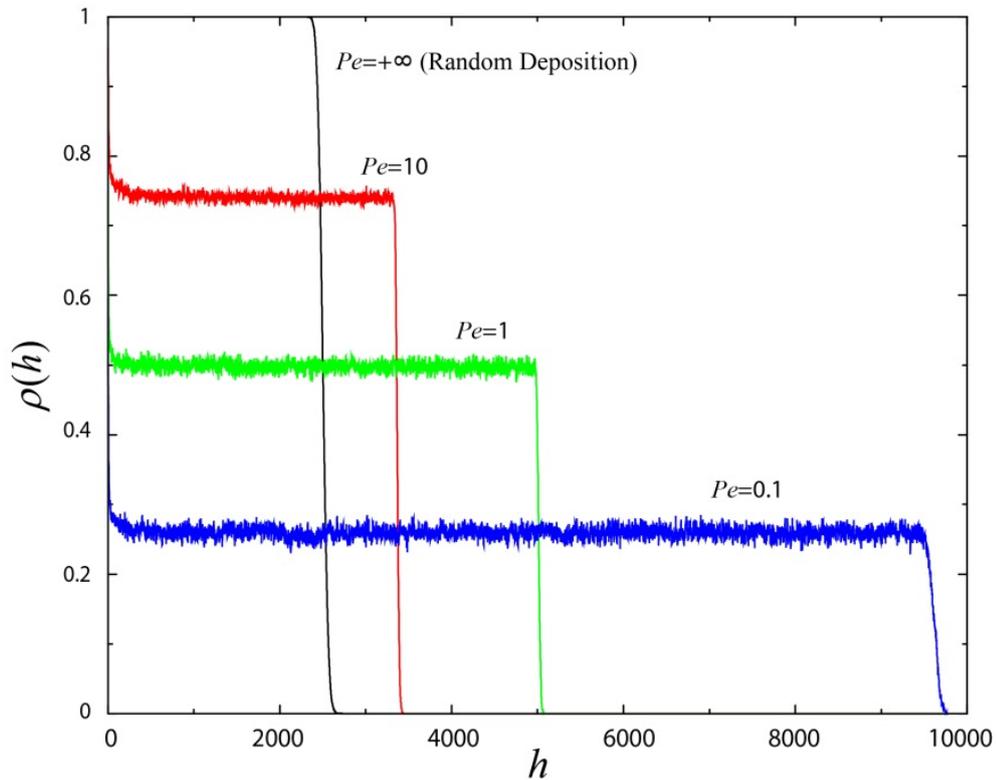


Figura 5.1.34. Representación gráfica para el modelo PARM de los perfiles de densidad en función de la altura h , para distintos números de Peclet.

En las figuras 5.1.33 y 5.1.34 todos los perfiles de densidad poseen las tres regiones analizadas en el apartado 4.6, salvo el caso Random Deposition que solo contiene las dos últimas²⁷. Por otra parte, el grado de recubrimiento de las filas alcanza el máximo siempre en el instante inicial, ya que en ese momento no existen correlaciones entre partículas, con lo cual, la deposición de éstas es totalmente independiente unas de otras.

Para ambos modelos, la morfología de los perfiles de densidad se hace más alargada y estrecha conforme el sistema es más difusivo. Se debe a que una mayor difusividad implica una menor tasa de ocupación por fila, y por tanto, mayor altura media del depósito.

El valor máximo del *plateau* se alcanza con el modelo PARM, en particular con el caso Random Deposition, en el cual el grado de recubrimiento del *plateau* tiene un valor de 1.

Para un número de Peclet fijo dado, el modelo PARM siempre tiene

²⁷ En este caso la 1ª y 2ª región se unen en una única debido a que la tasa de ocupación toma el valor 1.

mayor valor del *plateau* que el modelo SARM, su justificación se encuentra en la mayor difusividad permitida por la existencia de la barrera de potencial.

b) Variación de los perfiles de densidad con la probabilidad de adhesión (S).

Otro de los factores que influyen directamente en la morfología de los perfiles de densidad es la variación de la probabilidad de adhesión (S) entre las partículas. Así, si se modifica S en el intervalo $[0-1]$, para un número de Peclet fijo ($P_e=0.32$) y ambos modelos, se obtiene las figuras 5.1.35 y 5.1.36.

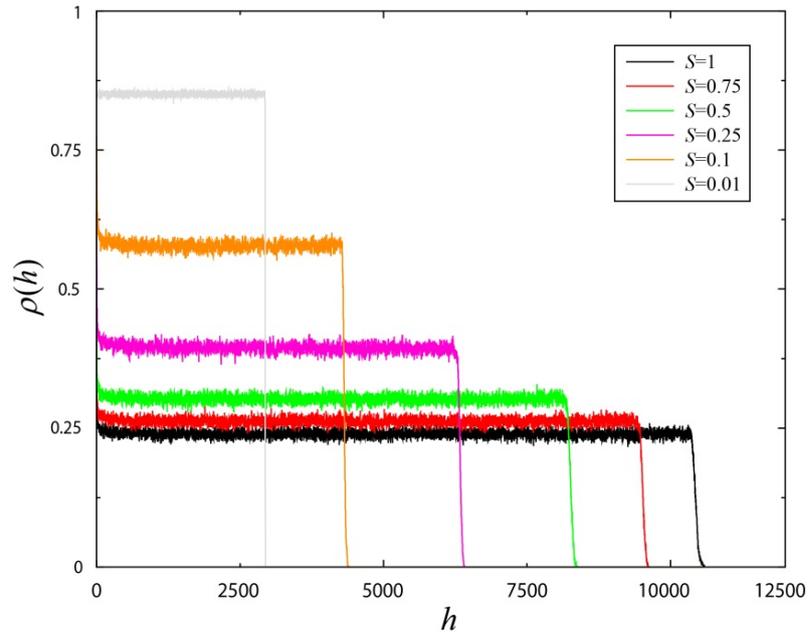


Figura 5.1.35. Representación gráfica para el modelo SARM de los perfiles de densidad para distintos coeficientes de adhesión (S) y número de Peclet=0.32.

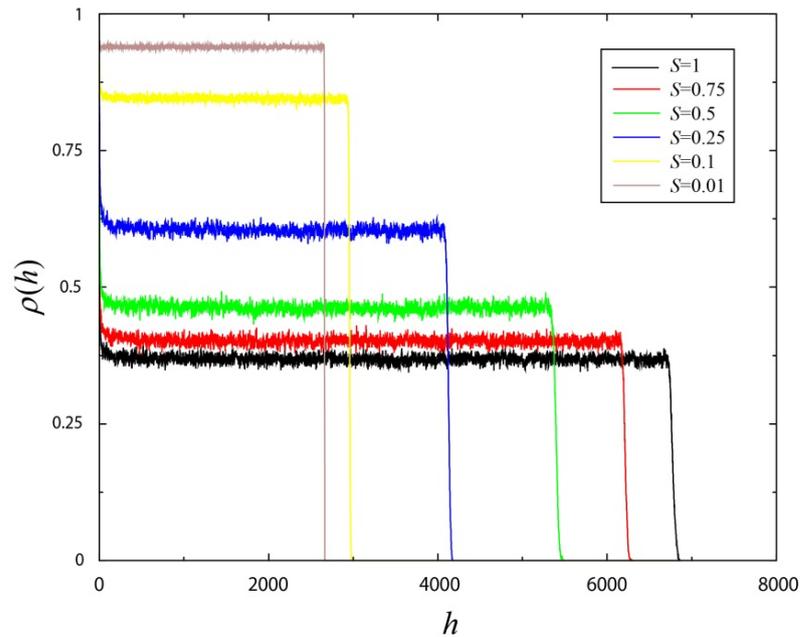


Figura 5.1.36. Representación gráfica para el modelo PARM de los perfiles de densidad para distintos coeficientes de adhesión (S) y número de Peclet=0.32.

Se observa que un aumento en la probabilidad de adhesión (S) implica perfiles de densidad más porosos, así como una mayor altura media del depósito. Este efecto se produce debido a la relación directa entre el coeficiente de adhesión (S) y la morfología del sustrato. A mayor valor del coeficiente, menor difusión, y por tanto, sustratos menos compactos, más porosos y altos.

Para el mismo número de Peclet y mismo coeficiente de adhesión (S), siempre se alcanza un valor del *plateau* mayor con el modelo PARM que con el SARM.

Para ambos modelos la diferencia entre el valor máximo y mínimo del *plateau* es prácticamente la misma.

c) Variación de los perfiles de densidad con el tiempo.

Otro de los factores que pueden alterar la morfología de los perfiles de densidad es el número de partículas depositadas en el sustrato. Para ver la influencia de esta variable, se estudia para el modelo PARM, los perfiles de densidad correspondientes a dos números de Peclet ($P_e=0.13$ y 0.83), en diferentes instantes de tiempo. La figura 5.1.37 y 5.1.38 muestran los resultados obtenidos:

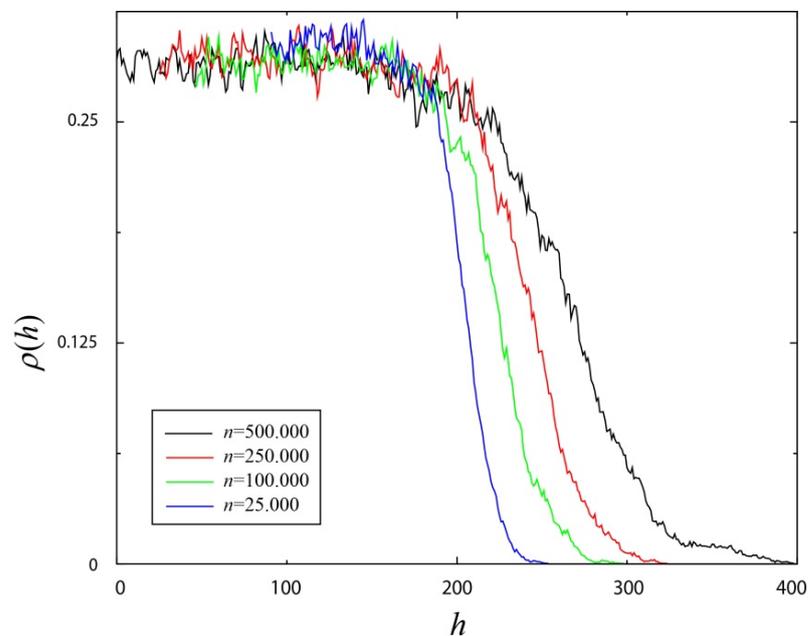


Figura 5.1.37. Representación gráfica para el modelo PARM de los distintos perfiles de densidad obtenidos para $P_e=0.13$ y distinto número de partículas depositadas.

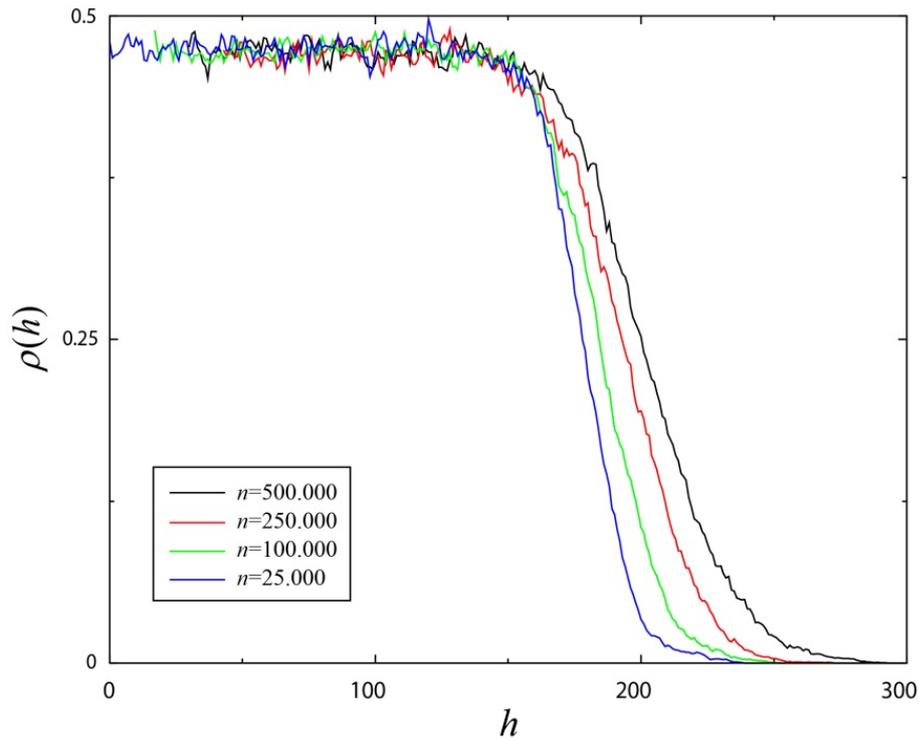


Figura 5.1.38. Representación gráfica para el modelo PARM de los distintos perfiles de densidad obtenidos para $P_e=0.83$ y distinto número de partículas depositadas.

El hecho de modificar el instante de tiempo (número de partículas depositadas) no influye en la estructura de la zona primera de decaimiento ni en la región del *plateau* (ver apartado 4.6), pero sí lo hace en la morfología de la última zona. La última zona sufre un decaimiento más suave conforme el instante de tiempo es mayor. El comportamiento de estas regiones será estudiado de forma más específica en el siguiente apartado.

d) Análisis de cada una de las zonas de los perfiles de densidad.

Los perfiles de densidad poseen tres partes bien definidas las cuales se reflejan en la figura 5.1.39.

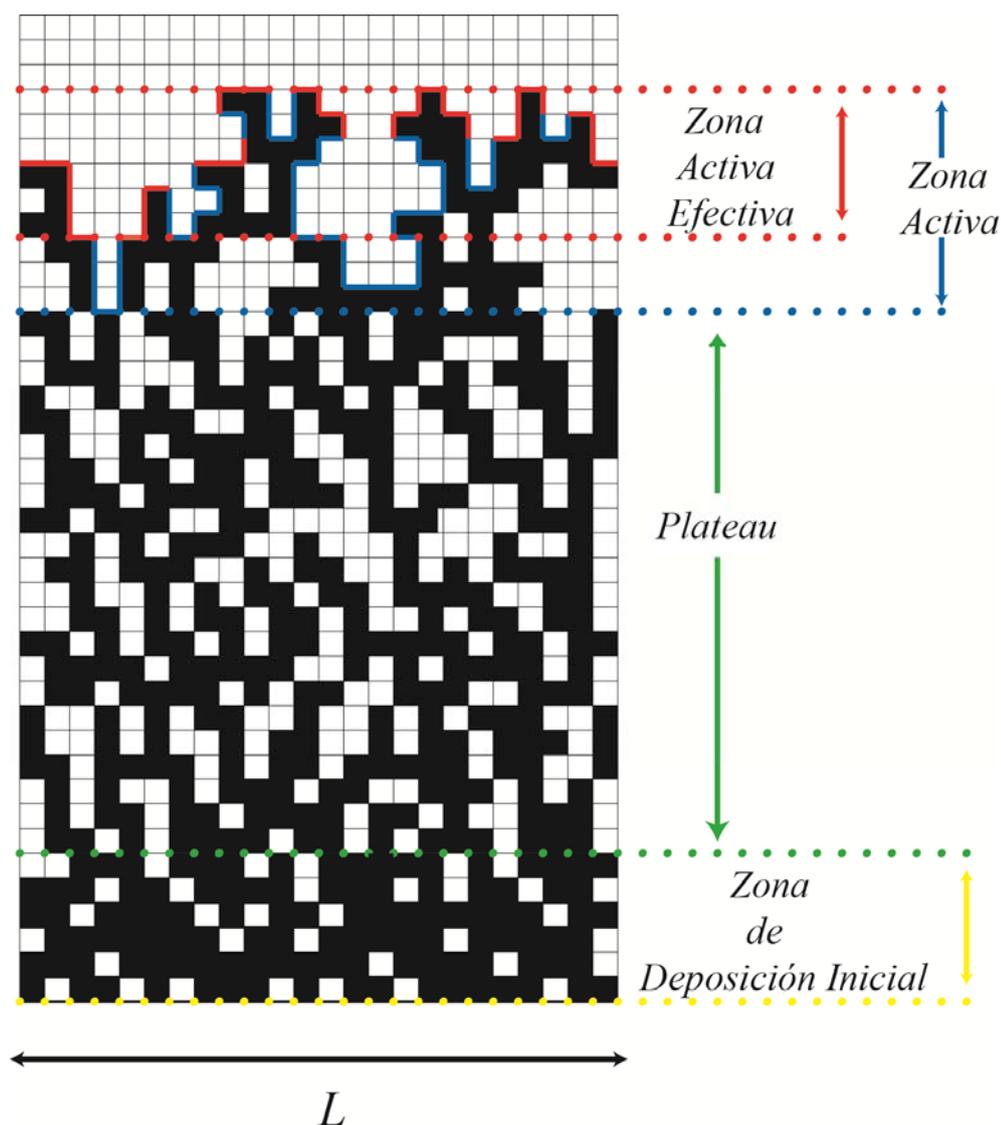


Figura 5.1.39. Diferentes partes que componen los Perfiles de Densidad.

Además de las tres partes ya definidas por otros autores (Rodríguez-Pérez et al., 2003) y (Rodríguez-Pérez et al., 2005), dentro de la zona Activa definiremos una nueva región que se denominará **Zona Activa Efectiva**, y que será analizada con más detalle posteriormente.

Pasemos a describir específicamente cada una de las regiones o partes de los perfiles de densidad.

i. Zona antes del *Plateau*.

Si bien es cierto que, de forma general, la 1ª zona de los perfiles de densidad se caracteriza por presentar un decaimiento desde la primera fila del depósito hasta que se alcanza el *plateau* (ver apartado 4.6), la manera cualitativa y cuantitativa de este decrecimiento depende del modelo estudiado.

Así, para el modelo SARM, esta región evoluciona cualitativamente de la misma

forma para cualquier P_e . Por otra parte, aun siendo dicho decaimiento prácticamente igual en todos los casos, el tramo relativo de dicha región, (su ancho y alto), varía según el número de Peclet utilizado. Conforme el sistema es más difusivo, la 1ª región aumenta, teniendo su valor mínimo en el límite del caso balístico.

El modelo PARM sigue una evolución muy distinta al modelo SARM. Las figuras 5.1.33 y 5.1.34 muestran que el caso más difusivo de este modelo coincide cualitativamente con el más difusivo del modelo SARM. En cambio, en el modelo PARM a medida que el Peclet aumenta (el sistema se acerca paulatinamente al caso Random Deposition), la región se va deformando, tendiendo a perder su curvatura y alcanzando una forma totalmente recta y de valor 1 en el límite ($\rho(h)=1$ para la primera y segunda zona en el caso Random Deposition).

La anchura de la primera zona en función del número de Peclet para ambos modelos se representa en la figura 5.1.40.

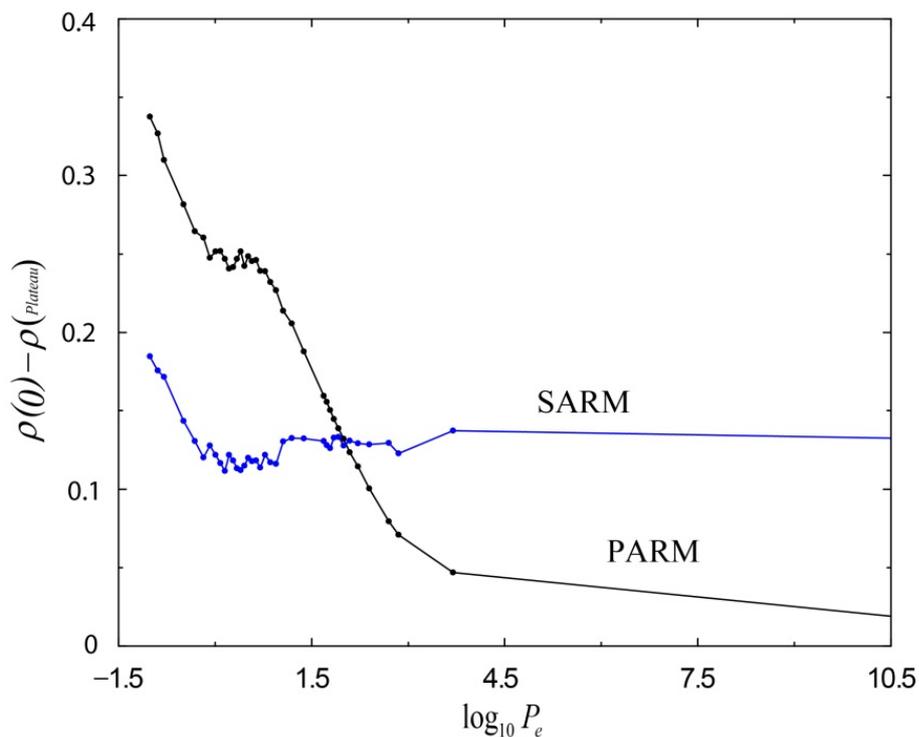


Figura 5.1.40. Evolución de la anchura de la primera zona antes del *plateau* para ambos modelos.

Como se puede observar en la figura 5.1.40, ambos sistemas evolucionan de forma similar en aquellas regiones con Peclet bajos (casos más difusivos).

La discrepancia entre ambos modelos aparece en las regiones más balísticas. Estas diferencias se deben a que cada modelo tiende a un comportamiento en el límite

radicalmente distinto, uno hacia el caso Random Deposition y otro hacia el de deposición balística. Así el modelo PARM presenta una anchura de la primera zona mayor que el SARM para $\log_{10}(P_e) < 2.25$.

En ambos modelos, el hecho de que las primeras filas de los depósitos presenten una mayor tasa de ocupación, se debe exclusivamente al propio proceso de llenado. Inicialmente las partículas llegan a lugares en los cuales los efectos de sombra no están todavía desarrollados en su totalidad, provocando que el número de sitios accesibles por las partículas sea mayor para todo número de Peclet. Este efecto puede ser observado en las películas que acompañan este trabajo.

Otro parámetro destacable en la morfología del decaimiento de la primera zona antes del *plateau*, es la influencia que el tamaño del sistema (número de columnas L), puede tener en dicha estructura. Para analizar esta influencia se representa en la figura 5.1.41 la evolución de la tasa de ocupación de las primeras 100 filas para distintos número de columnas:

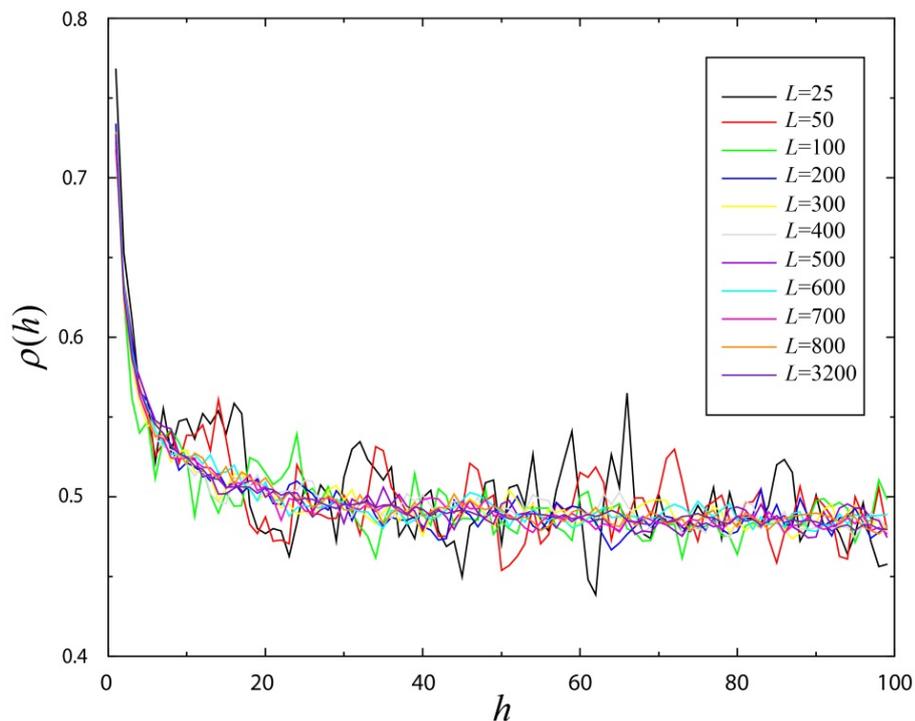


Figura 5.1.41. Colapso de las zonas antes del plateau para distintas anchuras del sistema (L) y $P_e=0.83$ para el modelo PARM.

Si se representa la tasa de ocupación (en tanto por uno) de dichas filas, se aprecia que todas colapsan en una, siendo la evolución general la misma sea cual sea el tamaño relativo del sistema. Por tanto, para sistemas con condiciones periódicas de

contorno laterales, la anchura del sistema (L) no influye en el grado de ocupación de sus filas.

ii. Zona del *Plateau*.

La zona intermedia de los perfiles de densidad se conoce como región del *plateau*. Este intervalo se caracteriza porque en él la densidad oscila alrededor de una posición media constante. Se trata pues de una zona “congelada”²⁸, en la cual la tasa de ocupación por fila llega a un valor medio dependiente del número de Peclet.

En la figura 5.1.42 se representa el valor del *plateau* para ambos modelos y todo el rango de números de Peclet.

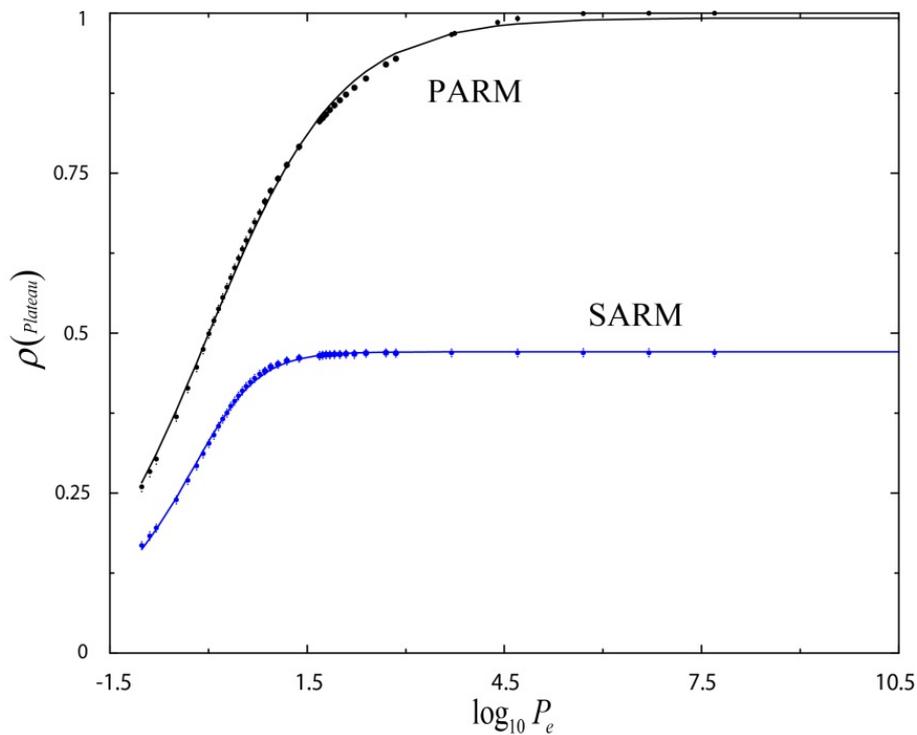


Figura 5.1.42. Evolución del plateau en función del $\log_{10}(P_e)$ para ambos modelos.

Para cualquier P_e el *plateau* que se alcanza con el modelo PARM es siempre superior al que se alcanzan con el SARM, aumentando dicha diferencia a medida que se acercan a los casos más balísticos. Esta diferencia entre dichos valores se debe a que la mayor difusividad en el modelo PARM atenúa los efectos de sombra y permite a las

²⁸ Con el apelativo “congelado” se quiere hacer referencia a que en esta región ya se han depositado el número máximo de partículas por fila, de tal manera que esta no va a sufrir ya ningún cambio en el tiempo, en contraposición a lo que ocurre en la zona más exterior del depósito que es una región dinámica en crecimiento.

partículas acceder a posiciones que en el sistema SARM no pueden. Por otra parte, en el modelo PARM el *plateau* alcanza el valor máximo para el caso *Random Deposition*, llegando a ser la tasa de ocupación la unidad.

Uno de los aspectos a estudiar debido a su importancia, es conocer la dependencia que presenta el *plateau* a medida que se varía el tamaño del sistema, esto es, el número de columnas que lo conforman (L). La figura 5.1.43 muestra la dependencia del valor del *plateau* en función del dicho tamaño.

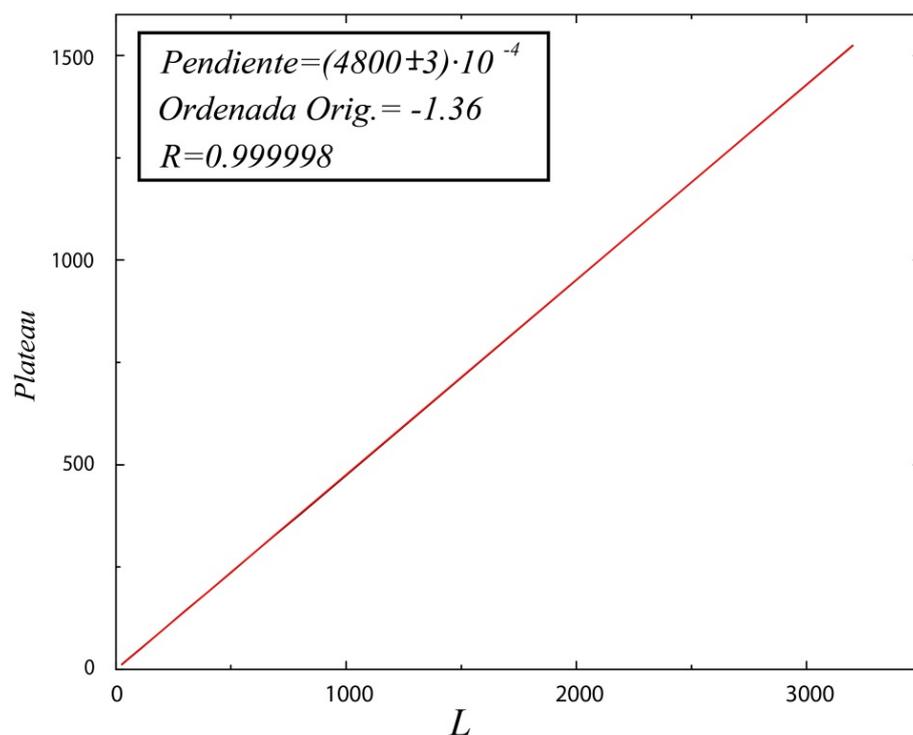


Figura 5.1.43. Variación del *plateau* en función de L (número de columnas) para el modelo PARM y $P_e=0.83$.

En una representación del *Plateau* en función del logaritmo del Peclet para distintas columnas, si se divide (se normaliza) por el número de columnas de cada gráfica, la tasa de ocupación por fila para todos los sistemas sería la misma, es decir, colapsarían. Por otra, aunque el *plateau* se define como una región de densidad constante y congelada, éste presenta *Zonas Activas*, esto es, posibles puntos donde las partículas pueden adherirse. En la práctica no se producirá dicha adhesión por la propia dinámica de la partícula, lo cual será explicado con mayor detalle en el siguiente apartado.

iii. Zona después del *Plateau*.

La última región de los perfiles de densidad que queda por analizar es la que se denominará *Zona Activa Efectiva*. A diferencia de las dos regiones anteriores, esta zona es una región dinámica, esto es, se encuentra en creación. Cualquier partícula nueva que tienda a depositarse lo haría exclusivamente en dicha región.

La *Zona Activa Efectiva* es un concepto mucho más restrictivo que el de *Zona Activa* que hasta ahora han utilizado los demás autores (Rodríguez-Pérez et al., 2003) y (Rodríguez-Pérez et al., 2005). Mientras que la *Zona Activa* depende exclusivamente de la morfología del depósito, la *Zona Activa Efectiva* es función también de la dinámica y comportamiento de las partículas que llegan (número de Peclet). Por ello, la *Zona Activa*, que normalmente se extiende a la región del *plateau*, es siempre superior o igual en tamaño a la *Zona Activa Efectiva*.

La variación de la *Zona Activa Efectiva* decrece desde el valor del *plateau*, hasta un valor nulo. Este decaimiento presenta una evolución casi lineal, dependiendo su inclinación tanto del número de Peclet (P_e) como del número de partículas depositadas (n) y del tamaño del sistema (L).

En las figuras 5.1.44 y 5.1.45 se representa para un Peclet fijo ($P_e=0.13$) la evolución de la *Zona Activa Efectiva* para distinto número de partículas depositadas y para ambos modelos.

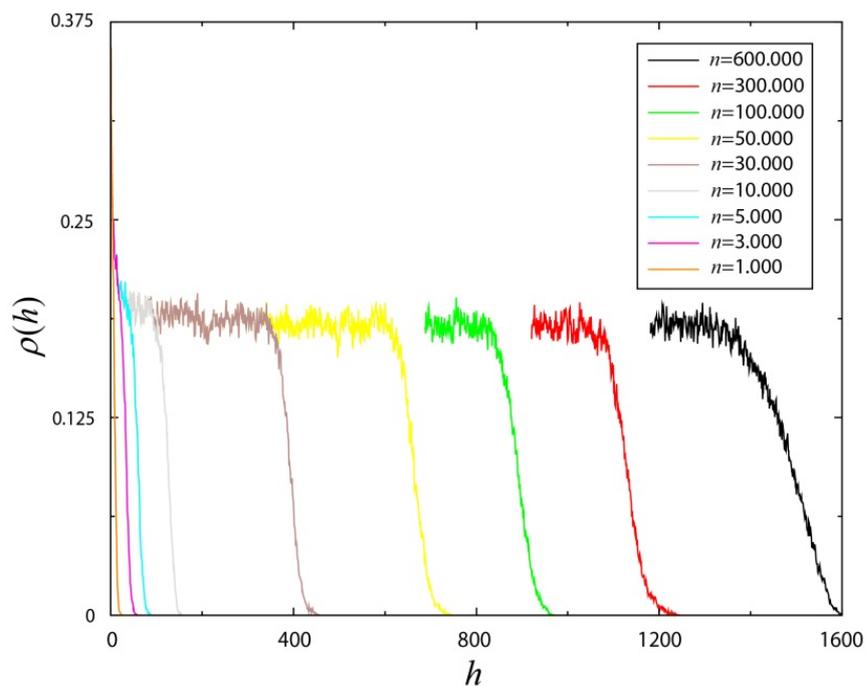


Figura 5.1.44. Variación para el modelo SARM de la *Zona Activa Efectiva* en función de la altura (h) para distinto número de partículas y $P_e=0.13$.

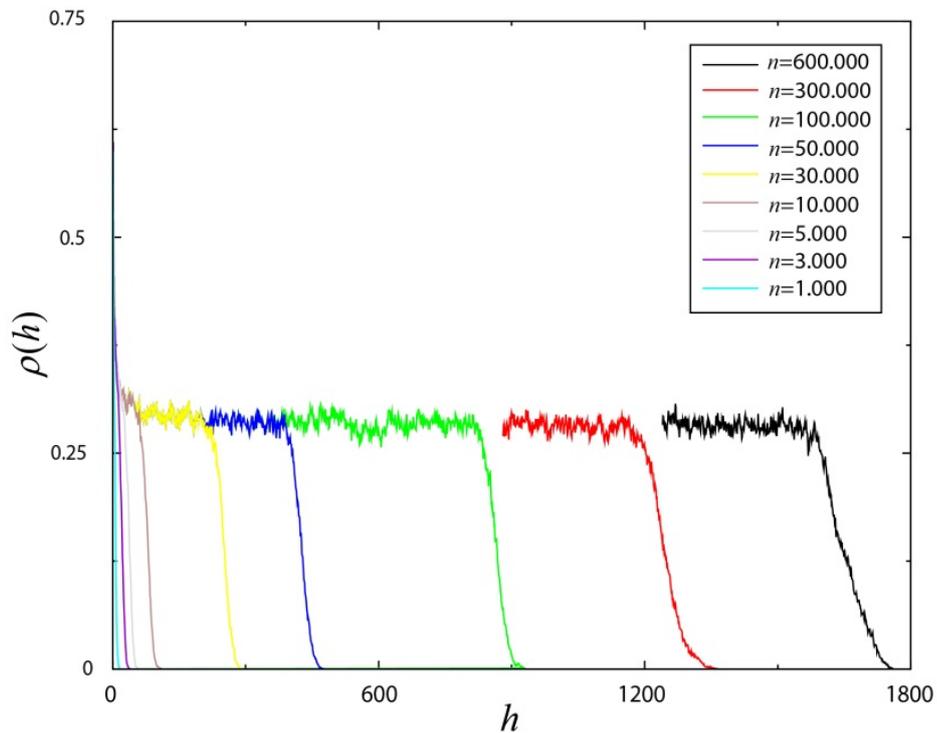


Figura 5.1.45. Variación para el modelo PARM de la *Zona Activa Efectiva* en función de la altura (h) para distinto número de partículas y $P_e=0.13$.

Se observa que el efecto de una mayor cantidad de partículas depositadas influye en una disminución en la pendiente de decrecimiento de la *Zona Activa Efectiva*. Esto hará que la anchura de la *Zona Activa Efectiva* aumente. Este aumento en dicha zona es consecuencia de la aparición de correlaciones entre partículas, lo cual conlleva a que la interfase de crecimiento cambie su morfología pasando de ser una interfase bien definida y homogénea a una región ramificada, porosa y abierta. Debido a la mayor difusividad del modelo PARM, a un mismo instante de tiempo la anchura de la *Zona Activa Efectiva* será menor que para el modelo SARM.

En la figura 5.1.46 se representa la variación de la *Zona Activa Efectiva* para distintos tamaños del sistema.

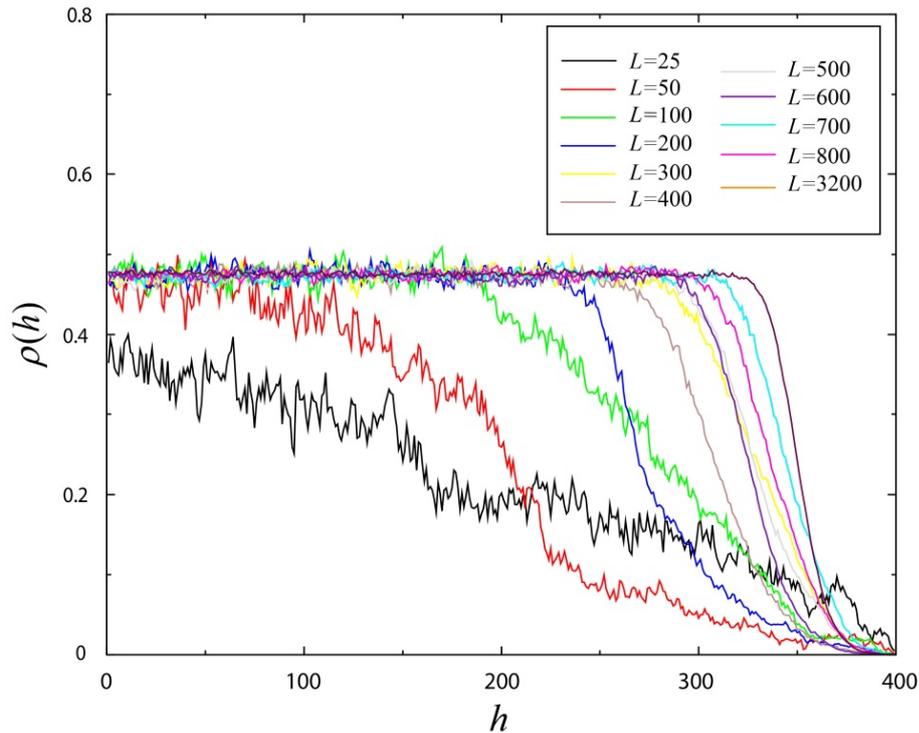


Figura 5.1.46. Variación de la *Zona Activa Efectiva* para el modelo PARM en función de la altura (h) para distintos instantes de tiempo y $P_e=0.83$.

En este caso la *Zona Activa Efectiva* aumenta su pendiente de decrecimiento a medida que el tamaño del sistema se acrecienta. Esta evolución se debe a que para sistemas con mayor tamaño (L) el número de partículas que se necesitan para que aparezcan las correlaciones entre ellas es mayor. Así para el mismo número de partículas depositadas, sistemas de mayor anchura (L) poseen interfase menos anchas, más compactas y homogéneas.

5.1.9. Perímetros y energía de enlace.

Como vimos en el apartado 4.7 el conocimiento de la energía de enlace y el perímetro de un depósito es importante, ya que estos parámetros están relacionados directamente con magnitudes macroscópicas como la dureza o la relación superficie/volumen de dicho depósito.

Por la propia definición de los modelos, en el modelo PARM no tiene sentido el estudio de la energía de enlace y los perímetros ya que en éste por cada partícula depositada se crea siempre un único enlace de tipo simple. Por tanto, en un depósito de

N partículas existirán únicamente N enlaces simples. Por otra parte, en el modelo SARM si es factible la creación de enlaces simples, dobles y triples.

En las figuras 5.1.47 y 5.1.48 se representa para el modelo SARM el *Número Total de enlaces simples, dobles y triples normalizados (E_N)* que se generan para depósitos de 10^6 partículas, en función de la probabilidad de movimiento y en función del logaritmo del número de Peclet, respectivamente.

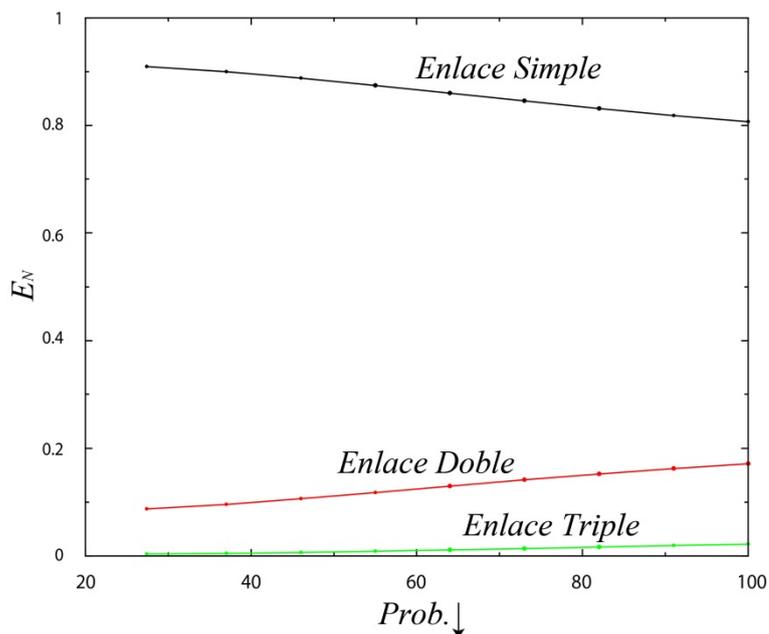


Figura 5.1.47. Número total normalizado de enlaces (E_N), (simples, dobles y triples), generados para un depósito de 10^6 partículas, en función de la probabilidad de movimiento hacia el sustrato para el modelo SARM.

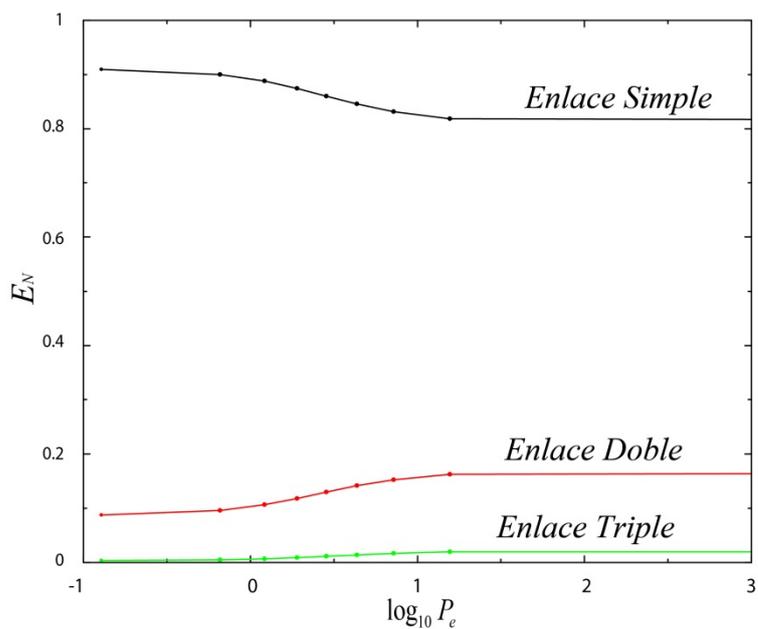


Figura 5.1.48. Número total normalizado de enlaces (E_N), (simples, dobles y triples), generados para un depósito de 10^6 partículas, en función del logaritmo del número de Peclet, para el modelo SARM.

La representación del *Número de Enlaces Normalizado* (E_N) en función de la *Probabilidad de Movimiento* de la partícula hacia el sustrato es útil, ya que la dependencia con dicha probabilidad es lineal. Así, ajustando dicha dependencia para cada tipo de enlaces obtenemos la tabla 5.1.X.

SARM		
Enlace Simple	<i>Pendiente:</i>	$(-146.7 \pm 2.8) \cdot 10^{-5}$
	<i>Ordenada:</i>	1.0
	<i>R:</i>	0.998
Enlace Doble	<i>Pendiente:</i>	$(120 \pm 2) \cdot 10^{-5}$
	<i>Ordenada:</i>	0.1
	<i>R:</i>	0.9990
Enlace Triple	<i>Pendiente:</i>	$(27.0 \pm 1.2) \cdot 10^{-5}$
	<i>Ordenada:</i>	$-5.4 \cdot 10^{-3}$
	<i>R:</i>	0.993

Tabla 5.1.X. Valores de ajuste de la gráfica del número total normalizado de enlaces (E_N) en función de la probabilidad de movimiento hacia el sustrato generados para un depósito de 10^6 partículas y para el modelo SARM. Se presenta de arriba abajo para cada tipo de enlace la pendiente de crecimiento junto con su error, la ordenada en el origen y el coeficiente de regresión lineal.

Se observa que en los tres casos la suma de los enlaces siempre da la unidad. Por otra parte, el número de enlaces simples disminuye conforme el sistema se hace más balístico, esto es debido a que sistemas con esta morfología tienen una interfase mejor definida y más compacta, lo que beneficia la creación de enlaces dobles y triples. La existencia de morfologías abiertas para sistemas difusivos prioriza la creación de enlaces simples, por el contrario, las estructuras homogéneas y compactas lo hacen para enlaces dobles y triples.

En cualquier tipo de morfología (cualquier valor de P_e), siempre es más probable la creación de enlaces simples, ya que para la creación de este tipo de enlaces se necesitan unas condiciones estructurales más sencillas y menos exigentes. Es por tanto más probable la existencia de posiciones únicamente con un punto de enlace, que se den

posiciones en las que haya a la vez dos o tres puntos de enlace, ya que éstas últimas necesitan de geometrías más complejas y por tanto menos factibles.

En la figura 5.1.49 se representa la evolución en el tiempo del número de enlaces simples, dobles y triples para diferentes valores de números de P_e . Se observa que la variación del número de éstos en función del tiempo presenta en los tres casos una dependencia totalmente lineal.

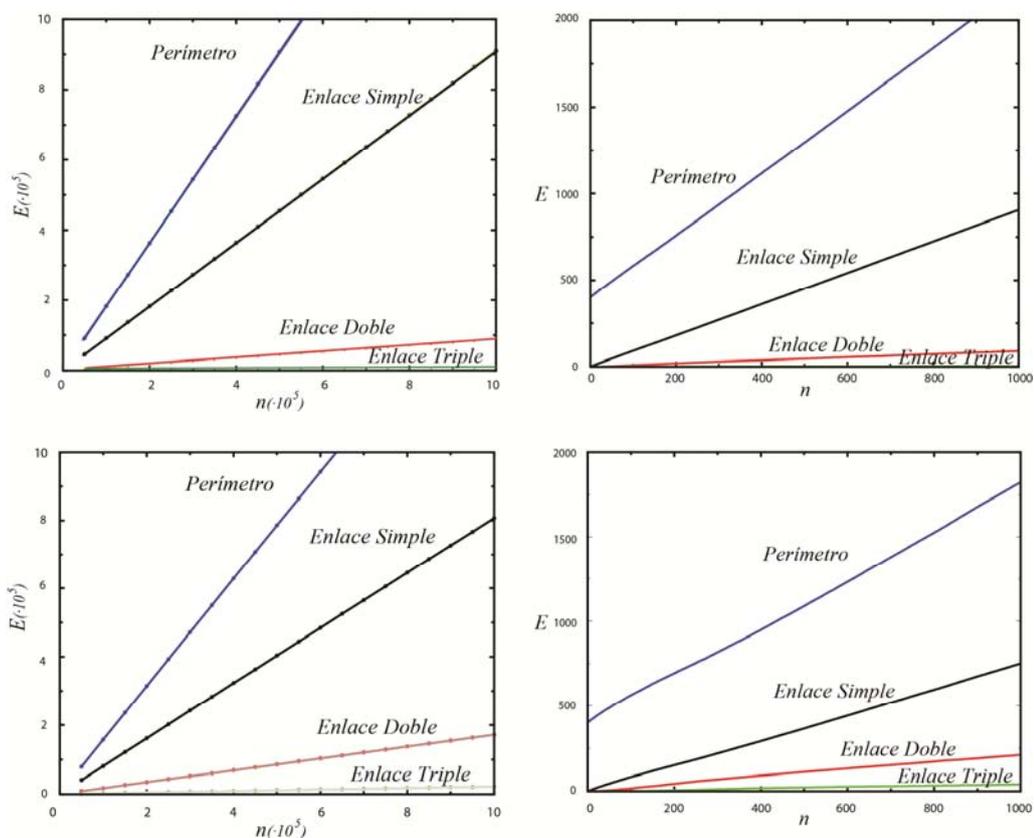


Figura 5.1.49. Representación gráfica del número de enlaces simples, dobles, triples y *perímetro* del sustrato en función del tiempo para el modelo SARM y $P_e = 0.13$ y $+\infty$ (arriba y abajo respectivamente). A la izquierda se estudia la evolución temporal tomando puntos cada 10^3 partículas y a la derecha cada partícula.

El comportamiento de la evolución de los enlaces y del perímetro en el tiempo es totalmente lineal. Los valores de ajuste aparecen recogidos en la tabla 5.1.XI y 5.1.XII.

$P_e = 0.13$		
Enlace Simple	<i>Pendiente:</i>	$(9046.0 \pm 1.1) \cdot 10^{-4}$
	<i>Ordenada:</i>	-0.5
	<i>R:</i>	0.999993
Enlace Doble	<i>Pendiente:</i>	$(9085.3 \pm 8.3) \cdot 10^{-5}$
	<i>Ordenada:</i>	0.2
	<i>R:</i>	0.9996
Enlace Triple	<i>Pendiente:</i>	$(456.3 \pm 3.1) \cdot 10^{-5}$
	<i>Ordenada:</i>	0.3
	<i>R:</i>	0.98
Perímetro	<i>Pendiente:</i>	$(18000.4 \pm 2.8) 10^{-4}$
	<i>Ordenada:</i>	398.6
	<i>R:</i>	0.99998

Tabla 5.1.XI. Valores de ajuste de gráfica del número total de enlaces (E_N), (simples, dobles y triples) y del perímetro para un valor de $P_e=0.13$ para el modelo SARM. Se presenta de arriba abajo para cada tipo de enlace la pendiente de crecimiento junto con su error, la ordenada en el origen y el coeficiente de regresión lineal.

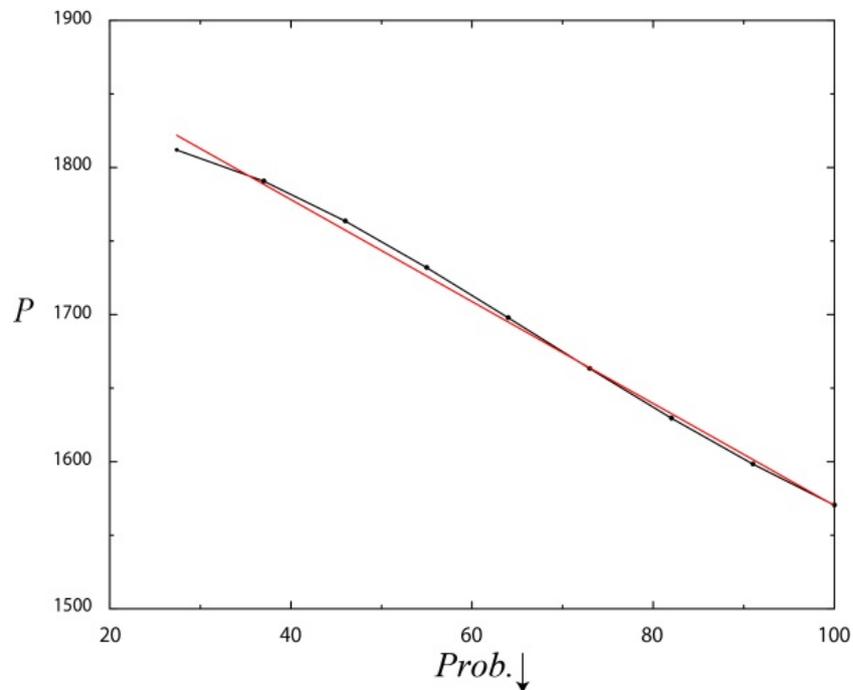
$P_e = +\infty$		
Enlace Simple	<i>Pendiente:</i>	$(7415.0 \pm 5.2) \cdot 10^{-4}$
	<i>Ordenada:</i>	0.7
	<i>R:</i>	0.9998
Enlace Doble	<i>Pendiente:</i>	$(2158.2 \pm 3.7) \cdot 10^{-4}$
	<i>Ordenada:</i>	0.5
	<i>R:</i>	0.998
Enlace Triple	<i>Pendiente:</i>	$(427.0 \pm 1.7) 10^{-4}$
	<i>Ordenada:</i>	-1.2
	<i>R:</i>	0.993
Perímetro	<i>Pendiente:</i>	$(1398.0 \pm 1.3) \cdot 10^{-3}$
	<i>Ordenada:</i>	404.0
	<i>R:</i>	0.9995

Tabla 5.1.XII. Valores de ajuste de gráfica del número total de enlaces (E_N), (simples, dobles y triples) y del perímetro para un valor de $P_e=+\infty$ para el modelo SARM. Se presenta de arriba abajo para cada tipo de enlace la pendiente de crecimiento junto con su error, la ordenada en el origen y el coeficiente de regresión lineal.

Notar que en cualquier instante de tiempo la suma de las tres pendientes de las gráficas que describen los tres tipos de enlace vale 1. Esto es, la probabilidad de que se forme uno de estos tres tipos de enlace en un instante de tiempo vale la unidad.

Las gráficas de la figura 5.1.49 dan la probabilidad de que cuando una partícula vaya a adherirse al depósito lo haga formando un enlace simple, doble o triple, pero no dicen nada acerca del número y tipo de enlaces que ya posee el sustrato, no pudiendo decir nada tampoco sobre el aspecto exterior del depósito.

Como se comentó en el apartado 4.7 el perímetro de un depósito es función del número de Peclet utilizado en la deposición, para ver la dependencia existente entre ambos las gráficas de la figura 5.1.50 representan la relación existente entre el perímetro y el número de Peclet para depósitos de 10^6 partículas.



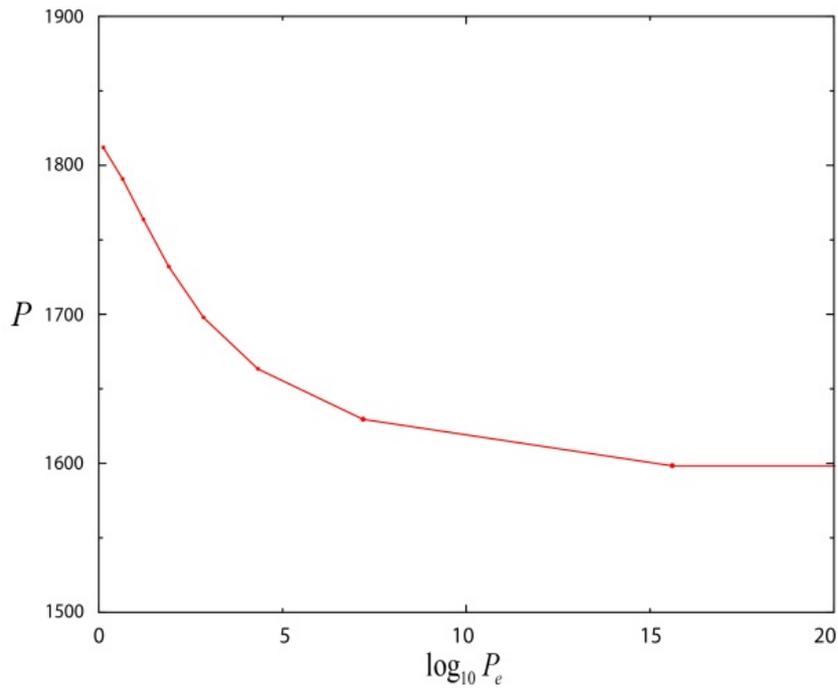


Figura 5.1.50. Variación del *perímetro* del depósito en función de la probabilidad de movimiento de las partículas hacia el sustrato (pág. anterior), y del logaritmo del número de Peclet (pág. actual) para el modelo SARM.

El ajuste del *perímetro* en función de la *probabilidad de movimiento hacia el sustrato* para el modelo SARM se presenta en la tabla 5.1.XIII.

Ajuste del Perímetro
Pendiente $=(-347\pm 8)\cdot 10^{-2}$
Ordenada en el origen $=-1916.6$
R=0.998

Tabla 5.1.XIII. Ajuste del perímetro en función de la probabilidad de movimiento hacia el sustrato para el modelo SARM.

Se puede observar que el *perímetro* de los depósitos disminuye a medida que el sistema se hace más balístico. Esto es debido a que los depósitos tienden a ser más compactos y su interfase es de longitud menor.

Al igual que los enlaces, el perímetro varía su valor en el tiempo, esto se puede observar para distintos valores del número de Peclet en la gráfica 5.1.51.

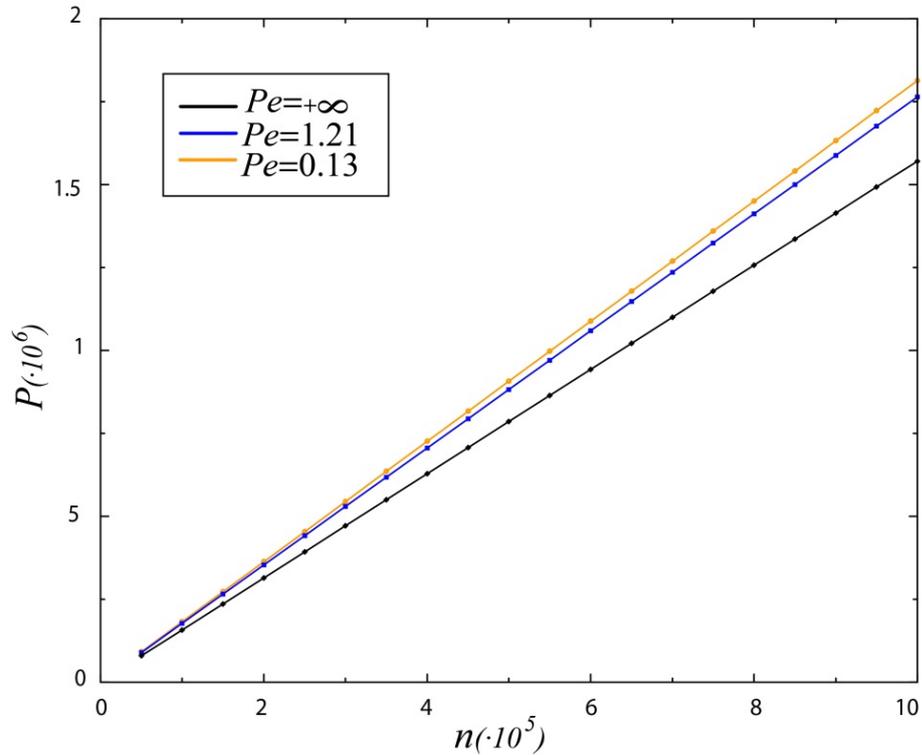


Figura 5.151. Variación del perímetro del depósito en función del tiempo, para el modelo SARM y diferentes números de Peclet.

La evolución del perímetro en el tiempo es lineal sea cual sea el número de Peclet empleado en la deposición de las partículas. Por tanto la suma de la longitud de la interfase, junto con la longitud asociada a los poros internos, evoluciona linealmente en el tiempo (Tassopoulos et al., 1989).

Como ya se indicó en la ecuación (4.9) la energía de enlace total de un depósito depende del número de Peclet, esto queda reflejado en la figura 5.152, en la que se representa para depósitos de 10^6 partículas la variación de dicha energía de enlace.

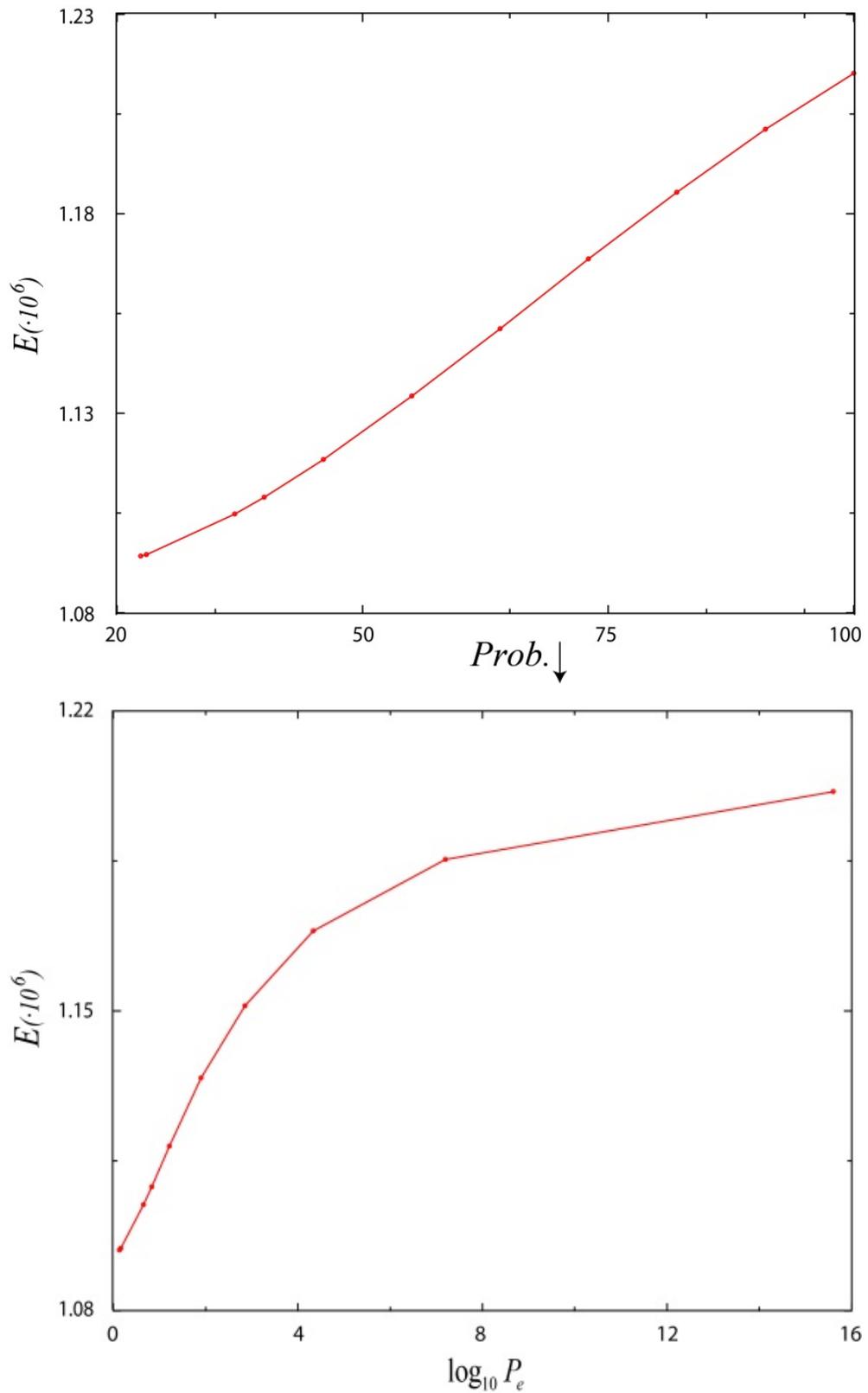


Figura 5.152. Variación de la energía de enlace en función de la probabilidad de movimiento de las partículas hacia el sustrato (arriba) y del logaritmo del número de Peclet (abajo) para el modelo SARM.

Las gráficas de la figura 5.1.52 muestran que los depósitos tienen siempre una energía de enlace mayor que 10^6 (estamos suponiendo en la ecuación (4.9) una constante de proporcionalidad de valor 1), lo cual implica que con el modelo SARM se consiguen siempre depósitos más cohesionados internamente que con el PARM. Conforme el sistema se hace menos difusivo, los depósitos son más compactos, esto es, la energía de enlace aumenta para sistemas más balísticos. La energía de enlace toma su valor máximo en el caso balístico. La evolución de la energía de enlace es contraria a la del perímetro. Esto es debido a que, cuanto más perímetro tiene un depósito, más abierta es su estructura, y por tanto, menor número de enlaces se crearán entre las partículas, por tanto la cantidad de enlaces simples será mayor. Por contra, en aquellos depósitos cuya energía de enlace sea grande, el perímetro será pequeño, su estructura interna será compacta y, por tanto, el número de enlaces simples será mínimo.

5.1.10. Recubrimientos.

En el proceso de deposición de un material sobre un sustrato es muy importante la primera capa del depósito (Barabási et al., 1995), (Budinski-Petkovic et al., 2001), (Kapral et al., 1986), (Meakin, 1983), (Saab et al., 2005), (Rodríguez-Pérez et al., 2003), (Rodríguez-Pérez et al., 2005), (Rodríguez-Pérez et al., 2007). Las propiedades de ésta van a condicionar las características finales del conjunto sustrato-depósito (Albella, 2003). El hecho de que sea esta capa la que está en contacto directo con el sustrato exigirá que presente ciertas propiedades necesarias para el sistema. Así, en general, se necesita una buena adhesión en la interfase entre el sustrato y el depósito, lo cual obligará a que la adhesión entre ambos medios sea la mayor posible. Esto se consigue mediante el empleo de materiales con altos potenciales de adhesión, así como un alto grado de recubrimiento de la primera capa (Albella, 2003).

La evolución del grado de recubrimiento de la primera capa para ambos modelos y diferentes números de Peclet, se puede ver en la figura 5.1.53.

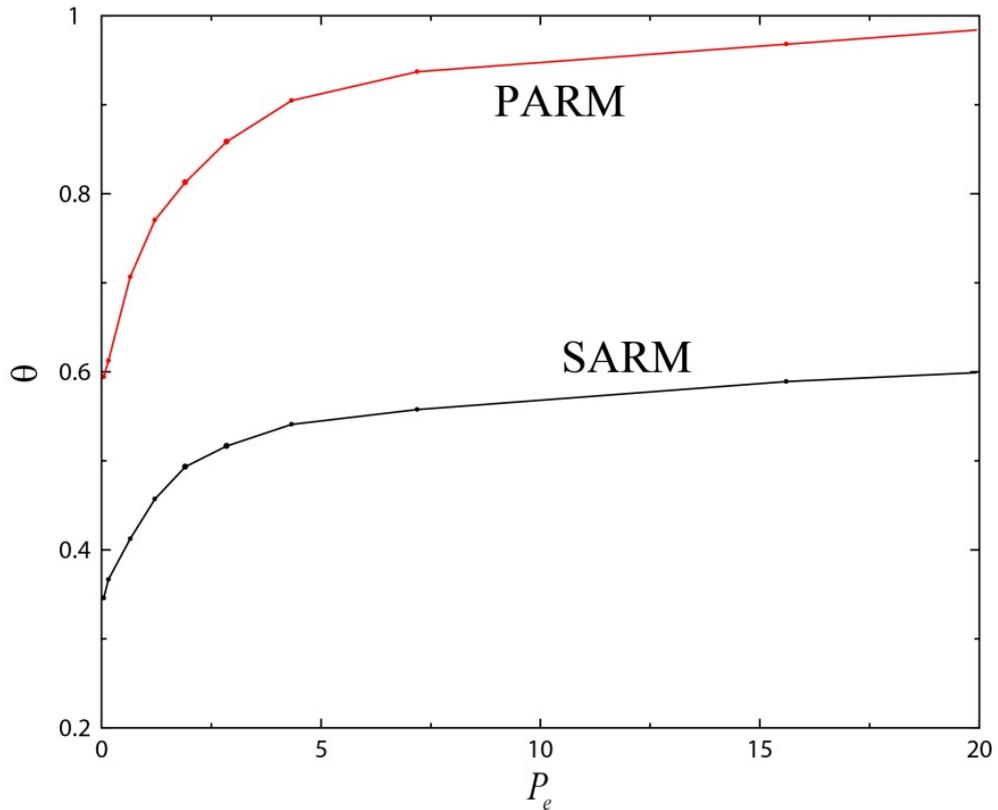


Figura 5.1.53. Tasa de ocupación normalizada (θ) de la fila 1 en función del número de Peclet para ambos modelos.

La evolución para ambos modelos es cualitativamente la misma, aumentando para los casos más balísticos y alcanzando una tasa de ocupación total en el modelo *Random Deposition*.

Se puede apreciar que la tasa de ocupación de la primera fila para ambos modelos es siempre mayor para el modelo PARM. Esto es debido, como ya se ha comentado en otros apartados, a la mayor difusividad que presenta por definición dicho modelo, lo cual lleva a una menor porosidad, y por tanto, un mayor recubrimiento.

La evolución de la tasa de ocupación de la primera fila en el tiempo para ambos modelos y diferentes números de Peclet se puede ver en la figura 5.1.54.

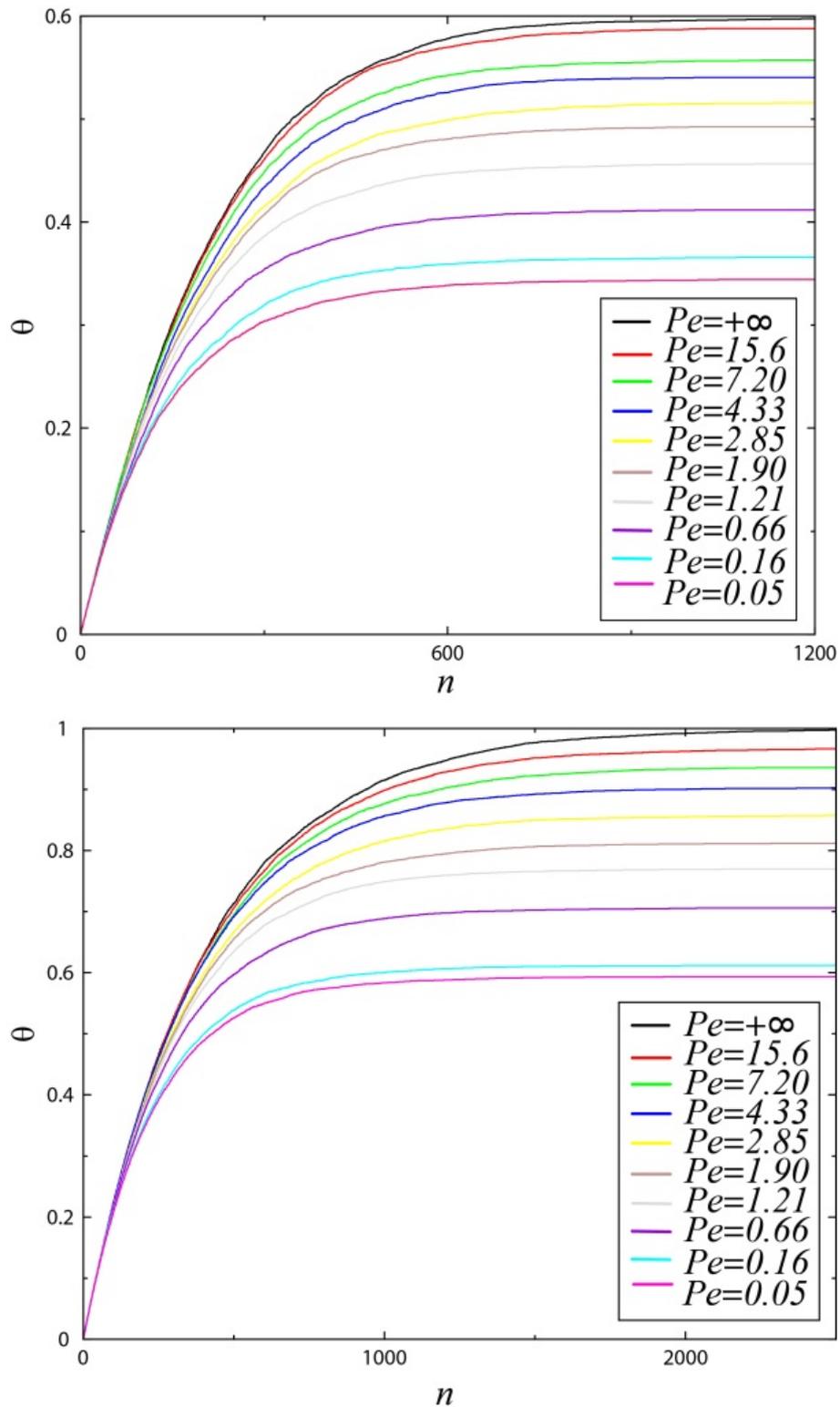


Figura 5.1.54. Tasa de ocupación normalizada (θ) de la primera fila en función del tiempo para los modelos SARM y PARM (arriba y abajo respectivamente) y distintos números de Peclet, ($L=400$).

En todos los casos la tasa de ocupación sigue una misma evolución temporal, cambiando únicamente en los valores absolutos de recubrimiento. En los instantes iniciales el recubrimiento se hace de forma totalmente lineal, para posteriormente pasar

a una dependencia exponencial. La variación en este comportamiento se debe a la aparición de efectos de “sombra” en los depósitos, los cuales provocan que, a medida que crece el depósito, sea más complicado para una partícula acceder a posiciones más bajas.

Por último, cabe estudiar la dependencia de la tasa de recubrimiento de la primera fila en función de la anchura (L) del sistema. Como muestra la figura 5.1.55, en un modelo bien diseñado con condiciones periódicas de contorno, la tasa de ocupación será independiente del tamaño de dicho sistema.

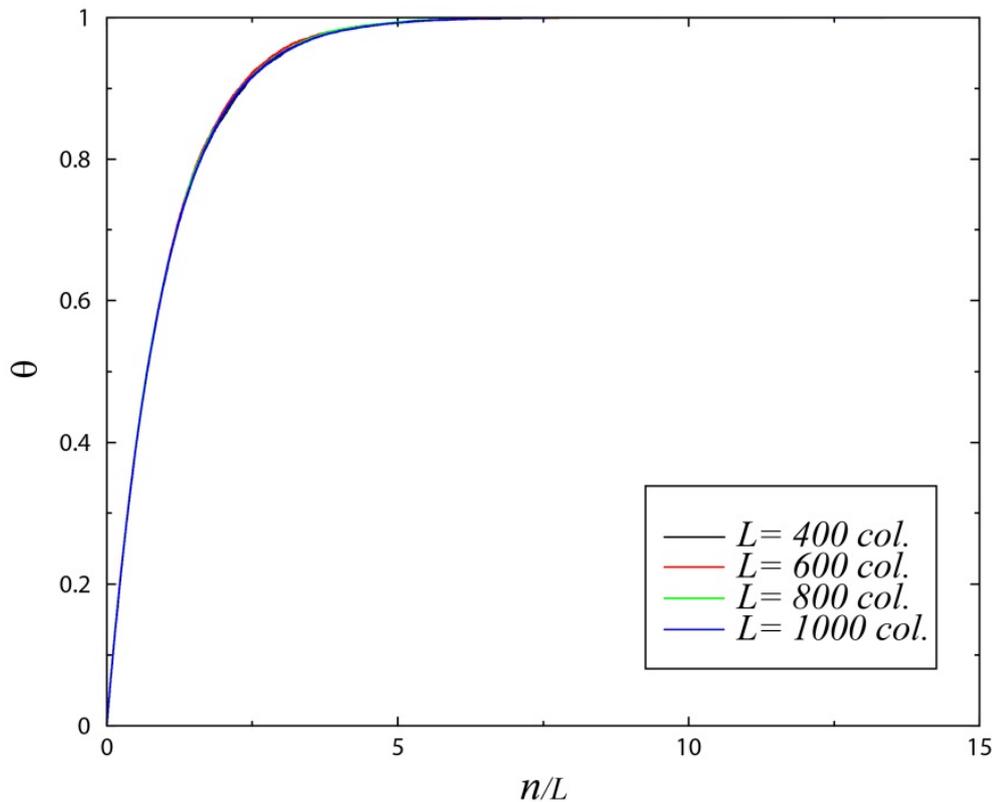


Figura 5.1.55. Recubrimiento normalizado de la fila 1 para el modelo PARM con $Pe=+\infty$ y distintas anchuras del sistema.

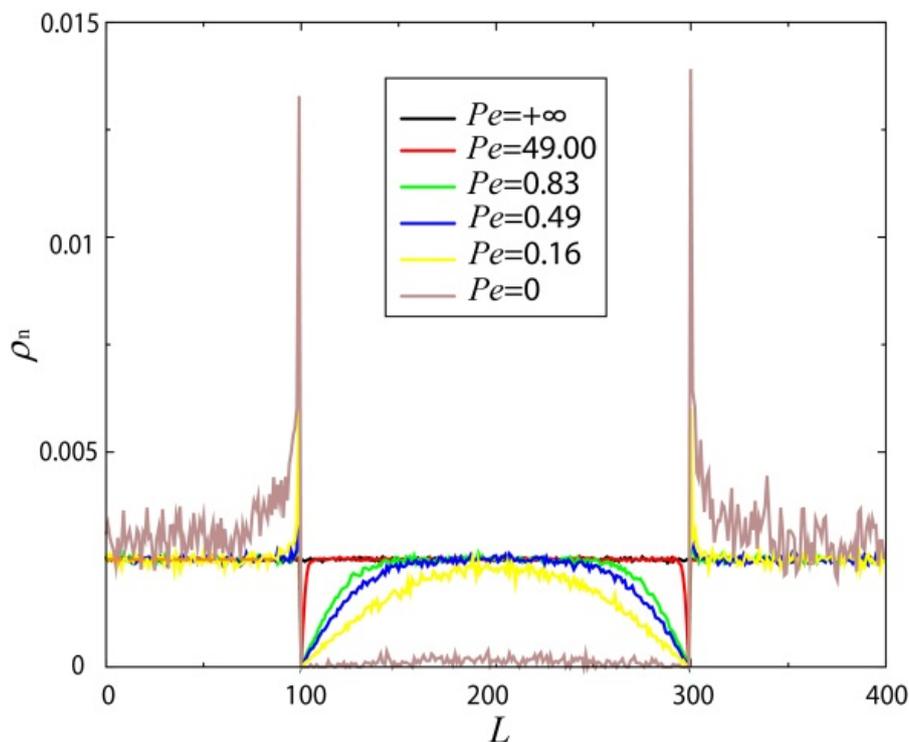
Puede observarse que todas las curvas colapsan independientemente del número de columnas que posea el sistema.

5.2. Deposición sobre superficie con relieve cuadrado.

5.2.1. Distribución de probabilidad de crecimiento.

Como se ha explicado en el apartado 4.8, la introducción de una geometría rectangular en el suelo del sustrato hace que la probabilidad que tiene cada punto de ser alcanzado por una partícula dependa de la posición de dicho punto. Para el cálculo de la distribución inicial de probabilidades de cada sitio activo del suelo se ha empleado el método denominado de las Partículas-Prueba.

En las figuras 5.2.1 y 5.2.2 se representa la distribución de probabilidades de crecimiento para distintos números de Peclet para una geometría de suelo cuadrado de tamaño 200x200 y una relación de aspecto $A=1$, para ambos modelos.



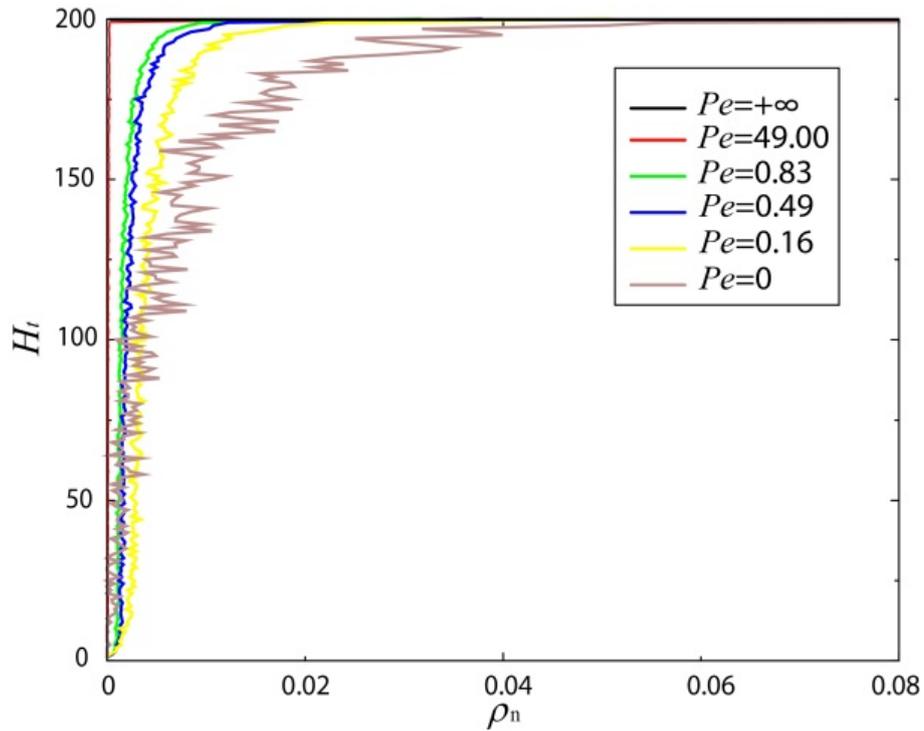
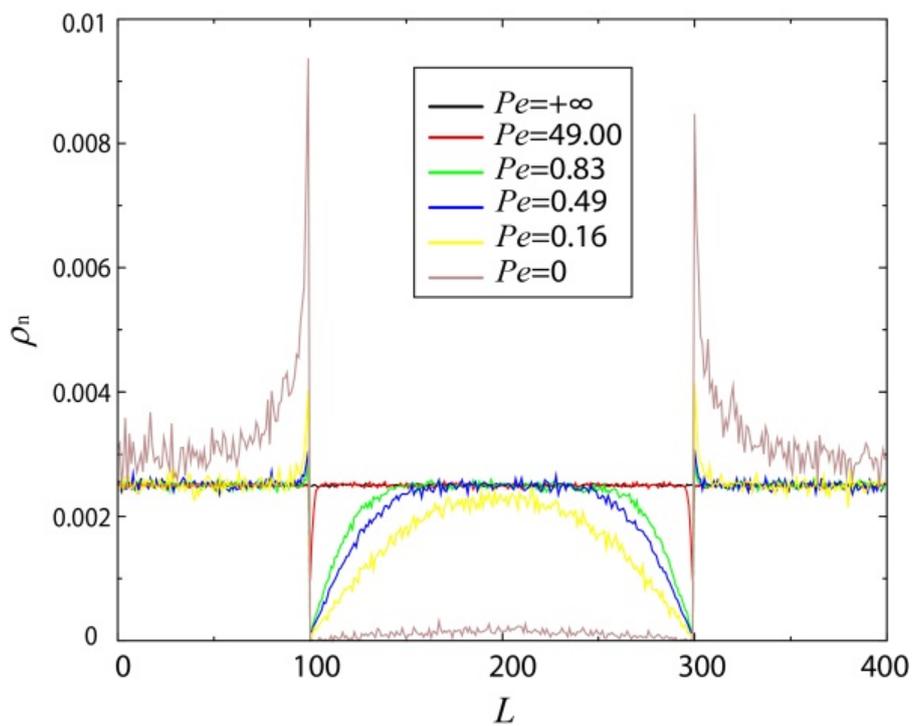


Figura 5.2.1. Representación gráfica para el modelo SARM de la *Probabilidad de Crecimiento Normalizada* (ρ_n) para distintos valores del número de Peclet. En la página anterior se representa el recubrimiento sobre la parte horizontal del suelo (L), mientras que en la actual se hace para el recubrimiento de uno de los laterales de la cavidad (H_t). La cavidad empleada en todos los casos tiene una *Razón de Aspecto* (A) de valor 1 teniendo ésta unos parámetros de $H_f=L_f=200$.



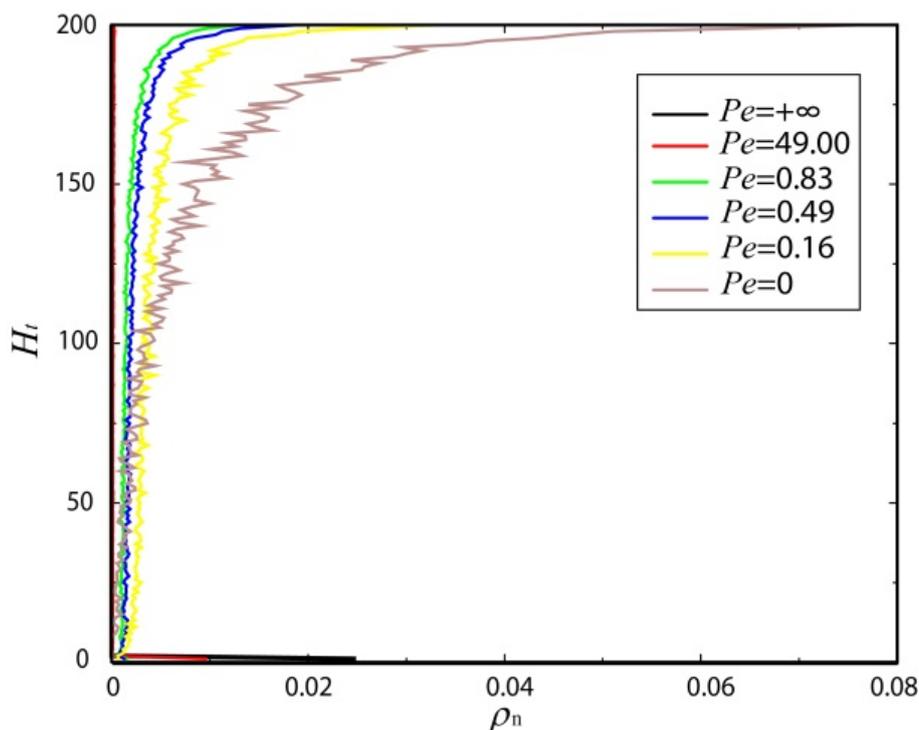


Figura 5.2.2. Representación gráfica para el modelo PARM de la *Probabilidad de Crecimiento Normalizada* (ρ_n) para distintos valores del número de Peclet. En la página anterior se representa el recubrimiento sobre la parte horizontal del suelo (L), mientras que en la actual se hace para el recubrimiento de uno de los laterales de la cavidad (H_t). La cavidad empleada en todos los casos tiene una *Razón de Aspecto* (A) de valor 1 teniendo ésta unos parámetros de $H_t=L_t=200$.

La forma de la función de la *Probabilidad de Crecimiento Normalizado* (ρ_n) para ambos modelos, (SARM y PARM), son prácticamente iguales. Un análisis más profundo lleva a observar, entre otras cosas, que ambos modelos difieren en mayor medida conforme se acercan a sistemas más balísticos, ya que como se ha afirmado en otros apartados, con el modelo SARM se obtiene un modelo balístico, mientras que, con el PARM se obtiene un caso de *Deposición Aleatoria*. El caso de *Deposición Aleatoria* merece una mención especial, ya que la probabilidad de que un punto cualquiera sea alcanzado por una partícula es la misma para todos los puntos horizontales; mientras que, al no existir adhesión lateral, ninguna partícula se adhiere a la parte vertical del canal rectangular.

A medida que el sistema es más difusivo, la deposición se prioriza en los bordes superiores de la cavidad rectangular frente a la disminución de la probabilidad de deposición dentro de ésta. Este aumento en los bordes superiores se denomina “*Efectos de Punta*” en un campo eléctrico, en el cual ocurre que la densidad de carga y el campo eléctrico es mayor cerca de una superficie con radio de curvatura pequeño (Tipler et al., 2010), como puede observarse en la figura 6.13. En consecuencia, el interior de la

cavidad rectangular se llenará de manera más efectiva para los sistemas más balísticos. Por el contrario, para sistemas más difusivos lo hará la zona exterior de dicha cavidad.

Para analizar la influencia que la geometría del canal tiene sobre la *Distribución de Probabilidades de Crecimiento* conservando constante la dinámica de las partículas, se ha llevado a cabo una serie de simulaciones para un Peclet fijo variando la *Razón de Aspecto* (A) de dicho canal. Así la figura 5.2.3 y 5.2.4 muestran dicha dependencia.

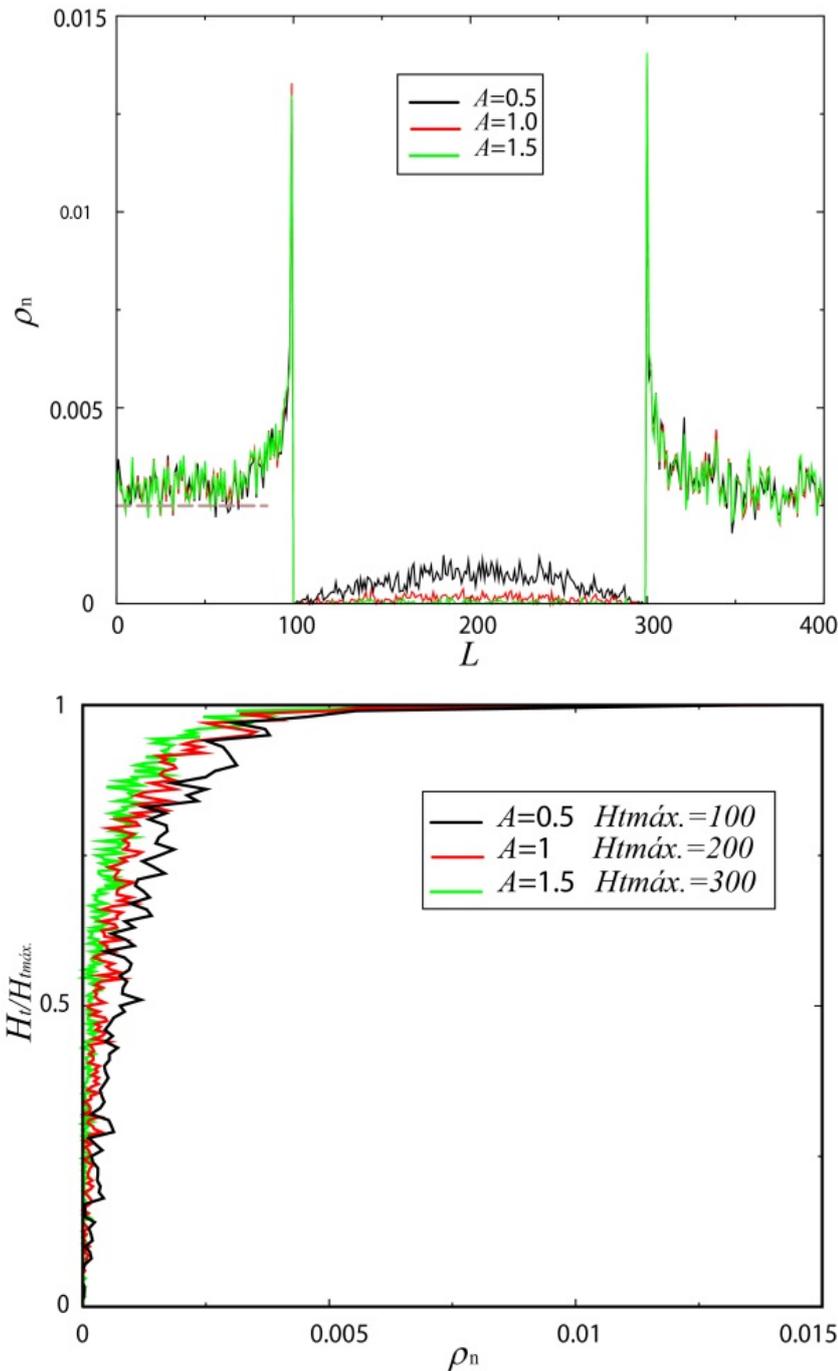


Figura 5.2.3. Representación gráfica para el modelo SARM de la *Probabilidad de Crecimiento Normalizada* (ρ_n) para distintos valores de la *Razón de Aspecto* (A) y $P_e=0$. $H_{m\acute{a}x}=100, 200$ y 300 con $L_t=200$. Arriba se representa el recubrimiento sobre la parte horizontal del suelo (L), mientras que abajo se hace para el recubrimiento de uno de los laterales interiores de la cavidad (H_i).

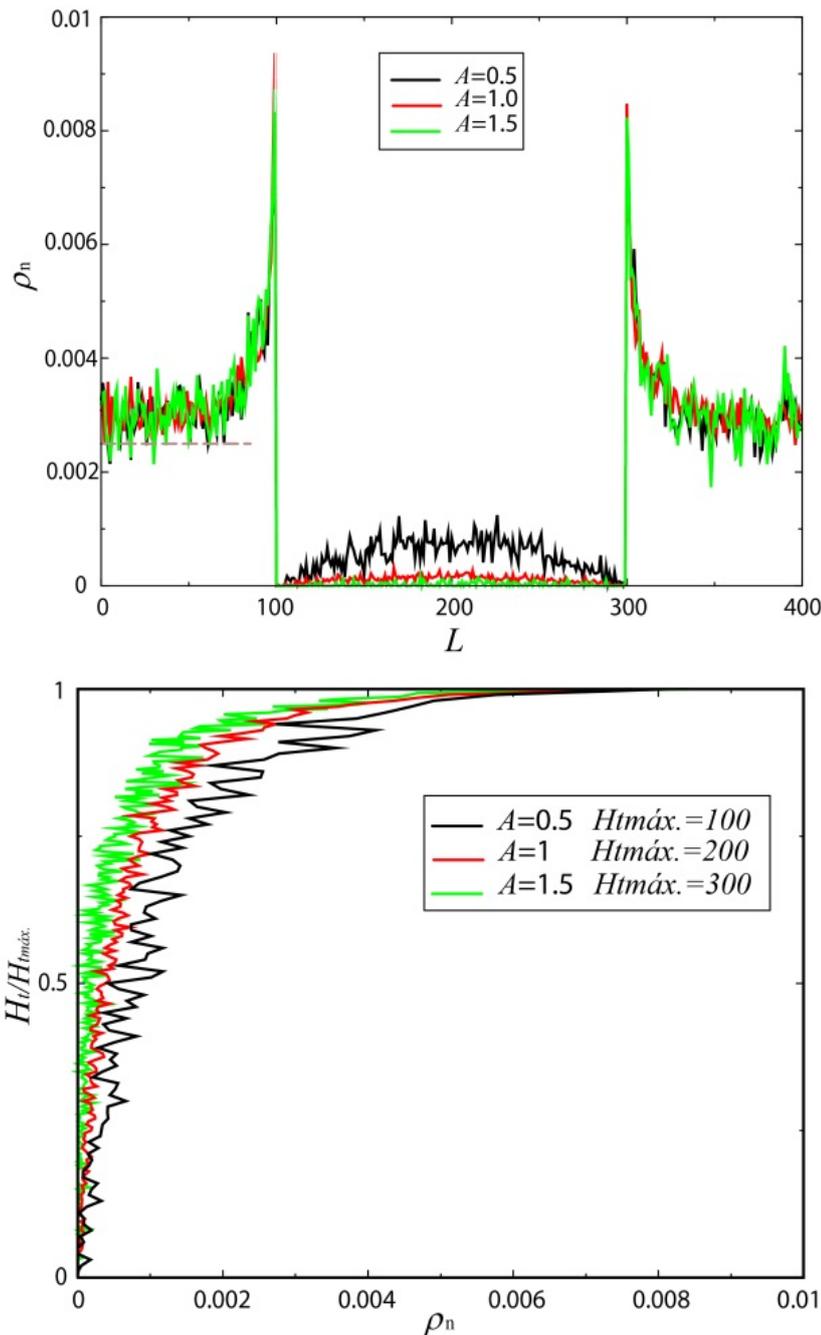


Figura 5.2.4. Representación gráfica para el modelo PARM de la *Probabilidad de Crecimiento Normalizada* (ρ_n) para distintos valores de la *Razón de Aspecto* (A) y $P_e=0$. $H_{m\acute{a}x}=100, 200$ y 300 con $L_i=200$. Arriba se representa el recubrimiento sobre la parte horizontal del suelo (L), mientras que abajo se hace para el recubrimiento de uno de los laterales interiores de la cavidad (H_i).

Así, para el caso de dinámicas difusivas, el grado de penetración de las partículas dentro del canal disminuye a medida que la profundidad de éste aumenta, siendo prácticamente inalcanzable el suelo de la cavidad para profundidades mayores que su propia anchura. Este resultado esperable teóricamente, puede encontrarse en trabajos como (Cale et al., 1990), (O’Sullivan et al., 2000), (Mali et al., 1999) y (Yuuki et al., 1989).

5.2.2. Morfologías sobre superficie con relieve cuadrado.

Como ya se vio en el apartado 5.1.1, los sistemas pueden clasificarse según los depósitos que generen (Lopez-Tomas et al., 1995), (Castro, 2001), (Huang et al., 1996), (Jansen et al., 1994) y (Barabási et al., 1995), en sistemas con depósitos abiertos, homogéneos y compactos.

En este apartado no se pretende clasificar de nuevo los depósitos, sino que se mostrará cualitativamente las diferentes estructuras que se generan, cuando se modifican ciertos parámetros del sistema, como pueden ser la geometría del suelo o el número de Peclet.

Dentro de los factores que influyen directamente en la generación de depósitos sobre una superficie con geometría rectangular, uno de los más importantes es el número de Peclet asociado a las partículas (Rodríguez-Pérez et al., 2007) y (Tassopoulos et al., 1989). Así, para ilustrar de forma general dicho comportamiento se presentan las figuras 5.2.5 y 5.2.6.

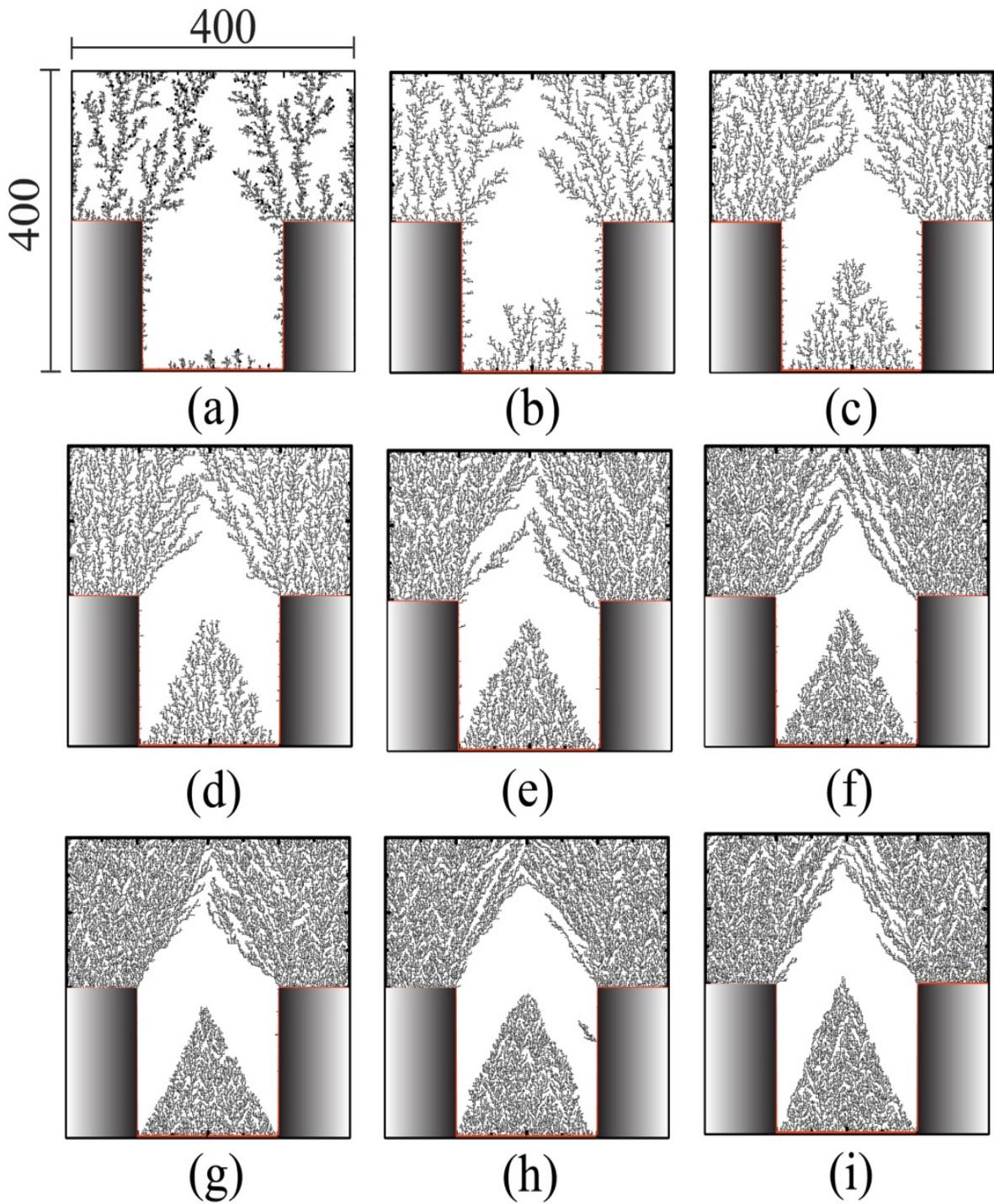


Figura 5.2.5. Sustrato para el modelo SARM de una deposición sobre suelo con cavidad cuadrada, $H_f=200$, $L_f=200$ ($A=1$), $S=1$ y $P_e=0.05, 0.16, 0.49, 0.83, 1.90, 3.80, 8.90, 24.00$ y $+\infty$ para los casos (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h) e (i) respectivamente.

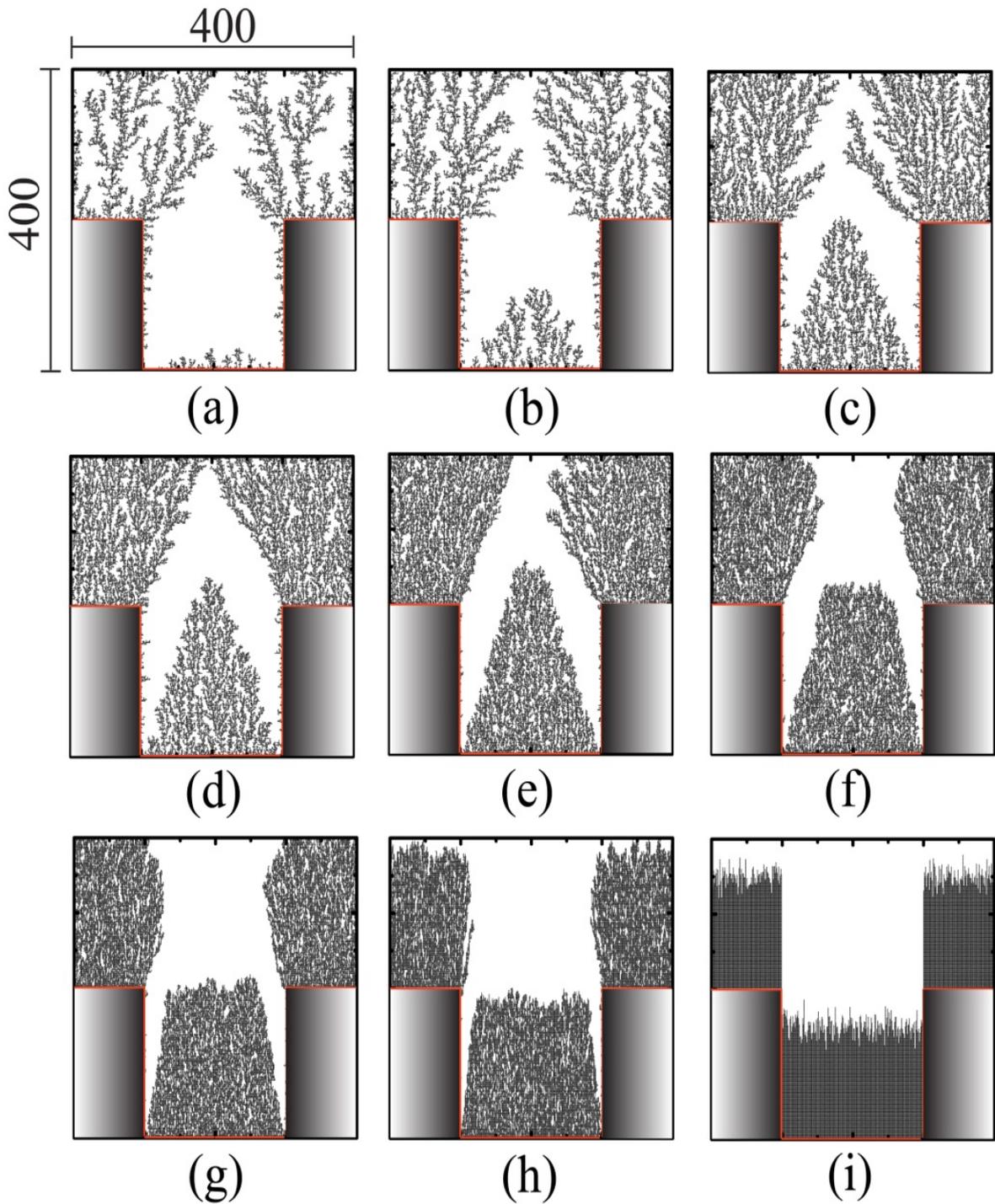


Figura 5.2.6. Sustrato para el modelo PARM de una deposición sobre suelo con cavidad cuadrada, $H_f=200$, $L_f=200$ ($A=1$), $S=1$ y $P_e=0.05, 0.16, 0.49, 0.83, 1.90, 3.80, 8.90, 24.00$ y $+\infty$ para los casos (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h) e (i) respectivamente.

En ambos modelos el comportamiento para el caso más difusivo es prácticamente el mismo, la cavidad interior se rellena poco debido a los efectos de

“sombra” que generan los depósitos en la parte más alta del sustrato. Por otra parte, a medida que el Peclet aumenta (casos más balísticos), la cantidad de partículas que alcanzan el interior de la cavidad es mayor, alcanzando el máximo para el caso *Random Deposition*. En el caso *Random Deposition*, debido a la no existencia de correlaciones entre partículas, no aparecen efectos de “sombra”, así los depósitos de la parte alta del sustrato nunca impedirán la deposición de partículas dentro de la parte interna de la cavidad.

Otro de los parámetros que influyen directamente en la morfología de los depósitos generados en un sustrato de relieve rectangular es la *Razón de Aspecto* (A). Para ver su influencia, en el modelo PARM, se ha fijado un valor de Peclet ($P_e=0.13$) y se han modificado las magnitudes H_t y L_t . Las figuras 5.2.7 a 5.2.9 presentan los resultados obtenidos.

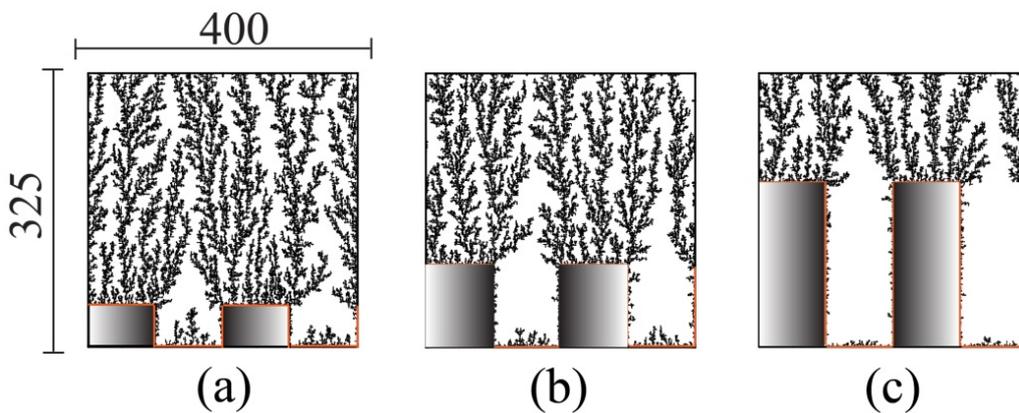


Figura 5.2.7. Sustratos para el modelo PARM de una deposición sobre suelo con cavidad rectangular, $S=1$, $P_e=0.13$, $L_t=100$ y $H_t=50$, 100 y 200 (de izquierda a derecha respectivamente).

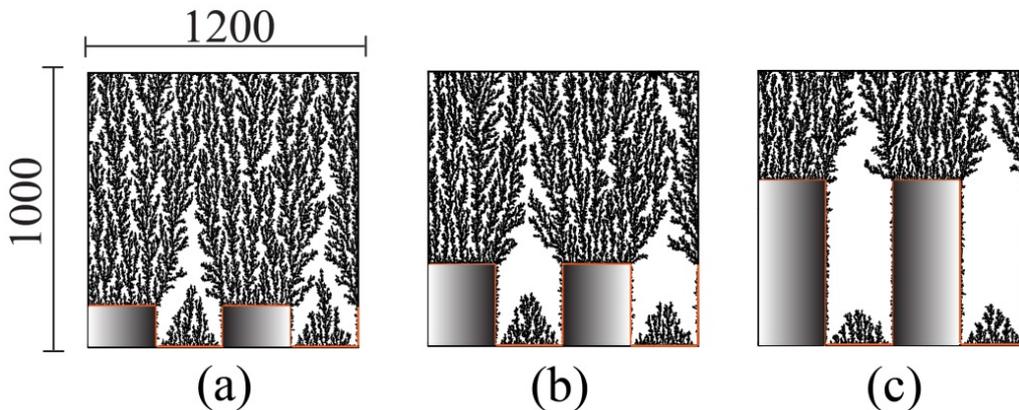


Figura 5.2.8. Sustratos para el modelo PARM de una deposición sobre suelo con cavidad rectangular, $S=1$ y $P_e=0.13$, $L_t=300$ y $H_t=150$, 300 y 600 (de izquierda a derecha respectivamente).

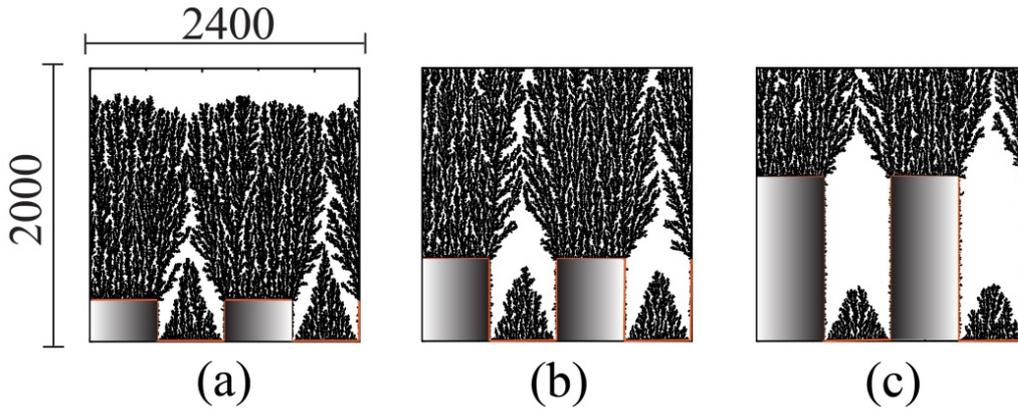


Figura 5.2.9. Sustratos para el modelo PARM de una deposición sobre suelo con cavidad rectangular, $S=1$ y $P_e=0.13$, $L_i=600$ y $H_i=300$, 600 y 1200 (de izquierda a derecha respectivamente).

Se puede observar que, aun manteniendo en las tres figuras 5.2.7 a 5.2.9 la misma *Relación de Aspecto* $A=0.5$, 1 y 2 , la morfología de los depósitos cambia. Por una parte, una mayor *Relación de Aspecto* provoca una disminución en la cantidad de partículas depositadas en el interior de la cavidad rectangular. Esto se debe a que el aumento en dicha relación provoca una mayor profundidad del relieve rectangular con lo cual las partículas tienen mayor dificultad en alcanzar la parte más baja del sustrato. Por otra parte, un aumento en el tamaño del sistema con la misma relación de aspecto (se pasa de una anchura L de 400 a 1200 y 2400 respectivamente) provoca la aparición de depósitos diferentes, ya que aunque los sistemas conservan la proporción en las figuras 5.2.7 a 5.2.9, al no variar el tamaño relativo de las partículas, los depósitos adquieren morfologías distintas. Así, los sistemas con L menores limitan más el movimiento de las partículas, aun cuando estos tengan condiciones periódicas de contorno. Se puede observar que para sistemas con L mayores, los depósitos son más compactos, teniendo las ramas de crecimiento una mayor densidad de partículas.

5.2.3. Altura media.

Como ocurre para los depósitos en suelo plano, los parámetros cuantitativos más importantes son los momentos de orden 1 y 2 (apartados 5.1.2. y 5.1.4.). Estos parámetros son estudiados en trabajos como los de (Barabási et al., 1995), (Rodríguez-Pérez et al., 2005), (Rodríguez-Pérez et al., 2007), (Albella, 2003), (Paiva et al., 2007) y (Tassopoulos et al., 1989). Comenzaremos por analizar el comportamiento de estos momentos, para un suelo con $L=400$ columnas y una cavidad cuadrada de valor

$H_i=L_i=200$.

La figura 5.10.2 muestran la \bar{h} del depósito para diferentes valores de Peclet y 10^6 partículas depositadas.

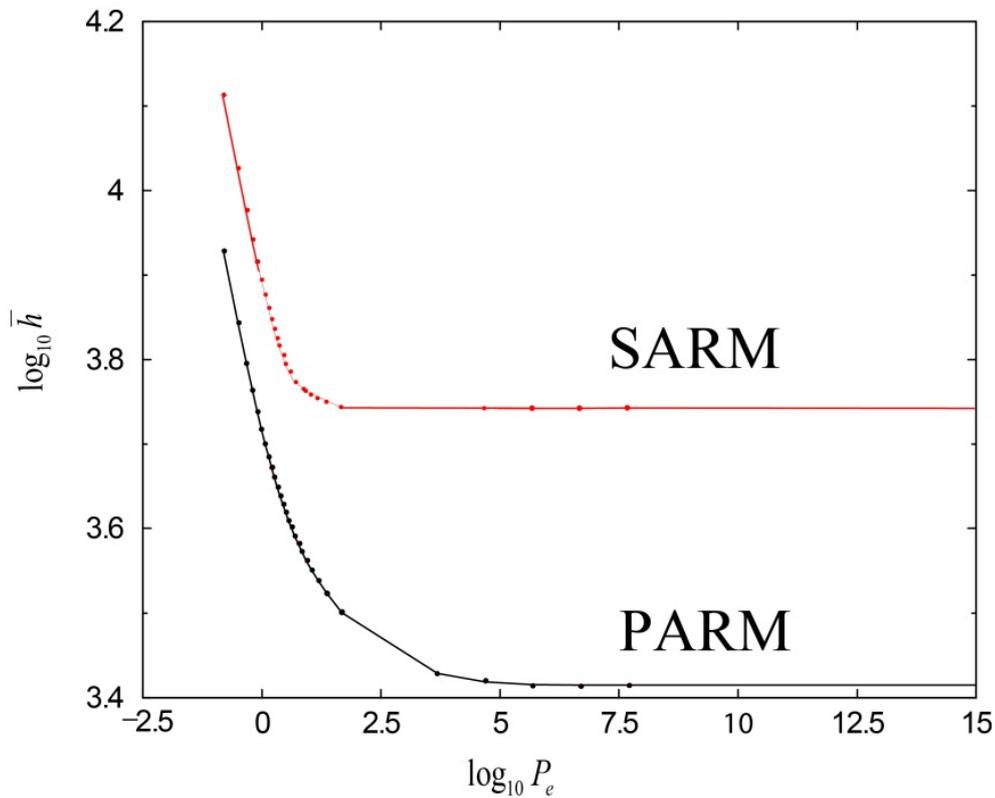


Figura 5.2.10. Altura media en función del número de Peclet, en escala doblemente logarítmica, para el modelo SARM y PARM para depósitos de 10^6 partículas con cavidad cuadrada de parámetros $H_i=L_i=200$.

Este mismo tipo de evolución se recoge en trabajos como los de (Tassopoulos et al., 1989). La forma de la figura 5.2.10 es cualitativamente la misma que la que se obtuvo en la figura 5.1.12. Cuantitativamente existen diferencias, ya que en la figura 5.1.12 el logaritmo de la altura media es menor para cada valor de Peclet. Esta diferencia se debe a que con la geometría de relieve cuadrado se está añadiendo un valor extra a la altura media de 10^2 , debido a la contribución que la geometría cuadrada tiene sobre el valor medio de la altura media.

Si se analiza el comportamiento de la altura media del depósito en el tiempo, para distintos números de Peclet y ambos modelos, se obtienen las gráficas de la figura 5.2.11.

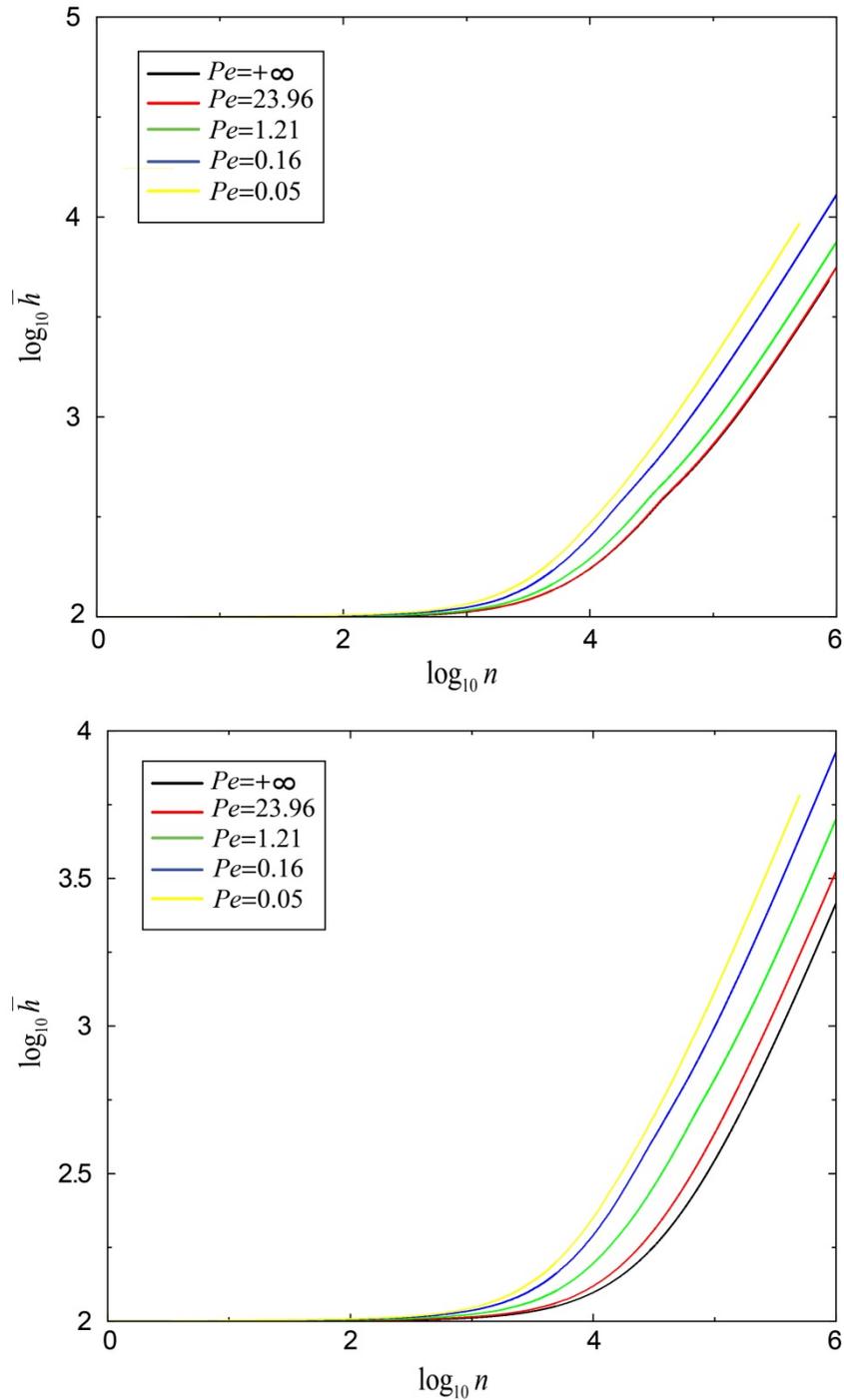


Figura 5.2.11. Altura media en función del número de partículas depositadas, en escala doblemente logarítmica, para el modelo SARM y PARM (arriba y abajo respectivamente) con cavidad cuadrada de parámetros $H_f=L_f=200$.

Se puede observar que el comportamiento de la \bar{h} aumenta rápidamente, evolucionando de forma lineal a partir de que se haya depositado del orden de 10^4 partículas. En este caso la altura inicial desde la que parte el sistema es de 10^2 debido a la contribución de la propia geometría inicial característica del suelo ($H_f=L_f=200$).

Si se compara la evolución de la altura media en el tiempo entre un sistema plano, y uno con geometría de cavidad cuadrada ($H_f=L_f=200$), se obtienen los siguientes resultados para diferentes números de Peclet:

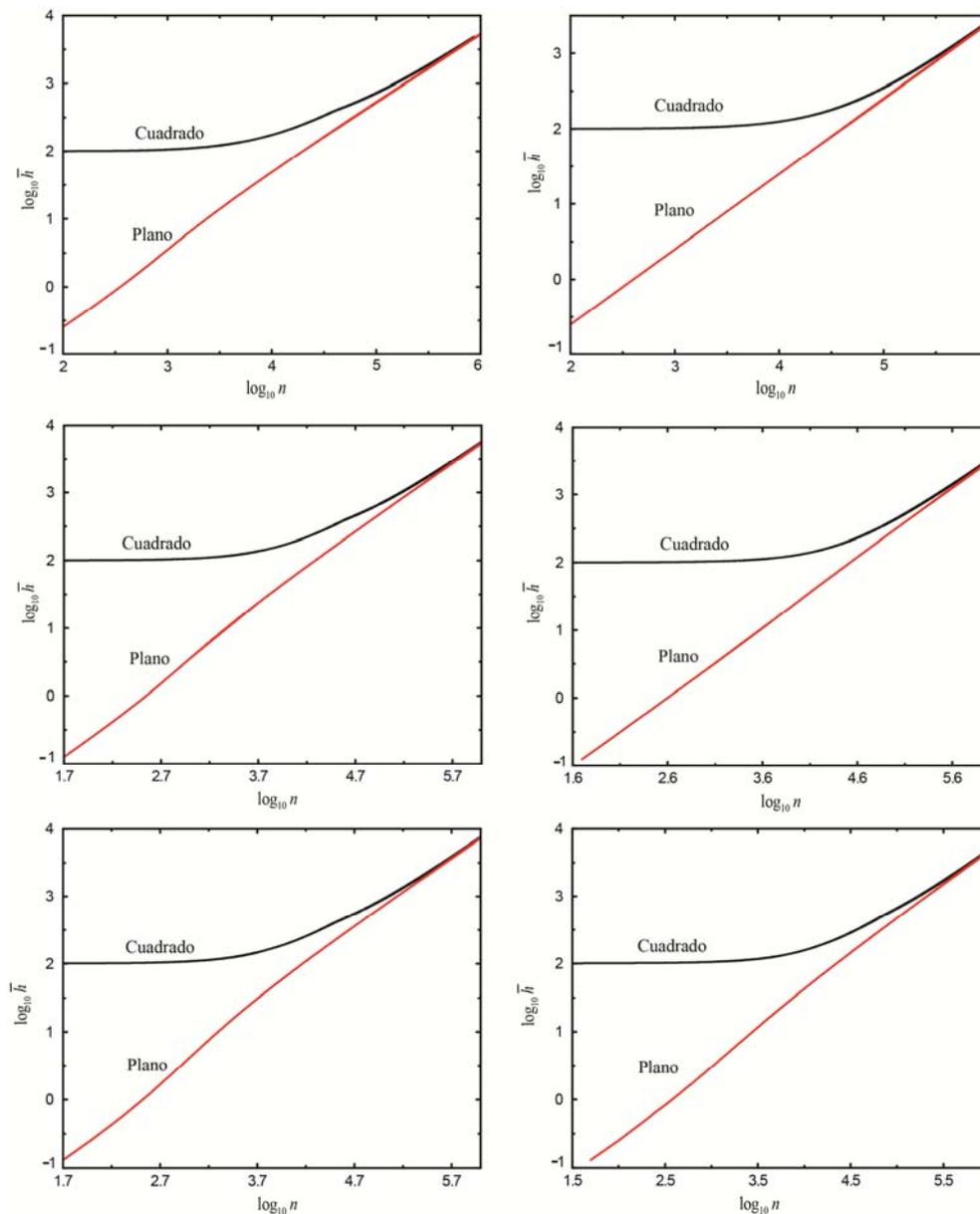


Figura 5.2.12. Gráficas comparativas en escalas doblemente logarítmicas de la evolución de la altura media en el tiempo para los modelos SARM y PARM, (columna izquierda y derecha respectivamente) con $P_e = +\infty$, 23.96 y 1.22 (de arriba hacia abajo) y cavidad plana (rojo) y cuadrada de parámetros $H_f=L_f=200$ (negro).

Las gráficas de la figura 5.2.12 muestran que las discrepancias entre los diferentes comportamientos son mayores en los momentos iniciales, cuando la altura media del suelo plano tiene un valor 0 mientras que la del sistema con cavidad cuadrada

de parámetros $H_t=L_t=200$ toma un valor de 2 en escala logarítmica.

En todos los casos a medida que se depositan partículas las diferencias entre ambos sistemas se van reduciendo, llegando un momento en el cual ambos comportamientos tienen al mismo valor.

La figura 5.2.12 presenta tres regiones de evolución temporal para cualquier número de Peclet y morfología inicial del suelo (plano y con cavidad cuadrada). La primera y la última de comportamiento lineal y la intermedia de un comportamiento potencial. La diferencia entre las gráficas de la figura 5.2.12 asociadas a suelo plano o con cavidad cuadrada se encuentra en la distinta pendiente de crecimiento inicial. Por otra parte, la evolución de la altura en los instantes finales es la misma tanto para superficie plana como para relieve cuadrado sea cual sea el número de Peclet. Esto se debe a que cuando el sistema ha alcanzado la saturación, se pierde la “*memoria inicial*” del suelo, ya que la aparición de correlaciones entre partículas tiende a suavizar la geometría inicial del suelo.

Otro de los parámetros que afecta directamente a la evolución de la altura media de un depósito es la **Razón de Aspecto (*A*)** de la superficie del sustrato donde se lleva a cabo la deposición. Si se representa la altura media de los depósitos para el modelo SARM y un Peclet fijo, se obtiene las gráficas de la figura 5.2.13.

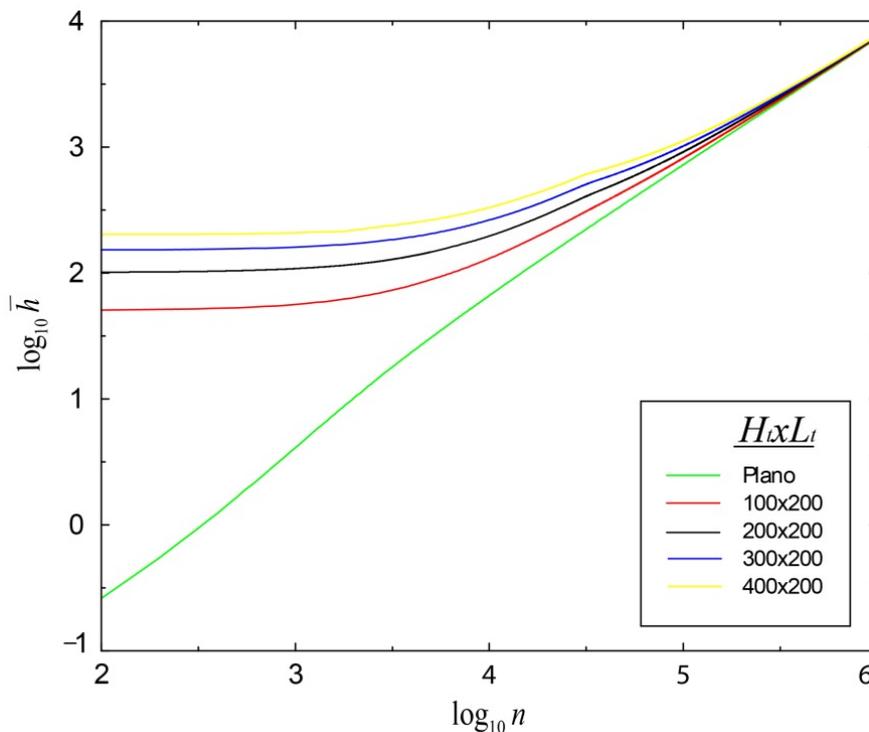


Figura 5.2.13. Gráfica comparativa en escala doblemente logarítmica de la evolución de la altura media en el tiempo para distintas **Razón de Aspecto (*A*)** para el modelo SARM y número de Peclet =1.22.

En la figura 5.2.13 se observa que las desigualdades más acuciadas se encuentran en los instantes iniciales, momentos en los que la propia geometría inicial del suelo marca la diferencia entre unos sistemas y otros. Por otra parte la deposición de un gran número de partículas borra los efectos iniciales de la geometría del suelo, perdiéndose la “*memoria inicial*” del sustrato.

5.2.4. Porosidad.

Como ya se indicó anteriormente, la porosidad se define mediante la ecuación (3.8) (Tassopoulos et al., 1989). Si representamos ésta para un sistema con geometría cuadrada, para depósitos de 10^6 partículas y con cavidad cuadrada de parámetros $H_r=L_r=200$, obtenemos la figura 5.2.14.

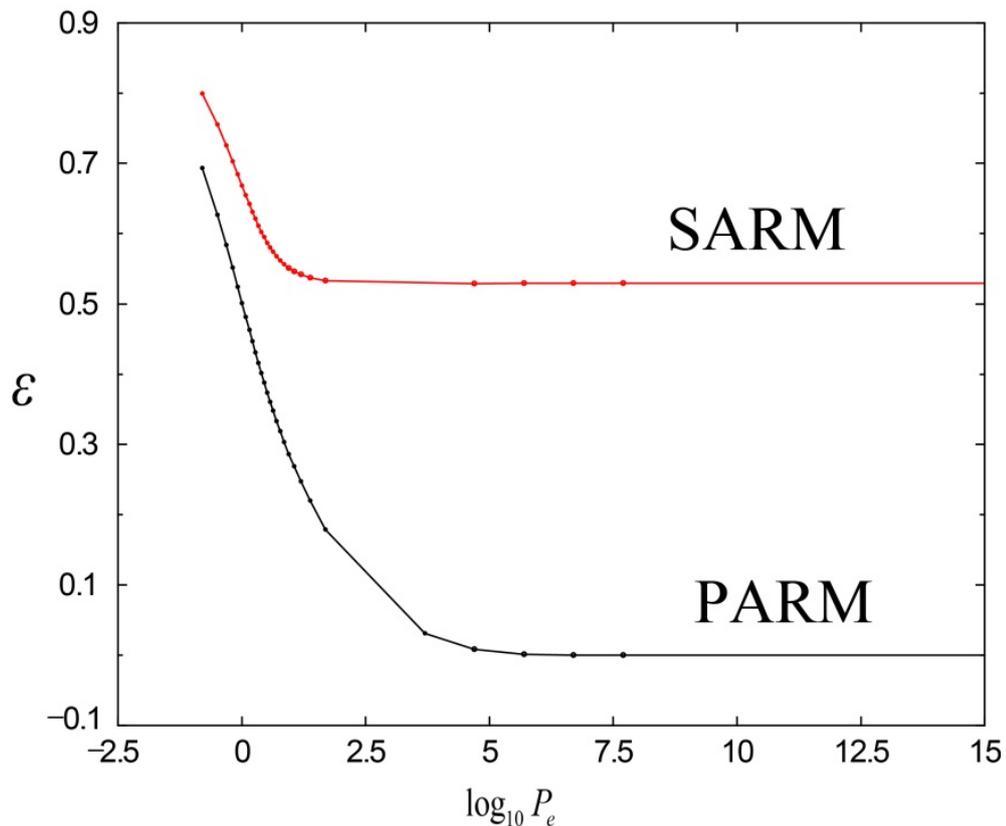


Figura 5.2.14. Porosidad (ϵ) en función del número de Peclet, en escala doblemente logarítmica, para el modelo SARM y PARM.

El comportamiento de la porosidad es cualitativamente el mismo que el que se obtiene en la figura 5.1.17 para una superficie plana. Esto implica que cuando el sistema alcanza la saturación, pierde la “*memoria inicial*” de la geometría de la que se parte en

el sustrato, lo cual conduce a que la evolución de la porosidad es la misma que si se partiese de un suelo plano.

5.2.5. Rugosidad.

Este parámetro es el que más relevancia práctica tiene. El entendimiento de la evolución temporal de la geometría de la interfase y en particular de la conservación de la morfología inicial impuesta (geometría con cavidad cuadrada), es de gran importancia para sistemas tales como la creación real de metalizaciones en circuitos integrados, procesos de filtración, deposiciones químicas y físicas de vapor, procesos de sedimentación, procesos de recubrimientos de defectos en sistemas ópticos, creación de láminas antirreflectantes en redes de difracción, etcétera (Albella, 2003).

Como se ha analizado anteriormente, en un sistema plano la rugosidad evoluciona en función del número de Peclet cuando el sistema alcanza la saturación como que se muestra en la figura 5.1.20. Si se parte de un suelo con cavidad cuadrada de parámetros $H_i=L_i=200$ y depositamos 10^6 partículas, obtenemos la figura 5.2.15.

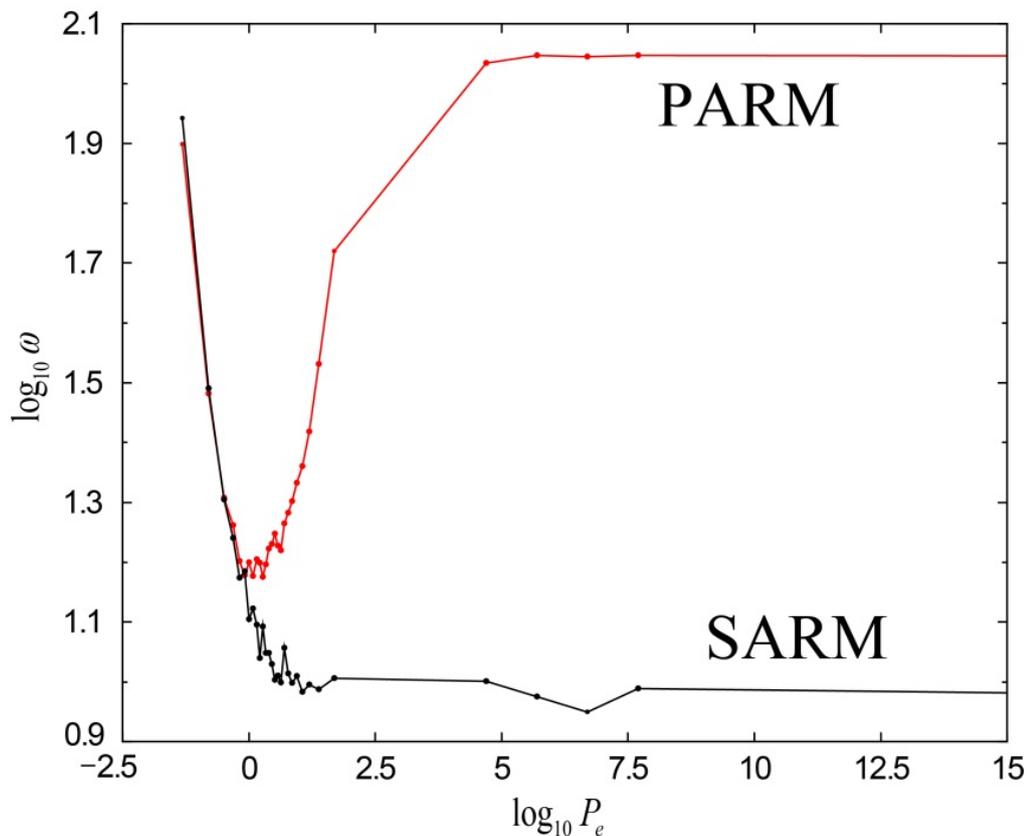
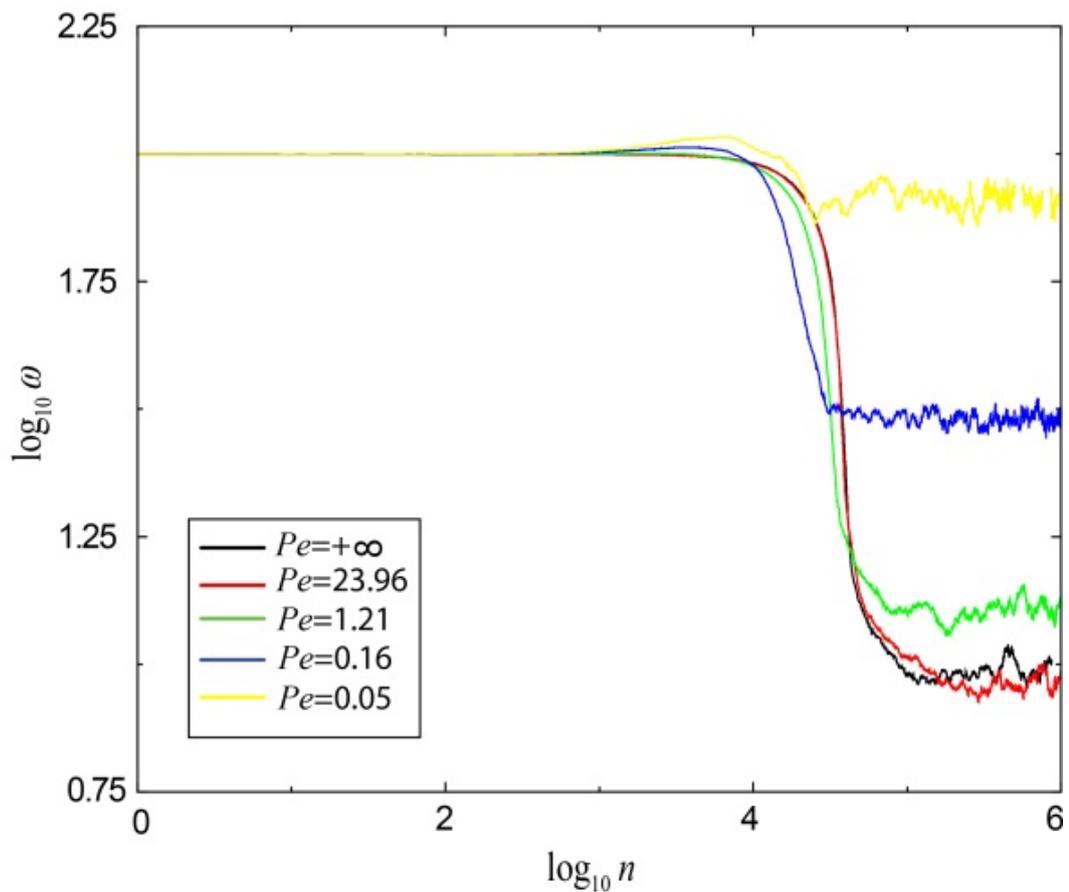


Figura 5.2.15. Rugosidad en función del número de Peclet, en escala doblemente logarítmica, para los modelos SARM y PARM y cavidad cuadrada de parámetros $H_i=L_i=200$.

Si se comparan las figuras 5.2.15 y 5.1.20 se observa que son cualitativa y cuantitativamente idénticas. Se debe a que la obtención de la rugosidad para cada número de Peclet ha sido tomada después de depositar 10^6 partículas, número tal que los depósitos han evolucionado suficientemente como para perder la “*memoria inicial*” impuesta por el suelo. Por tanto se puede afirmar que con depósitos formados por gran número de partículas y llegados al estado de saturación, no se conserva la geometría inicial del sustrato.

En general, el conocimiento del comportamiento de la rugosidad en el tiempo para geometrías con cavidad rectangular es, como veremos en el capítulo 6, el que más aplicaciones prácticas tiene. La figura 5.2.16 muestra, para ambos modelos y distintos números de Peclet, la evolución de la rugosidad de la interfase en el tiempo.



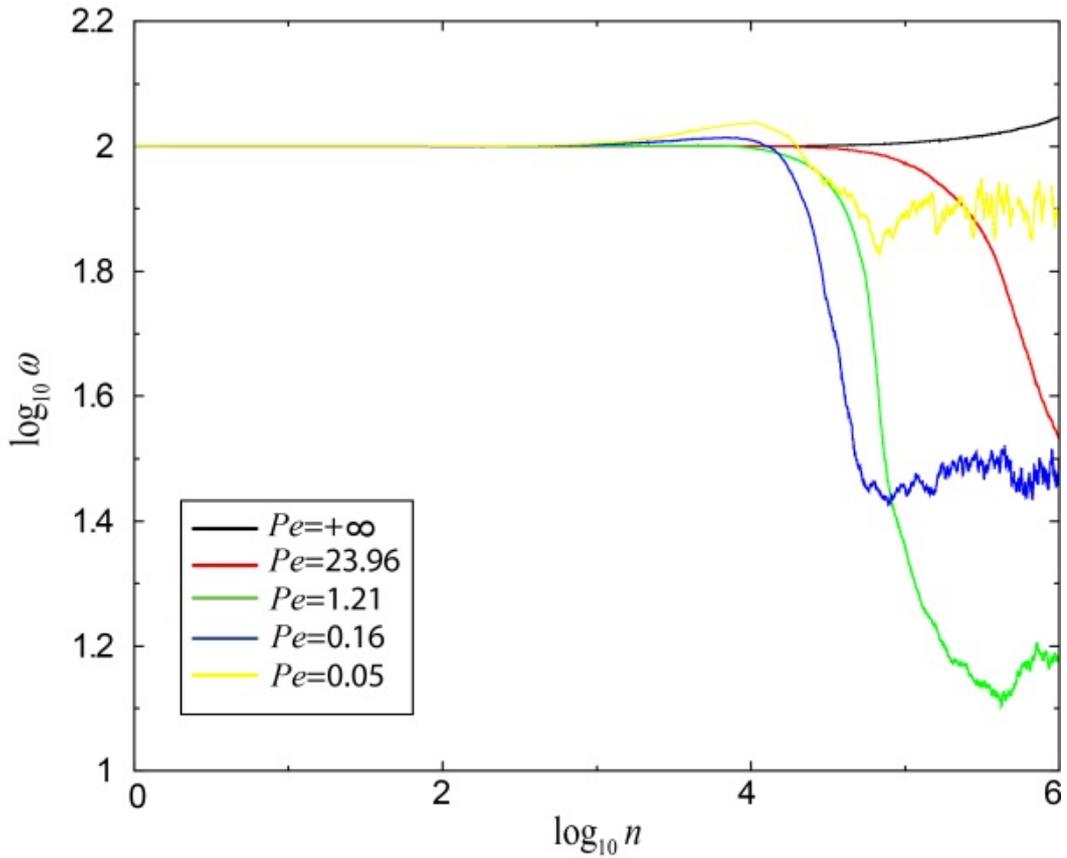


Figura 5.2.16. Rugosidad en función del tiempo, en escala doblemente logarítmica, para los modelo SARM y PARM (página anterior y actual respectivamente), diferentes números de Peclet y cavidad cuadrada de parámetros $H_r=L_r=200$.

Al igual que ocurría con la altura media la forma cualitativa de las gráficas de la figura 5.2.16 difiere de las que se obtienen sobre superficie plana (figuras 5.1.24 y 5.1.25). Solo coinciden ambas geometrías a partir de que el sistema alcance la saturación. Es por tanto primordial poder comparar gráficamente la rugosidad para ambos modelos y diferentes números de Peclet para los casos de sustrato plano y con relieve cuadrado. Esto permitirá conocer en qué momento la geometría inicial impuesta (cavidad cuadrada de parámetros $H_r=L_r=200$) deja definitivamente de influir sobre la interfase de crecimiento.

Representando los resultados obtenidos para ambos modelos y diferentes números de Peclet, se obtiene la figura 5.2.17.

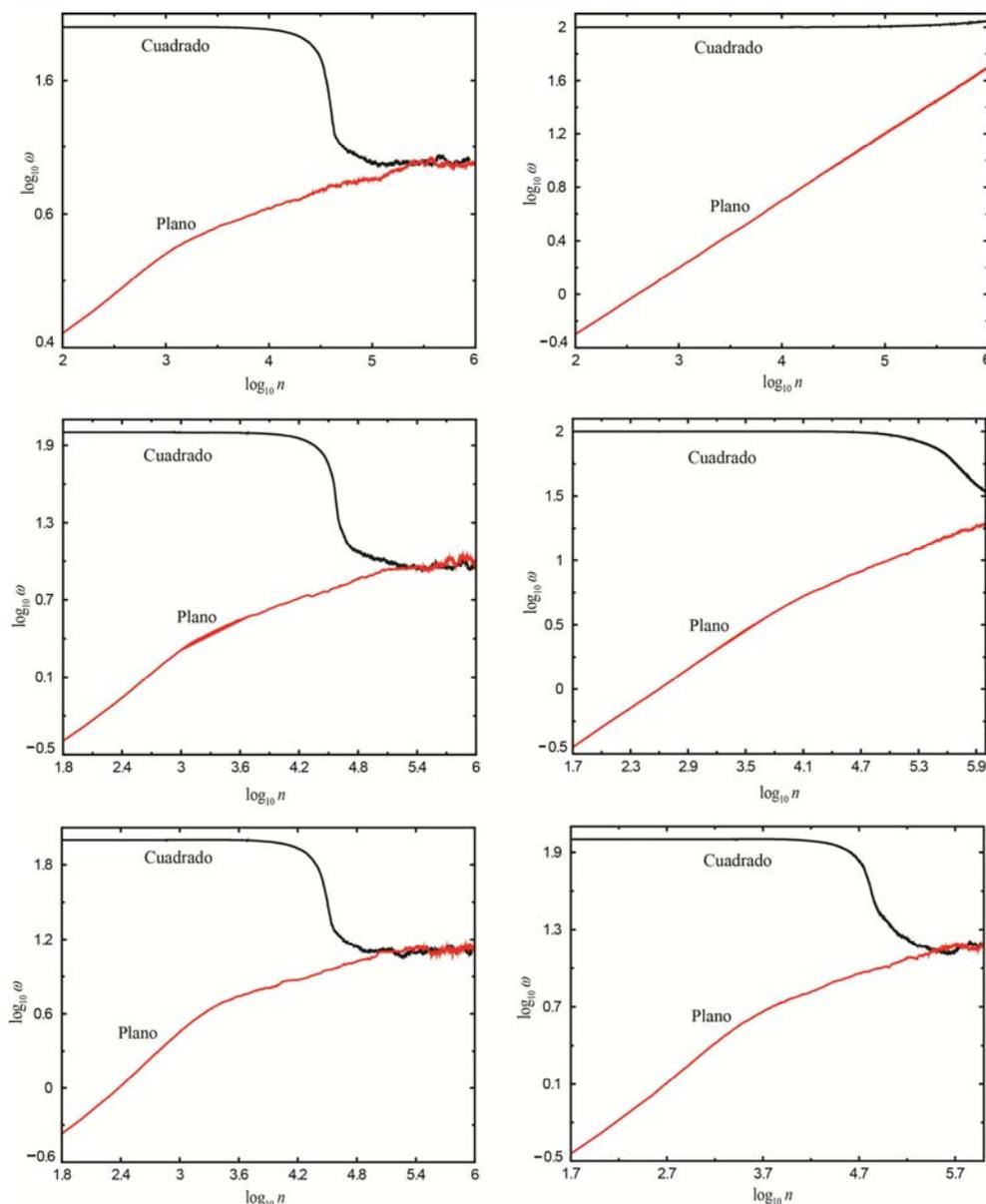


Figura 5.2.17. Gráficas comparativas, en escala doblemente logarítmica, de la evolución de la rugosidad en el tiempo para los modelos SARM y PARM, (columna izquierda y derecha respectivamente) con $P_e = +\infty, 23.96$ y 1.22 (de arriba hacia abajo) y cavidad plana (rojo) y cuadrada de parámetros $H_i=L_i=200$ (negro).

La figura 5.2.17 muestra que el comportamiento de la rugosidad varía sustancialmente de un sistema con geometría inicial plana a uno con cavidad cuadrada. Esta variación se debe a que en los primeros instantes la rugosidad inicial del sistema es la impuesta por la propia geometría del suelo. Así, en un sustrato plano la rugosidad es nula mientras que no lo es en uno con cavidad cuadrada. En particular la rugosidad inicial para un sistema de anchura $L=400$ y con una cavidad cuadrada de parámetros $H_i=L_i=200$ toma un valor de 10^2 en escala logarítmica. Este valor inicial de la rugosidad se mantiene en el tiempo hasta que se han depositado unas 10^4 partículas, lo que

equivale a 25 capas aproximadamente (dependiendo del número de Peclet). En ese momento el sistema empieza a perder la “*memoria inicial*” del sustrato. El instante en el que dicha pérdida de memoria se hace patente depende de la dinámica de las partículas y del modelo considerado.

Para el modelo SARM la morfología final de la interfase se aleja mucho más de la estructura inicial del suelo tendiendo a un valor de la rugosidad de 10 para el caso de Deposición Balística. Por otra parte, el modelo SARM conserva mejor en el tiempo la geometría inicial del suelo cuanto más difusivo es el movimiento de las partículas.

De distinta manera para el modelo PARM la evolución es más compleja. Mientras que para el caso más difusivo de este modelo el comportamiento es prácticamente igual que el del modelo anterior, a medida que la dinámica de las partículas se acerca al caso Random Deposition la rugosidad disminuye para posteriormente aumentar y llegar al caso extremo en el cual, no existiendo correlaciones entre puntos, la rugosidad aumenta indefinidamente como ya se vio en el caso de geometría plana.

Otro de los factores que influyen en la evolución de la rugosidad de un sistema con relieve cuadrado es la **Razón de Aspecto**(A) de dicha cavidad. Así si se representa la evolución temporal de la rugosidad para el modelo SARM y un número de Peclet fijo con distintos valores de A se obtiene la figura 5.2.18.

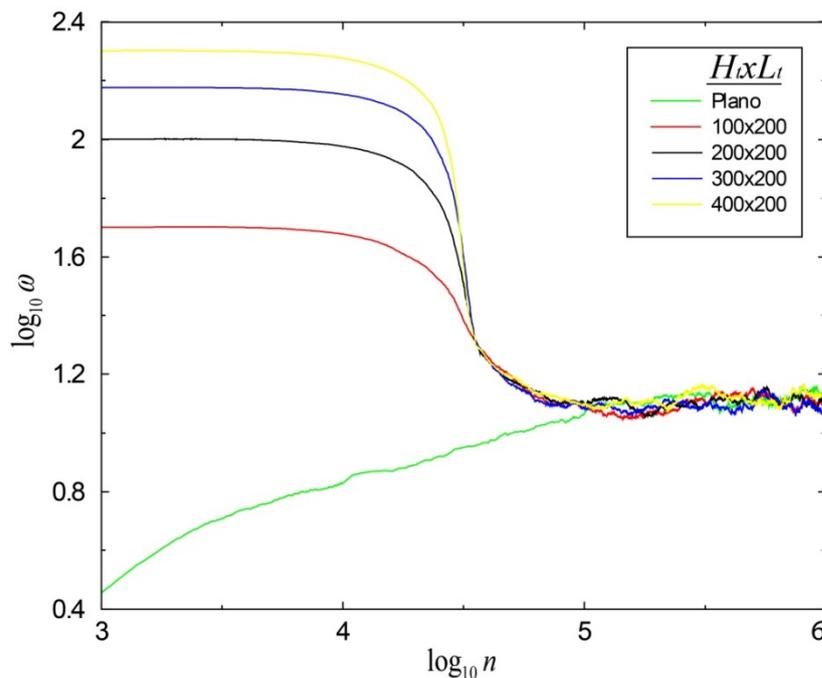


Figura 5.2.18. Gráfica comparativa de la evolución de la rugosidad en el tiempo para el modelo SARM y número de Peclet=1.22 con distintas razones de aspecto (A).

En la figura 5.2.18 se puede observar que el sistema solo mantiene la memoria inicial del depósito para los instantes iniciales, perdiéndola completamente en un instante de tiempo que dependerá de la geometría inicial del sustrato.

5.3. Bibliografía.

1. J. M. Albella. “Láminas delgadas y recubrimientos: Preparación, propiedades y aplicaciones”. 1st Ed. (José M. Albella, Madrid, España, 2003).
2. A. L. Barabási and H. E. Stanley, “Fractal Concepts in Surface Growth”, 1st Ed. (Cambridge University Press, Cambridge, England, 1995).
3. Lj. Budinski-Petkovic, U. Kozmidis-Luburié y A.Mihailovic. “Random sequential adsorption with diffusional relaxation on a square lattice”. *Phys. Rev. A* **293**, pp. 339-344 (2001).
4. S. V. Buldyrev, A.-L. Barabási, F. Casserta, S. Havlin, H. E. Stanley y T. Vicsek. “Anomalous interface roughening in porous media: Experiment and model”. *Phys. Rev. A* **45**, pp. 8313-8316 (1992).
5. T. S. Cale, G. B. Raupp y T. H. Gandy. “Free molecular transport and deposition in long rectangular trenches”. *J. Appl. Phys.*, vol 68 **7**, pp. 3645-3652 (1990).
6. M. Castro. “Mecánica Estadística y Aplicaciones de Modelos de Proceso de Crecimiento”. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid (2001).
7. M. Castro y R. Cuerno. “Anomalous scaling in a nonlocal growth model in the Kardar-Parisi-Zhang universality class”. *Phys. Rev. E* **57**, pp. 2491-2494 (1998).
8. M. J. Cooke y G. Harris. “Monte Carlo simulation of thin-film deposition in a rectangular groove”. *J. Vac. Sci. Technol. A* **7**, pp. 3217-3221 (1989).
9. J. T. Drotar, Y.-P. Zhao, T.-M. Lu y G.-C. Wang. “Surface roughening in shadowing growth and etching in 2+1 dimensions”. *Phys. Rev. B* **62**, pp. 2118-2125 (2000).
10. R. M. D’Souza. “Anomalies in simulations of Nearest Neighbor Ballistic Deposition”. *J. Modern Phys. C* **8**, pp. 941-951 (1997).

11. R. Failla, P. Grigolini, M. Ignaccolo y A. Schwettmann. "The random growth of interfaces as a subordinated process". *Phys. Rev. E* **70**, pp. 010101(1-4) (2004).
12. F. Family. "Fractal dimension and grand Universality of critical phenomena". *J. Stat. Phys.* **36**, 881, (1984).
13. A. González-González, J. L. Sacedón, C. Polop, E. Rodríguez-Cañas, J. A. Aznárez, and E. Vasco. "Surface slope distribution with mathematical molding on Au (111) thin film growth". *J. Vac. Sci. Technol. A* **27**, 1012 (2009).
14. W. Huang y D. B. Hibbert. "Fast fractal growth with diffusion, convection and migration by computer simulation: Effects of voltage on probability, morphology and fractal dimension of electrochemical growth in a rectangular cell". *Phys. Rev. A* **233**, pp. 888-896 (1996).
15. W. Huang y D. B. Hibbert. "Computer modeling of electrochemical growth with convection and migration in a rectangular cell". *Phys. Rev. E* **53**, pp. 727-730 (1996).
16. P. Jensen, A. Barabási, H. Larralde, S. Havlin y H. E. Stanley. "Model incorporating deposition, diffusion, and aggregation in submonolayer nanostructures". *Phys. Rev. E* **50**, pp. 618-621 (1994).
17. R. Kapral, S. G. Whittington y R. C. Desai. "Aggregation at a surface: crossover behavior in a biased diffusion model". *J. Phys. A: Math. Gen* **19**, pp. 1727-1734 (1986).
18. M. Kardar, G. Parisi y Yi-Ch. Zhang. "Dynamic Scaling of Growing Interfaces". *Phys. Rev. Lett.* **56**, pp. 889-892 (1986).
19. S. R. Kennedy y M. J. Brett. "Porous broadband antireflection coating by glancing angle deposition". *Applied Optics* **42**, No. **22**, pp. 4573-4579 (2003).
20. A. Kolakowska, M. A. Novotny y P. S. Verma. "Roughening of the (1+1) interfaces in two-component surface growth with an admixture of random deposition". *Cond-mat/0403341 v2*, 9 Jul. (2004).
21. L. Lopez-Tomas, J. Mach, P. P. Trigueros, F. Mas, J. Claret y F. Sagues. "Quasi-Twodimensional Electrodeposition: a Summarized Review on

- Morphology on Growth Mechanisms”. *Chaos, Solitons and Fractals* **6**, pp. 287-294 (1995).
22. R. K. Mali, T. Bifano y D. Koester. “A design-based approach to planarization in multilayer surface micromachining”. *J. Micromech. Microeng.* **9**, pp. 294-299 (1999).
23. B. Mandelbrot. “The Fractal Geometry of Nature”. (Freeman, San Francisco, 1982).
24. M. Matsushita, M. Sano, Y. Hayakawa, H. Honjo y Y. Sawada. “Fractal Structures of Zinc Metal Leaves Grown by Electrodeposition”. *Phys. Rev. Lett.* **53**, 286 (1984).
25. J. Maunuksela, M. Myllys, O. P. Kähkönen, J. Timonen, N. Provatas, M. J. Alava and T. Ala-Nissila. “Kinetic roughening in slow combustion of paper”. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1515 (1997).
26. P. Meakin. “Diffusion-controlled deposition on fibers and surfaces”. *Phys. Rev. A* **27**, pp. 2616-2623 (1983).
27. P. Meakin, P. Ramanlal, L. M. Sander y R. C. Ball. “Ballistic deposition on surfaces”. *Phys. Rev. A*, **34**, pp. 5091-5103 (1986).
28. P. L. O’Sullivan, F. H. Baumann y G. H. Gilmer. “Simulation of physical vapor deposition into trenches and vias: Validation and comparison with experiment”. *Journal of Applied Physics* **88**, pp. 4061-4068 (2000).
29. T. Paiva y F. D. A. Aarão. “Height and roughness distributions in thin films with Kardar-Parisi-Zhang scaling”. *Surface Science* **601**, pp. 419-424 (2007).
30. A. Podgórski y R. Przekop. “Shadowing effect in fibrous filters. I-Gas flow field around two fibers”. *Abstracts of the European Aerosol Conference-04*, pp. 631-632 (2004).
31. P. Politi y Y. Saito. “Random Deposition Model with a Constant Capture Length”. *Cond-mat/0409048v2*, 16 Dec. (2004).

32. M. Prähöfer and H. Spohn. “Universal Distributions for Growth Processes in 1+1 Dimensions and Random Matrices”. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4882 (2000).
33. V. Privman. “Dynamics of nonequilibrium deposition”. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 165, pp. 231-240 (2000).
34. R. Przekop, A. Moskal, L. Gradon y A. Podgórski. “Lattice Boltzmann approach for description of deposited particulate matter in fibrous filters-three-dimensional case”. *Abstracts of the European Aerosol Conference-03*, pp. 515-516 (2003).
35. R. Przekop and A. Podgórski, in *European Aerosol Conference 2004: Abstracts of the European Aerosol Conference 2004, Budapest, Hungary, 6 September-10 September 2004*, pp. S633-S634.
36. S. T. Rodgers y K. F. Jensen. “Multiscale modeling of chemical vapor deposition”. *J. Appl. Phys.* **83**, pp. 524-530 (1998).
37. D. Rodríguez-Pérez, J. L. Castillo y J. C. Antoranz. “Characterization of Monte Carlo Generated Particle Deposits”. *Abstracts of the European Aerosol Conference-03*, pp. 509-510 (2003).
38. D. Rodríguez-Pérez, J. L. Castillo y J. C. Antoranz. “Relationship between particle deposit characteristics and the mechanism of particle arrival”. *Phys. Rev. E*, **72**, 021403 (2005).
39. D. Rodríguez-Pérez, J. L. Castillo, and J. C. Antoranz. “Density scaling laws for the structure of granular deposits”. *Phys. Rev. E* **76**, 011407 (2007).
40. Saab y R. Sultan. “Density, fractal angle, and fractal dimension in linear Zn electrodeposition morphology”. *J. Non-Equilib. Thermodyn.*, vol. 30, pp. 321-336 (2005).
41. F. Sagués y J. M. Costa. “A Microcomputer Simulation of Fractal Electrodeposition”. *J. Chem. Education* **66**, pp. 502-507 (1989).
42. H. Shitamoto, O. Okutani y T. Nagatani. “Deposit profiles in twodimensional electrochemical deposition”. *Journal of Physics D* **31**, pp. 1155-1162 (1998).

43. K. A. Takeuchi and M. Sano. “Universal Fluctuations of Growing Interfaces: Evidence in Turbulent Liquid Crystal”. *Phys. Rev. Lett.* **104**, 230601 (2010).
44. K. A. Takeuchi, M. Sano, T. Sasamoto and H. Spohn. “Growing interfaces uncover universal fluctuations behind scale invariance”. *Sci. Rep.* **1**, 34 (2011).
45. V. V. Tarabara, F. Pierrisnard, C. Parron, J. Bottero y M. R. Wiesner. “Morphology of Deposits Formed from Chemically Heterogeneous Suspensions: Application to Membrane Filtration”. *Journal of Colloid and Interface Science* **256**, pp. 367-377 (2002).
46. M. Tassopoulos, J. A. O’Brien y D. E. Rosner. “Simulation of Microstructure/Mechanism Relationships in Particle Deposition”. *AIChE Journal* **35**, pp.967-980 (1989).
47. P. A. Tipler y G. Mosca. “Física para la Ciencia y Tecnología : Electricidad y Magnetismo”. 6ª Ed. (Reverte, Barcelona, España, 2010).
48. E. Vasco, C. Polop, and J. L. Sacedón, “Preventing kinetic roughening in physical vapor-phase deposited films”. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 016102 (2008).
49. J. Wakita, H. Itoh and T. Matsushita. “Self-Affinity for the Growing Interface of Bacterial Colonies”. *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 67 (1997).
50. P. J. Yunker, M. A. Lohr. “Effects of Particle Shape on Growth Dynamics at Edges of Evaporating Drops of Colloidal Suspensions”. T. Still, A. Borodin, D. J. Durian and A. G. Yodh, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 035501 (2013).
51. A. Yuuki, Y. Matsui y K. Tachibana. “A Study on Radical Fluxes in Silane Plasma CVD from Trench Coverage Analysis”. *Japanese Journal of Applied Physics* **28**, pp. 212-218 (1989).

CAPÍTULO 6. APLICACIONES ÓPTICAS

CAPÍTULO 6. APLICACIONES ÓPTICAS

Los procesos de deposición de partículas son hoy en día cruciales para multitud de sectores tecnológicos, como los que se recogen en la tabla 6.I a modo de ejemplo.

SECTORES	APLICACIONES
AUTOMOCIÓN	<ul style="list-style-type: none"> Recubrimientos de piezas de automóvil externas e internas (espejos retrovisores, lunas tintadas, recubrimientos tribológicos, etc.).
MECÁNICO	<ul style="list-style-type: none"> Recubrimientos duros en herramientas de corte (brocas, fresas y discos de corte). Recubrimientos tribológicos de bombas, compresores y maquinaria diversa.
SANEAMIENTO Y ÚTILES DOMÉSTICOS	<ul style="list-style-type: none"> Metalización de tuberías, pomos, puertas, sanitarios, etc.
CONSTRUCCIÓN	<ul style="list-style-type: none"> Recubrimientos ópticos, térmicos y mecánicos de vidrio, metales, etc.
MICROELECTRÓNICA, FOTÓNICA Y ÓPTICA	<ul style="list-style-type: none"> Capas activas, pasivas y de protección de componentes. Recubrimientos antirreflectantes, anti-humedad de lentes, visores, espejos, ventanas, etc. Capas activas y funcionales en discos ópticos.
DISPOSITIVOS MAGNÉTICOS	<ul style="list-style-type: none"> Capas magnéticas de discos duros, etiquetas magnéticas, etc.
JUGUETERÍA Y BISUTERÍA	<ul style="list-style-type: none"> Recubrimientos protectores y decorativos.
ALIMENTACIÓN	<ul style="list-style-type: none"> Recubrimientos para empaquetado de alimentos (protección contra la luz, humedad, temperatura, etc.).
OTROS	<ul style="list-style-type: none"> Sensores, componentes biomédicos, cerámicos, etc.

Tabla 6.I. Diversos sectores tecnológicos que hacen uso de los procesos de deposición de partículas (© 2003, J. M. Albella, pp. 28).

En la mayoría de Sectores la deposición de partículas en capa delgada es la más empleada. Se considera como capa delgada de un material aquella cuyo espesor es tal que, en las propiedades de dicho material, los fenómenos de superficie predominan sobre los de volumen (Albella, 2003). Este límite está determinado por la propiedad considerada (conductividad, transparencia óptica, dureza, etc.) e incluso, para una propiedad dada, puede depender también de la temperatura (Albella, 2003). Por tanto, en algunas aplicaciones el espesor límite puede ser del orden de las decenas y centenas de nanómetros, mientras que en otras puede estar por encima de la micra.

Como se indica en el libro de J. M. Albella (Albella, 2003), el objetivo fundamental de las capas delgadas es la modificación de las propiedades de la superficie de un material, con el fin de obtener una mejora de las propiedades del conjunto capa-sustrato, o en otros casos, realizar una función específica (recubrimientos funcionales). Así, en general, las aplicaciones más importantes de las capas delgadas, junto con las propiedades y materiales empleados, se recogen en la tabla 6.II.

APLICACIONES	PROPIEDADES	MATERIALES
MECÁNICAS	<ul style="list-style-type: none"> • Resistencia al desgaste. • Reducción de fricción. 	<ul style="list-style-type: none"> • C(diamante), BN, SiC, TiN, WC, Al₂O₃, SiO₂, etc. • C(grafito), MoS₂, Ag, Pt, etc.
QUÍMICAS	<ul style="list-style-type: none"> • Reducción de la corrosión. • Pasivación, membranas, etc. 	<ul style="list-style-type: none"> • Al₂O₃, SiO₂, Si₃N₄, Cr₂O₃, etc. • SiO₂, Si₃N₄, TiO₂, etc.
ELÉCTRICAS Y MAGNÉTICAS	<ul style="list-style-type: none"> • Capas conductoras y superconductoras. • Capas semiconductoras. • Capas aislantes. • Capas ferroeléctricas. • Capas magnéticas. 	<ul style="list-style-type: none"> • Si(poli), Al, Cu, In₂O₃, TiSi₂, YBaCuO, etc. • Si, GaAS, etc. • SiO₂, Si₃N₄, SiO_xN_y, Ta₂O₅, etc. • Fe, Fe/Co, Fe₂O₃, etc.
ÓPTICAS Y OPTOELECTRÓNICAS	<ul style="list-style-type: none"> • Capas selectivas. • Guías de ondas de luz. • Detectores y emisores. • Dispositivos electro-ópticos. 	<ul style="list-style-type: none"> • CdS, BaF₂/ZnS, etc. • SiO₂, Si₃N₄, TiO₂, etc. • GaAs, InGaAs, InSb, HgCdTe, etc. • LiNbO₃, BaTiO₃, KTiO-PO₄, etc.
OTRAS	<ul style="list-style-type: none"> • Sensores. • Capas decorativas. • Protección térmica. 	<ul style="list-style-type: none"> • SiO₂, SnO₂, ZrO₂, etc. • Al, Cr, TiN, Au, etc. • ZrO₂, MgO, MgAl₂O₄, Ca₂Si₄, etc.

Tabla 6.II. Aplicaciones de los recubrimientos de capa delgada (© 2003, J. M. Albella, pp. 29).

En la práctica el conjunto *Recubrimiento/Sustrato* debe cumplir una serie de requisitos que variarán dependiendo de las especificaciones de funcionalidad para las cuales está destinado. La elección del material y de sus propiedades físico-químicas son muy diversas dependiendo de la aplicación para la que esté propuesto dicho recubrimiento. A modo de ejemplo la tabla 6.III recoge las más características.

APLICACIÓN	REQUERIMIENTO
Superficies reflectantes, p.e. para espejos láseres.	Baja rugosidad.
Barreras térmicas para las hélices de turbinas.	Estabilidad química a temperaturas altas. Baja conductividad térmica.
Recubrimientos de válvulas y otros componentes en plantas de gasificación de carbón.	Resistencia a la corrosión. Estabilidad química a temperaturas altas. Resistencia mecánica.
Capas duras para herramientas de corte (aumento del tiempo de vida y eliminación de fluidos de refrigeración).	Estabilidad química a temperaturas altas. Resistencia mecánica. Dureza. Resistencia al desgaste.
“Pared Primera” en vasijas de reactores nucleares.	Estabilidad química a temperaturas altas.
Materiales superconductores en capa delgada.	Estructura cristalográfica. Composición química.
Modificación de membranas para separación de gases.	Tamaño de poro nanométrico. Estabilidad química a temperaturas altas. Resistencia mecánica.
Reactores catalíticos.	Tamaño de poro nanométrico. Superficie específica alta. Actividad química.
Dispositivos fotovoltaicos en capa delgada.	Crecimientos epitaxial. Propiedades semiconductoras.
Recubrimientos transparentes y foto-térmicos para paneles de vidrio arquitectónico.	Espesor nanométrico. Absorción y reflexión óptica.
Implantes biomédicos, órganos artificiales, válvulas cardíacas, etc.	Bio-compatibilidad. Resistencia a la corrosión y desgaste.
Conservación de materiales del patrimonio artístico.	Estabilidad química. Resistencia a la erosión.
Dispositivos electrónicos submicrónicos.	Espesor nanométrico.

Tabla 6.III. Requerimientos necesarios según la aplicación de los recubrimientos de capa delgada (© 2003, J. M. Albella, pp. 30).

Por tanto, el sistema *recubrimiento-sustrato* debe de ser estudiado cuidadosamente consiguiendo las propiedades específicas necesarias para cada una de las regiones que lo componen. El esquema de un sistema *Recubrimiento/Sustrato* se

muestra en la figura 6.1.

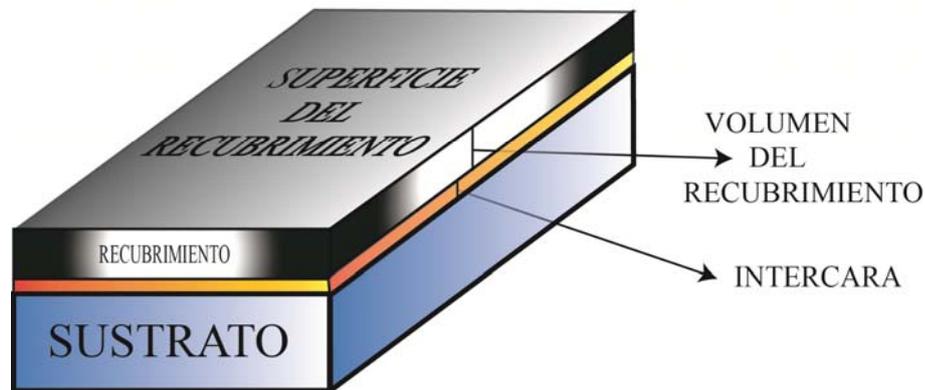


Figura 6.1. Estructura Recubrimiento/Sustrato (© 2003, J. M. Albella, pp. 31).

En general, un sistema *recubrimiento-sustrato* deberá tener las siguientes propiedades:

- 1- La superficie externa de la capa debe ofrecer una buena estabilidad con la atmósfera en la que está inmersa, tiene que presentar unas características específicas de rugosidad, conductividad eléctrica, reflectividad, etc., según el uso al que está destinado.
- 2- El volumen del recubrimiento deberá tener, en el caso de que sea empleado como pista conductora, buena conductividad, buena estabilidad térmica, buena resistencia y dureza.
- 3- La intercara del recubrimiento tendrá que poseer alta adherencia al sustrato, adaptándose bien a la morfología de éste, así como alta afinidad química, bajo coeficiente de dilatación y ausencia de tensiones.
- 4- El sustrato será elegido según la función de la aplicación que se lleve a cabo, teniendo un papel activo (por ejemplo en una lente), o simplemente como mero soporte de la película adherida (caso de una material plástico sobre el que se deposita un registro magnético).

6.1. Modelos teóricos.

Una vez que se han definido y resumido de forma general las aplicaciones, características y requerimientos básicos esperables de los sistemas *Recubrimiento/Sustrato*, se van a analizar los posibles modelos de deposición que a día de hoy se emplean en los diversos sectores industriales. Debido a la ingente cantidad de procesos existentes, este trabajo se centrará en aquellos que más aplicación práctica tienen en el desarrollo de dispositivos ópticos. El estudio de éstos está justificado en la medida que su comprensión ayudará a poder relacionar dichos modelos con los modelos Monte-Carlo desarrollados en el capítulo anterior de este trabajo (SARM y PARM).

A continuación se hará mención a dos aspectos puramente teóricos sobre los modelos de deposición. En primer lugar se analizarán las condiciones iniciales de concentración de partículas en el sistema; en segundo lugar se estudiará el aspecto relacionado con las posiciones iniciales de partida de las partículas que se van a depositar.

CONCENTRACIÓN INICIAL DE PARTÍCULAS.

En todos los procesos de creación de sistemas *Recubrimiento/Sustrato* se tiene un determinado material que se evapora con el fin de que sus átomos o moléculas constituyentes sean depositados posteriormente sobre una superficie. El control de la velocidad de evaporación del material a depositar es muy importante ya que va a controlar el ritmo de crecimiento de la capa fina. A su vez, este ritmo de crecimiento dependerá de muchos factores como pueden ser la temperatura de la muestra evaporada, la masa de las partículas, la distancia de la muestra evaporada al sustrato, la geometría del dispositivo empleado, etc (Albella, 2003).

Cuando un líquido se encuentra en equilibrio con su vapor (en un sistema aislado termodinámicamente), el número de moléculas de la fase gaseosa que alcanza la superficie, N_i , por unidad de superficie A , y de tiempo t , es igual al de las que abandonan el líquido, y su valor, dN_i/Adt , está relacionado con la presión de vapor, P_{liq} , del líquido a través de la expresión:

$$\frac{dN_i}{Adt} = (2\pi m\kappa T)^{-\frac{1}{2}} P_{liq} \quad (6.1)$$

siendo m la masa de la molécula, κ la constante de Boltzmann y T la temperatura

absoluta del sistema.

La ecuación anterior deja de ser válida cuando la evaporación se hace en vacío, ya que no hay equilibrio termodinámico. Por ello, Hertz y Knudsen desarrollaron un modelo en el que el proceso de evaporación de un líquido o sólido está regido por una ley similar, de tal manera que la velocidad de evaporación, V_{evap} , expresada como el número de átomos o moléculas que abandonan la superficie por unidad de área y tiempo, $dN_{evap}/A_{evap}dt$, puede aproximarse a una ecuación análoga a la anterior:

$$V_{evap} = \frac{dN_{evap}}{A_{evap}dt} = \alpha(2\pi m\kappa T)^{-\frac{1}{2}}(p_{liq} - p) = 3,5 \cdot 10^{22} \alpha(MT)^{-\frac{1}{2}}(p_{liq} - p) \quad (6.2)$$

donde la V_{evap} se mide en $\text{átom}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$, p es la presión hidrostática del evaporante en Torr. a la temperatura de evaporación, M es el peso molecular en gramos y α es el coeficiente de evaporación. El factor de evaporación se introduce como factor correctivo, para tener en cuenta el estado de la superficie, así como el hecho de que el sistema no se encuentra en equilibrio termodinámico, ya que muchos átomos evaporados no retornan a la superficie. Ambos efectos dan lugar a que la ecuación teórica arroje un valor mucho más bajo que el esperado (generalmente $\alpha \ll 1$).

Este modelo teórico recoge por tanto que en un sistema de deposición de partículas, el ritmo de crecimiento de la capa delgada sobre el sustrato es función de la velocidad de evaporación del material a depositar. Eso quiere decir que en un modelo real el sustrato a recubrir se encuentra dentro de una atmósfera cargada de partículas que se depositan sobre su superficie. Simular este entorno inicial para un sustrato o semilla (modelo Eden) dentro de una atmósfera cargada de partículas, se desarrolla en trabajos como los de (García, 2003), (Sagués et al., 1989) o (Castro et al., 1998). En ellos los autores parten de un sistema formado por N partículas localizadas inicialmente de forma aleatoria dentro de una matriz de cierto tamaño. Estas partículas interaccionan unas con otras hasta que, debido a procesos de adhesión, generan un sustrato o conjunto de sustratos finales. Los sistemas así desarrollados son conservativos. Por otra parte, existen otros trabajos en los que las condiciones iniciales en las que se encuentra el sustrato no coinciden con las teóricas detalladas anteriormente, en particular, los dos modelos (SARM y PARM) desarrollados en este trabajo. Los modelos SARM y PARM realizan el proceso de deposición de forma lineal, esto es, las partículas llegan al sustrato una a una, trazando un recorrido libre sin interacción alguna con otras partículas

libres en dicho recorrido, no coexistiendo en un instante dado más de una partícula libre en el espacio. Esta forma de describir las condiciones iniciales del sistema es característica de sistemas no conservativos, siendo empleada en la mayoría de los trabajos como por ejemplo los de (Meakin et al., 1986), (Lebovka et al., 2004), (Rodríguez-Pérez et al., 2003) o (Rodríguez-Pérez et al., 2004). El mayor empleo de sistemas no conservados frente a los conservativos en modelos de Monte-Carlo atiende a razones puramente computacionales, ya que los modelos conservativos necesitan de una mayor capacidad de cálculo para mover en cada instante las N partículas que forman el sistema, mientras que los sistemas no conservativos mueven únicamente una partícula cada instante.

POSICIÓN INICIAL DE PARTIDA DE LAS PARTÍCULAS.

Cuando se lleva a cabo un proceso de deposición de partículas, el efecto de la direccionalidad del proceso de evaporación de éstas (mediante calentamiento, distintos tipos de bombardeo, reacción química, etc.) tiene importantes consecuencias en la homogeneidad del espesor de las capas depositadas. Se puede calcular el espesor de la capa depositada en el caso ideal de una fuente puntual (entendiendo que ésta tiene un área muy pequeña en comparación con el sustrato de crecimiento de la capa). El esquema del dispositivo se muestra en la figura 6.2.

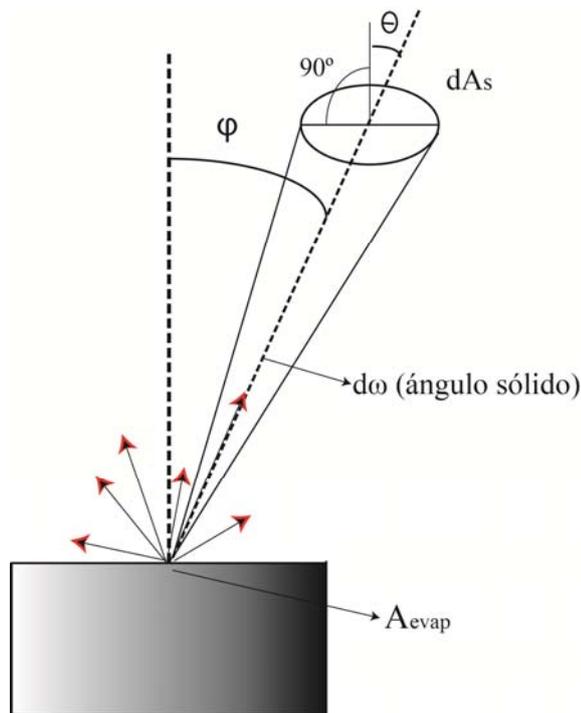


Figura 6.2. Esquema del proceso de evaporación con una fuente puntual (© 2003, J. M. Albella, pp. 132).

En este caso y con esta geometría experimental se demuestra que el número de partículas evaporadas (dN_{evap}), en un dt , dentro de un ángulo sólido $d\omega$, en la dirección φ respecto a la normal, sigue la “ley del coseno”:

$$dN_{evap}(\varphi) = V_{evap} \cdot A_{evap} \cdot dt \cdot \cos(\varphi) \cdot d\omega / \pi \quad (6.3)$$

Alcanzando un máximo de partículas depositadas en la dirección normal a la superficie de la fuente.

Para saber el flujo de átomos que alcanza el sustrato se considerará el producto del área elemental del sustrato, dA_s , por el ángulo sólido $d\omega$. Si la superficie del sustrato forma un ángulo θ con la dirección considerada, entonces:

$$dA_s = r^2 \cdot d\omega \cdot \cos(\theta) \quad (6.4)$$

siendo r la distancia entre la fuente de evaporación y el elemento de área dA_s , como se muestra en la figura 6.3.

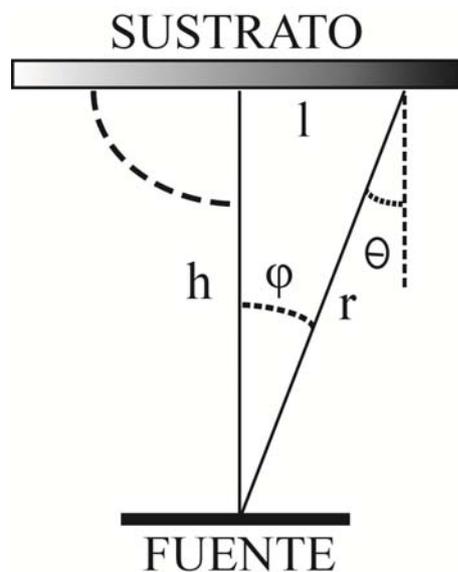


Figura 6.3. Estructura geométrica de las distancias absolutas entre la fuente puntual y el sustrato (© 2003, J. M. Albella, pp. 132).

Por tanto, el número de átomos depositados, dN_{dep} , sobre la superficie dA_s es:

$$dN_{dep}(\varphi) = V_{evap} \cdot A_{evap} \cdot dt \cdot dA_s \cdot \cos(\varphi) \cdot \cos(\theta) / \pi \cdot r^2 \quad (6.5)$$

De lo cual se deduce que la velocidad de deposición (V_{dep}) sobre la superficie del sustrato es:

$$V_{dep}(\varphi) = dN_{dep}(\varphi) / (dA_s \cdot dt) = V_{evap} \cdot A_{evap} \cdot \cos(\varphi) \cdot \cos(\theta) / \pi \cdot r^2 \quad (6.6)$$

A partir de esta expresión es directo calcular la velocidad de crecimiento del espesor de la capa, dx_{dep}/dt , en la dirección φ , a una distancia r desde la fuente:

$$dx_{dep}(\varphi) / dt = dN_{dep}(\varphi) / (dA_s \cdot dt) \cdot (M / \rho N_A) = M \cdot V_{dep}(\varphi) / \rho N_A \quad (6.7)$$

siendo M el peso molecular, ρ la densidad del material y N_A el número de Avogadro.

La expresión (6.7) muestra que cuando la fuente de evaporación es puntual el crecimiento de la capa sobre el sustrato no es homogéneo, lo cual es un gran inconveniente práctico. Es por ello que a la hora de realizar una deposición real los sustratos a recubrir deberán estar montados sobre un mecanismo planetario en el cual dichas superficies a recubrir ocuparán posiciones en el casquete esférico que se mueve, de tal manera que, la fuente de evaporación ocupe la parte inferior de dicha esfera. Con ello se consigue una velocidad de deposición uniforme en todos los puntos del sustrato, y consecuentemente, una deposición homogénea en dicha superficie. Este inconveniente es tenido en cuenta en los modelos Monte-Carlo que se realizan (Barabási et al., 2002.), (Tassopoulos et al., 1989), (Rodríguez-Pérez et al., 2005), (Rodríguez-Pérez et al., 2007), (Aarão Reis, 2004) y (Zhang et al., 2005). De forma general la posición de salida de las partículas en dichos modelos no es puntual (una única posición fija en el espacio para todas las partículas depositadas), sino que en un sistema bidimensional las partículas parten de una posición horizontal cualquiera aleatoria de la matriz de movimiento, siendo inicialmente equiprobables todas las posiciones horizontales. Por otra parte las posiciones iniciales verticales de las partículas pueden seguir distintas reglas. Así la mayoría de los autores prefieren elegir una posición inicial vertical fija elegida por encima de la altura máxima del depósito, como se recoge en los trabajos (Tassopoulos et al., 1989), (Cordeiro et al., 2001), (Zhang et al., 2005), etc. Con este tipo de elección se consiguen que las simulaciones corridas en los ordenadores sean más rápidas que si se eligieran a una altura prefijada por encima del sustrato. Por otro lado, existe otra posibilidad, consistente en fijar una altura inicial por encima del sustrato y mantenerla para todas las partículas depositadas. Este método es el que se emplea en este trabajo para los modelos SARM y PARM. Como ventaja principal está la de ser un modelo más realista que el anterior, mientras que su principal desventaja es el aumento en el tiempo empleado en realizar las simulaciones por ordenador. Un estudio comparativo entre ambos métodos se puede ver en el Anexo II.

6.2. Técnicas de preparación de capas.

Una vez se han analizado los aspectos iniciales generales de los modelos reales de deposición y su relación con los modelos de Monte-Carlo desarrollados en este trabajo, se va a analizar cuáles son los métodos de preparación de capas más empleados en el desarrollo de dispositivos ópticos. No se pretende hacer un estudio exhaustivo del tema puesto que la cantidad de material y bibliografía es extensísima, pero sí se quiere dar unas pinceladas que permitan comprender mejor el rango de aplicación de los modelos SARM y PARM en este campo, así como su relación con los sistemas industriales de deposición.

Como se sabe, paralelamente al desarrollo del estudio de la física de la deposición de capas finas se han ido optimizando una gran cantidad de métodos y técnicas experimentales que han permitido la creación de nuevos tipos de láminas delgadas con propiedades mejoradas y diferentes (Vasco et al., 2008), (Kobayashi et al., 2013), (González-González et al., 2009) o (García et al., 2013). El incremento en la demanda de sistemas más precisos, perdurables, económicos y sencillos de creación en este tipo de procesos, ha propiciado que se desarrollen una gran cantidad de sistemas teóricos y prácticos que permitan dichas técnicas (Martins et al., 2013), (Guenther, 1984), (Vasco et al., 2008) o (Saleem et al., 2012).

Desde hace 70 años el desarrollo de estos campos ha sido enorme. La primera patente de recubrimientos data del 1935, la realizó Alexander Smakula mientras trabajaba para Carl Zeiss en Jena (Alemania). En ella empleó un método de vacío para aplicar componentes fluorhídricos a cristales de lentes con el fin de eliminar los efectos de reflexión adversa (Czajkowski et al., 2010). Las primeras aplicaciones de dichos recubrimientos fueron para las lentes fotográficas. Hoy en día el mercado de recubrimientos mueve anualmente a nivel mundial unos 2.1 billones de dólares, siendo sus campos de aplicación muy diversos como se ha comentado (Czajkowski et al., 2010). En particular, hoy en día, hay empresas como Picodeon que destinan más de cinco millones de euros en el estudio de nuevos sistemas de deposición de partículas, específicamente dos millones de euros van destinados a la mejora de técnicas de creación de capa fina mediante el empleo de Láseres Pulsados (PLD). Con este método se consigue depósitos de casi cualquier tipo de naturaleza (metales, óxidos, composites, polímeros, etc.) sobre casi cualquier tipo de sustrato, teniendo un rango de aplicabilidad que va desde los recubrimientos ópticos para displays, productos transparentes y

muchas variedades de capas finas con propiedades anti-huella o incluso de baja fricción (Electro Optics, 2013).

Por tanto, existen muy diversas tecnologías para la creación de recubrimientos, pero todas ellas tienen en cuenta 3 factores fundamentales (Albella, 2003):

- 1- El desarrollo de buenos modelos teóricos que predigan el comportamiento del sistema.
- 2- El empleo de materiales fiables que respondan a las necesidades específicas de cada caso.
- 3- El proceso de deposición práctico que permita obtener la capa delgada esperada.

Adicionalmente la ciencia de materiales también ha contribuido mediante el estudio y selección de nuevos materiales con mejores características que proporcionan recubrimientos más eficientes y fiables.

Las técnicas de preparación de capa delgada pueden ser clasificadas según la figura 6.4.

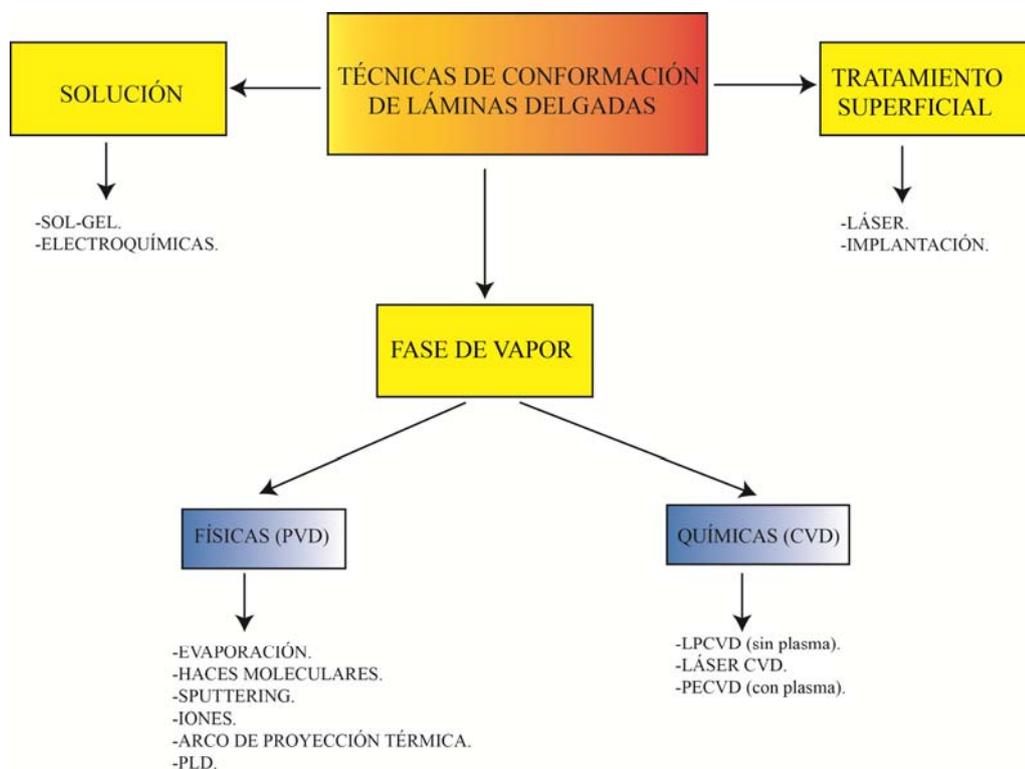


Figura 6.4. Esquema de las técnicas de preparación de capas (© 2003, J. M. Albella, pp. 33).

De todas las técnicas anteriormente señaladas, en los últimos 30 años las que más auge han tenido han sido las basadas en fase de vapor.

6.2.1. Técnicas de fase de vapor.

En las técnicas de fase de vapor el material a depositar se convierte, mediante distintos procesos, en vapor que luego se condensará y depositará sobre el sustrato y las paredes del reactor, como se puede observar en la figura 6.5. En general todo proceso de deposición de capa fina basado en fase de vapor consta de los siguientes elementos (Albella, 2003):

- 1- **Material a depositar**, que se puede encontrar inicialmente en fase gaseosa, líquida o sólida.
- 2- **Sustrato** donde se va a realizar dicha deposición, y que se encuentra en fase sólida.
- 3- Una **cámara o reactor**, donde se lleva a cabo todo el proceso, y que se caracteriza por tener presiones de vapor muy pequeñas.

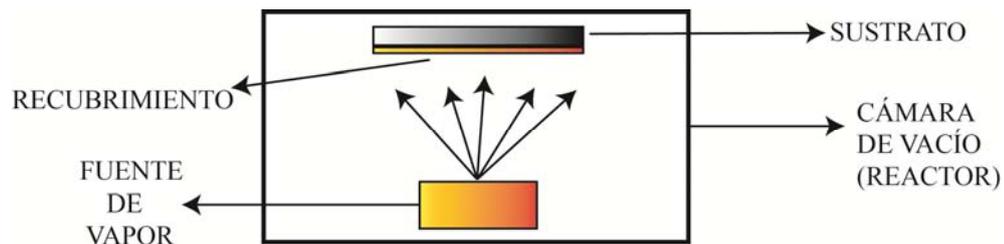


Figura 6.5. Elementos básicos del proceso de deposición de capas (© 2003, J. M. Albella, pp. 139).

Dentro de las técnicas de fase de vapor, la diferencia entre unas técnicas y otras reside en la naturaleza de la fuente de vapor (sólido, líquido o gaseoso), o en el método empleado para producirlo (calentamiento, distintos tipos de bombardeo, reacción química, etc.). A partir de esto, se pueden clasificar dichas técnicas en dos grandes grupos:

- 1- **Técnicas físicas** (“*Physical Vapor Deposition*” o *PVD*), en las cuales la fuente de vapor se encuentra inicialmente en estado sólido, pasando posteriormente a estado gaseoso mediante el empleo de procesos de calentamiento, bombardeo con partículas, etc. (Vasco et al., 2008) y (Barabási et al., 2002.).

- 2- **Técnicas químicas** (“*Chemical Vapor Deposition* o *CVD*”), en las que la fuente de vapor que más tarde se depositará sobre el sustrato, se obtiene mediante la reacción de diversos precursores que se encuentran inicialmente en estado líquido o gaseoso dentro del reactor (Aarão Reis, 2004), (Muñoz-García et al., 2008), (Vasco et al., 2007), (Albella, 2003) y (Kobayashi et al., 2013).

El empleo de una técnica u otra para la obtención de una capa fina con unas propiedades o características se hará mediante la evaluación de una serie de factores que intervendrán en el proceso de deposición. Entre los más relevantes están:

- 1- Características finales a obtener del depósito, como son rugosidad, grosor de la capa, densidad, porosidad, tasas de ocupación, perfiles de densidad, fenómenos de coalescencia y maduración, comportamiento frente a la luz y agentes exteriores, etc. (Vasco et al., 2008), (Kobayashi et al., 2013), (Rodríguez-Cañas et al., 2007) y (González-González et al., 2009).
- 2- Características del sustrato, entre los cuales cabe destacar su adherencia, temperatura de fusión, reactividad química, transparencia, rigidez, etc. (García et al., 2013), (Shunli et al., 2000), (Ordal et al., 1985), (Amotchkina et al., 2010) y (Ozturk et al., 2011).
- 3- Factores de tipo económico, ya que existen grandes diferencias de inversión dependiendo del método empleado para la creación de capas, entre los métodos más caros se encuentra el *IBS*, mientras que entre los más asequibles están el *CVD* y *PVD* (Czajkowski et al., 2010) y (Albella, 2003).
- 4- Factores de disponibilidad de materiales y medios de producción, ya que no siempre es fácil la obtención del material precursor de la capa, y sobre todo, las condiciones de pureza en las que se debe de trabajar (Albella, 2003).

Aunque hoy en día las técnicas más empleadas para la creación de recubrimientos de capa fina son las de deposición por evaporación, Ion-Beam Sputtering (*IBS*) y los de Advance Plasma Reactive Sputtering (*APRS*), se va a hacer una breve descripción de las técnicas antes expuestas que permita comprender mejor la evolución histórica de los procesos de deposición, así como las diferentes características, ventajas e inconvenientes de cada una. De esta forma se puede tener una

idea de la técnica que se debe emplear para obtener un tipo u otro de lámina dada.

DEPOSICIONES FÍSICAS DE VAPOR.

La deposición física de vapor (PVD) incluye los procesos de proyección térmica, de evaporación, pulverización catódica, evaporación por arco voltaico, evaporación por iones, evaporación por haces moleculares y los métodos de láser pulsado (Vasco et al., 2008), (Barabási et al., 2002.) y (Albella, 2003). Todas estas técnicas se emplean para la deposición de metales, aleaciones y compuestos metálicos simples. En particular, en el área de Óptica son extensamente empleados los óxidos de silicio (SiO₂) y de Titanio (TiO₂) (Shunli et al., 2000), (Saleem et al., 2012), (Rakić et al., 1998) y (Amotchkina et al., 2010). El empleo de uno u otro método depende de los recursos que se tengan y de las características finales de la capa fina que se quiere conseguir. Una de las propiedades más importantes en el diseño de la capa fina es su grosor. Así, con los métodos citados anteriormente se pueden conseguir grosores diferentes, mostrándose el intervalo típico de espesores en la tabla 6.IV:

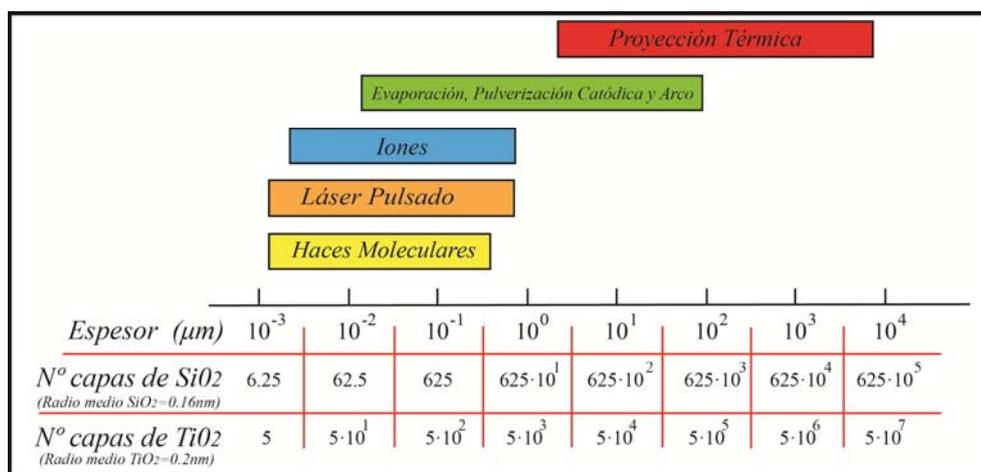


Tabla 6.IV. Intervalo típico de espesores para las técnicas de deposición PVD. Se representa el número de capas equivalentes para el SiO₂ y TiO₂.

En la tabla 6.VI se muestran los espesores típicos que se pueden obtener para cada método basado en la técnica PVD (Albella, 2003). Como con estas técnicas se depositan en particular los óxidos de silicio y titanio, muy empleados en aplicaciones ópticas (tabla 6.II.), se presenta además el número de capas de esos óxidos a los que corresponden los grosores mostrados. Para calcular dicho número de capas se ha tenido en cuenta que el TiO₂ tiene un tamaño medio molecular de ~0.2nm (Shunli et al., 2000) y el SiO₂ un tamaño de ~0.16nm (M. Dobkin, 2013)

Este número de capas permite conocer, mediante las figuras 5.1.24 y 5.1.25, en qué regiones de la rugosidad se encuentra el sistema. Si bien es cierto que la rugosidad según las figuras 5.1.24 y 5.1.25 crece hasta llegar a la saturación, la tasa de variación de dicha rugosidad depende de la región de estudio. Si se representa la evolución de la rugosidad en función del número de capas se obtiene la figura 6.6.

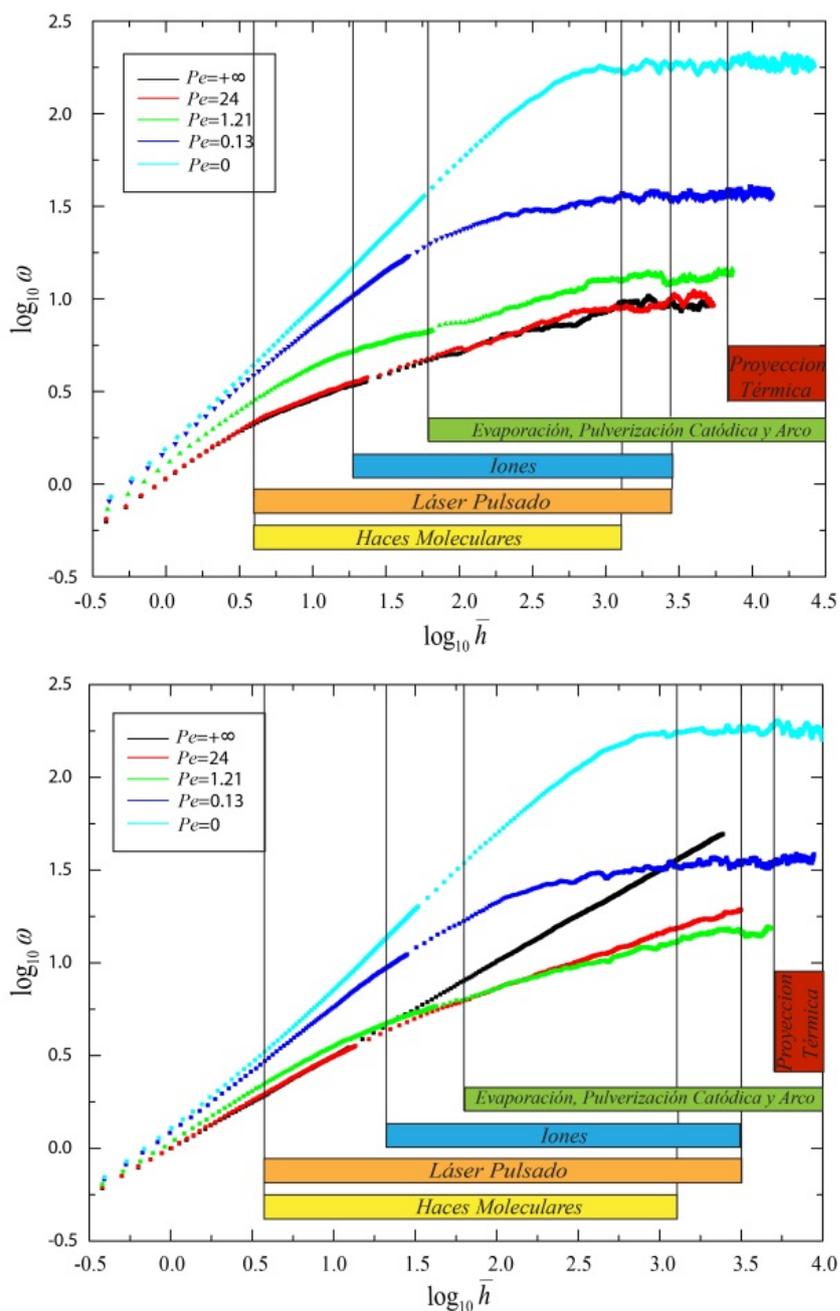


Figura 6.6. Evolución, en escala doblemente logarítmica, de la rugosidad en función del número de capas para distintos números de Peclet y para ambos modelos (SARM arriba y PARM abajo). Se representan en colores los intervalos típicos de número de capas de los procesos PVD.

Con las gráficas de la figura 6.6 se puede conocer en qué regiones de rugosidad se mueven los procesos industriales de deposición del tipo PVD. Se puede concluir que en los procesos de proyección térmica se depositan tantas capas que la interfase de crecimiento se encuentra siempre en saturación, esto implica que la rugosidad final de la capa no aumentará en todo el proceso. Por tanto, es conveniente el depósito del mínimo número de capas para un ahorro en el coste económico de producción. Por otra parte, en los procesos de evaporación, pulverización catódica y arco, la rugosidad se encontrará entre la región de *exponente dinámico* y la de saturación. Por último, los procesos de iones, haces moleculares y láser pulsado contienen la zona más sensible de crecimiento de la rugosidad (zona de *escalado anómalo*). En estos procesos, en sistemas en los que sea necesario la menor rugosidad posible de la interfase, el control de los tiempos de deposición es primordial, ya que dicha rugosidad es muy variable en esa región, produciéndose grandes variaciones en la rugosidad en pequeños cambios temporales.

Existe un trabajo teórico al respecto llevado a cabo por Vasco (Vasco et al., 2008) en el que los autores estudian y comparan cuatro de las técnicas anteriores de deposición con el fin de conocer cuál de ellas es capaz de generar las capas más finas con menor rugosidad. Las cuatro técnicas estudiadas se encuentran dentro del grupo de las técnicas de deposición física de vapor (PVD), en concreto estudian los procesos de epitaxia por haces moleculares (MBE), procesos de sputtering (SP), de evaporación flash (FE) y la técnica de deposición por láser pulsado (PLD). Llegan a la conclusión que de las cuatro técnicas es la PLD la que mejores resultados experimentales produce. Esto está de acuerdo con la figura 6.6., ya que como puede observarse, la técnica PLD junto con la de haces moleculares (MBE) son las que menor número de capas poseen, y por tanto con ellas se obtiene menor rugosidad. Por otra parte la PLD tiene como ventaja primordial sobre la MBE su mayor rango de aplicabilidad, ya que la PLD puede llegar a mayor número de capas depositadas y por tanto a valores de saturación en la rugosidad. De todas las técnicas anteriores es la PLD la que mayor intervalo en el grosor del depósito puede conseguir y por ende mayor intervalo de rugosidad. Cualquiera de las otras técnicas tiene un intervalo de rugosidad menor no alcanzando todas las regiones posibles.

Para los procesos de deposición térmica de un único metal sobre un sustrato son reseñables los trabajos de Rodríguez-Cañas (Rodríguez-Cañas et al., 2006) (Rodríguez-Cañas et al., 2007) y González-González (González-González et al., 2009). En estos

trabajos se comparan modelos teóricos de deposición con los resultados experimentales obtenidos para el depósito de una capa fina de oro (Au) sobre un sustrato de silicio (Si). Los autores muestran que los exponentes de rugosidad de una lámina de oro varían dependiendo del grosor de la capa, así para los instantes iniciales (grosos de menos de 60 nm) el exponente de escalado anómalo toma un valor de 0.87, mientras que instantes posteriores el exponente de crecimiento β es de 0.38. El primero de los valores puede ser explicado claramente por los modelos SARM y PARM, ya que como se indica en la tabla 5.1.V, los coeficientes varían en el intervalo [0.5-1.15], mientras que el valor 0.38 únicamente puede ser explicado por el modelo PARM, debido a que este valor está fuera del intervalo del SARM [0.14-0.27]. Por tanto, el modelo PARM es capaz de describir mayor número de modelos de deposición que el SARM cuando estos alcanzan valores de los exponentes de crecimiento superiores a 0.27 e inferiores a 0.5, lo cual es previsible ya que, como se ha comentado, el modelo PARM contiene mayor número de clases de universalidad que el SARM.

1. Deposición por evaporación térmica y otras técnicas de evaporación:

Históricamente el primer método efectivo para la creación de capa fina es el proceso de evaporación. En este proceso un dispositivo térmico transforma un material sólido en vapor (empleándose energías del orden de 1eV), mediante el empleo de resistencias de calor (Tántalo, Molibdeno o Wolframio) o el uso de bombardeo de haces de electrones dentro de una cámara de alto vacío ($[2-6] \cdot 10^{-6}$ mbar) dependiendo del tipo de recubrimiento (Czajkowski et al., 2010). Estos métodos son empleados sobre todo cuando se trata de depositar recubrimientos de metales de bajo punto de fusión (Al, Au, etc.) (Albella, 2003), (González-González et al., 2009), (Amotchkina et al., 2010) y (Lehmuskero et al., 2007).

En el proceso de evaporación térmica el material a vaporizar se introduce dentro de un crisol, el cual es calentado mediante una resistencia eléctrica o mediante el empleo de inducciones magnéticas conseguidas con radio frecuencia, como se muestra en la figura 6.7.

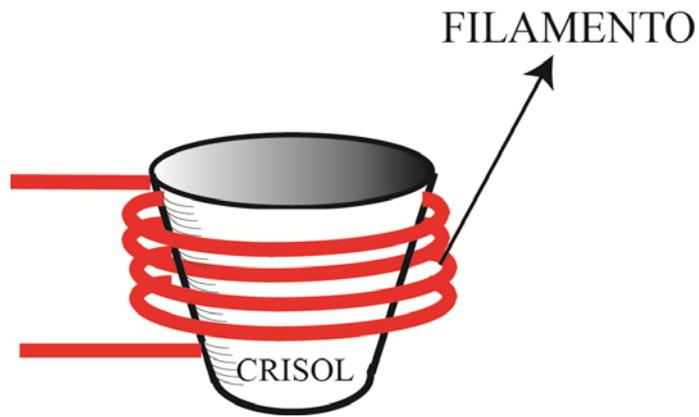


Figura 6.7. Proceso de evaporación mediante crisol (© 2003, J. M. Albella, pp. 133).

En el proceso de bombardeo por haces de electrones, el blanco (ánodo) es bombardeado mediante el empleo de un haz de electrones generado por un filamento (cátodo), como se muestra en la figura 6.8. Con la finalidad de que parte del material que se evapora del filamento no se adhiera a la capa delgada y la contamine, el generador de electrones se dispone alejado del sustrato y el fundente, por lo que hay que redirigir los electrones mediante un campo magnético que curve y controle el cañón de electrones de alta energía (varios KeV). El punto donde impacta el cañón de electrones evapora el fundente, el cual se adhiere posteriormente al sustrato. El crisol se refrigera a fin de evitar los posibles problemas de contaminación asociados a la desgasificación por el calentamiento de las paredes de la cámara de vacío.

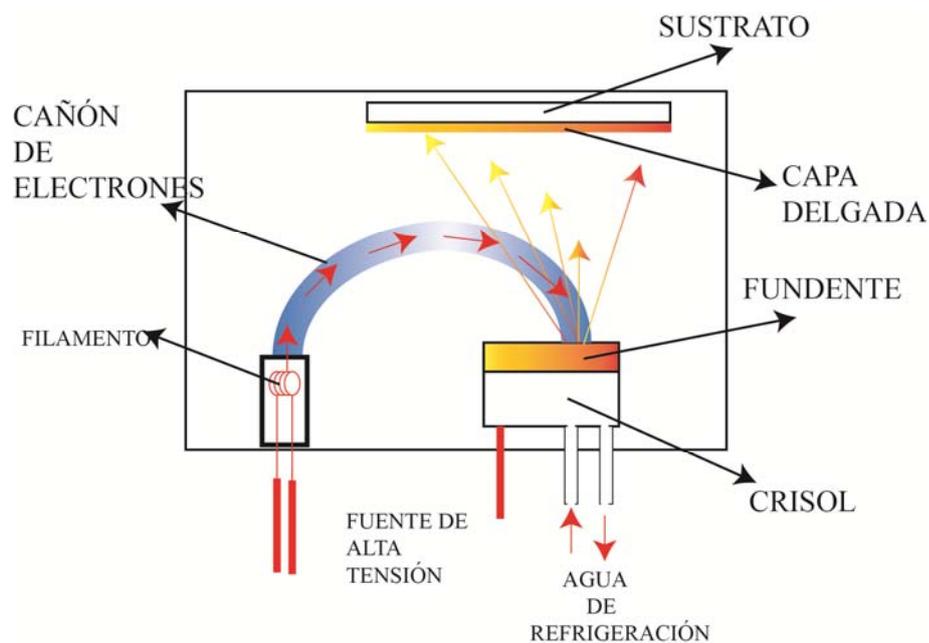


Figura 6.8. Proceso de evaporación mediante cañón de electrones (© 2003, J. M. Albella, pp. 135).

En ambos procesos los materiales evaporados se condensan y adhieren a los sustratos que están montados en planetarios, los cuales rotan por toda la cámara de vacío con el fin de obtener un recubrimiento homogéneo. Las capas resultantes obtenidas con estos métodos son generalmente porosas, teniendo una microestructura columnar. Presentan un desplazamiento espectral cuando hay variaciones térmicas o cambios de humedad. Entre ambos métodos el de evaporación térmica es el más barato, mientras que con el de bombardeo de electrones la capa delgada obtenida es más densa y compacta.

Las principales ventajas de estos métodos estriban en que son procesos de bajo coste, sirviendo para una gran cantidad de materiales depositados desde dieléctricos a metales. Además la geometría de estos dispositivos, con las distintas partes que lo forman (material a recubrir, material a vaporizar, haces de iones, planetarios, etc.) muy separadas, permiten la obtención de recubrimientos altamente uniformes, aun cuando los componentes ópticos a recubrir tengan superficies complejas.

Como principales inconvenientes se tiene que en estos procesos entran una gran cantidad de variables, muy sensibles y que pueden afectar altamente a los resultados finales. Entre ellas están la distribución del vapor, el ritmo de deposición de las partículas, la presión de vapor, la temperatura, la alta porosidad de los depósitos, etc.

Los procesos de evaporación se utilizan para sistemas altamente demandados, como son el recubrimiento de espejos (Shunli et al., 2000), (Saleem et al., 2012), (Rakić et al., 1998) y (Amotchkina et al., 2010), de diseños antireflectantes (Jin et al., 2013), (Kennedy et al., 2003) y (Degel et al., 2013), filtros de corte (Albella, 2003), divisores de haces (Albella, 2003), etc., donde se depositan pocas capas de recubrimiento. Sin embargo, estos métodos no son adecuados para dispositivos de alta precisión que contengan más de 10^2 capas de recubrimiento. Por ello es necesario el empleo de otros métodos.

Como se ha comentado, los depósitos generados con este tipo de técnicas son porosos y con estructuras columnares, lo que implica que los modelos SARM y PARM no pueden describir para todos los números de Plectet un proceso de evaporación térmico o de haz de electrones. Por una parte, el hecho de que los depósitos sean porosos hace que el caso Random Deposition del modelo PARM no describa estos modelos, teniendo que ser descartado. Por otra, que las estructuras generadas del depósito sean columnares obliga, según la figura 5.1.9, a la existencia de un

compromiso entre el número de Peclet (P_e) y del coeficiente de adhesión (S) con el fin de conseguir depósitos homogéneos y abiertos, ya que los compactos no presentan ningún tipo de geometría columnar. Al ser el método por haz de electrones más energético que el de evaporación térmica, el de haz de electrones estará asociado a números de Peclet mayores, resultando depósitos más compactos.

2. *Ion Beam Sputtering (IBS):*

Cuando se trata de evaporar aleaciones y compuestos de varios elementos pueden surgir problemas en cuanto que la capa delgada no presente la misma composición que el blanco evaporado, así como la falta de homogeneidad de la composición en función del espesor de dicha capa. La causa es la diferencia de presión de vapor que cada componente tiene a la misma temperatura de vaporización, lo que se conoce como *evaporación incongruente*. Por tanto las técnicas de evaporación explicadas anteriormente no son aconsejables en este caso, ya que provocan dicha incongruencia. Fue necesario desarrollar un nuevo método experimental que resolviera dicho problema.

Fue en los años 70 cuando se descubrió una nueva técnica denominada Ion-Beam-Sputtering (IBS), (Albella, 2003), (Muñoz-García et al., 2008), (Czajkowski et al., 2010) y (Electro Optics, 2012), que permitía la fabricación de dispositivos de gran precisión. Este sistema, cuyo esquema se presenta en la figura 6.9, emplea un haz de iones que son acelerados hasta valores del orden de 10 eV. Algunas veces en vez de utilizar un haz de iones se utiliza un láser para arrancar las partículas del blanco. El láser normalmente tiene una potencia de unos 10KW y se ilumina en forma de pulsos que pueden ir desde los nanosegundos, hasta pulsos menores que los 10 picosegundos. (Starke et al., 2010). Una vez que los iones llegan al material blanco, hay una transferencia cinética de energía desde los iones hasta el blanco, lo que produce por una parte la pulverización del blanco y por otra la emisión de una serie de electrones secundarios que son acelerados nuevamente hacia el plasma, lo cual conduce a un aumento de ionización de éste, y por ende, un proceso de retroalimentación y cascada en la ionización. Las partículas arrancadas pueden seguir trayectorias balísticas hasta el sustrato de deposición siempre y cuando el gas que hay en la cámara de deposición tenga baja presión. En el caso en que el gas (normalmente se utiliza Argón, que es un gas inerte y de muy bajo coste) tenga alta presión, dichas partículas colisionarán con los átomos de dicho gas perdiendo energía cinética y por tanto siguiendo trayectorias más difusivas. De cualquier forma, en este sistema se consiguen sustratos altamente densos y

duros (Starke et al., 2010).

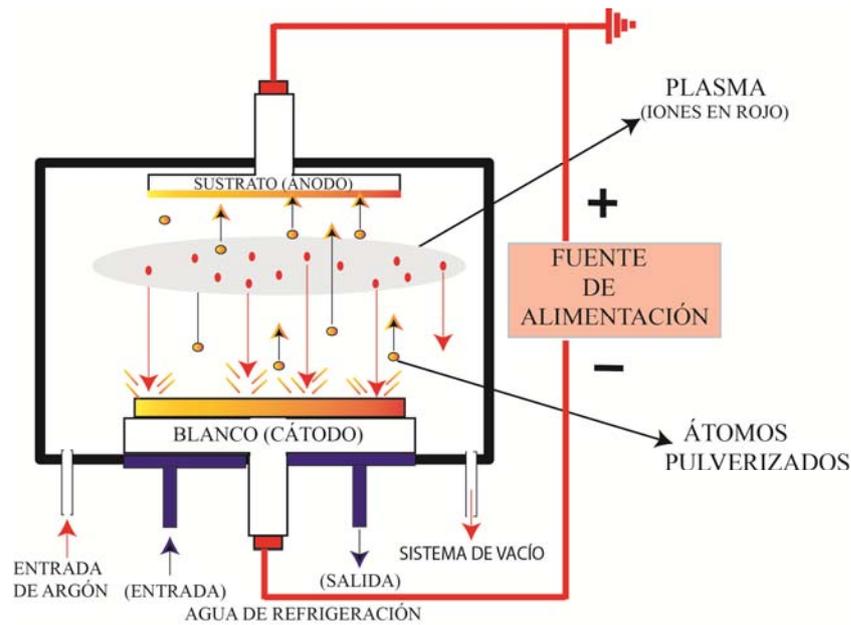


Figura 6.9. Esquema del proceso IBS (© 2003, J. M. Albella, pp. 156).

En dispositivos de este tipo las configuraciones típicas son de $p=10^{-1}$ mbar con una separación de electrodos de unos 4 cm para obtener una velocidad de deposición del orden de 0.4 nm/s, necesitándose una corriente de sputtering de 1 mA/cm^2 y teniéndose que aplicar una diferencia de potencial entre los electrodos de 3000 V.

Este método es el que presenta mayor calidad en el proceso de deposición, consiguiendo sustratos altamente precisos (Czajkowski et al., 2010) (Starke et al., 2010) y (Electro Optics, 2012). Además consigue deposiciones a bajas temperaturas, con lo que se pueden evaporar materiales de tipo refractario. El principal inconveniente es el elevado coste de los equipamientos, del orden de 500.000 € del dispositivo además de los costes añadidos de mantenimiento y personal altamente cualificado. Otra desventaja es el lento ritmo de deposición de partículas, largos ciclos de producción, no direccionalidad de los átomos pulverizados, pequeñas capacidades relativas de recubrimientos, lo cual lleva en definitiva a altos costes en la producción (Starke et al., 2010) y (Czajkowski et al., 2010).

En general los procesos IBS se emplean para la creación de dispositivos altamente precisos como son los DWDM (Dense Wavelength-division multiplexing) (Czajkowski et al., 2010).

El hecho de que en este método la trayectoria de las partículas sea mucho más

balística que en el modelo de deposición por evaporación térmica o cañón de electrones, implica que para poder describirlo mediante modelos de Monte-Carlo, debemos recurrir a números de Peclet altos (casos balísticos). Debido a la alta precisión de este método se pueden conseguir depósitos de más de 10^2 capas, lo cual implica, a la vista de la figura 6.6, que para deposiciones cercanas a las 10^3 capas los sistemas entran en saturación. Así la rugosidad de la interfase se mantiene constante, por lo que se pueden relajar las condiciones respecto a los tiempos de deposición.

3. *Advance Plasma Reactive Sputtering (APRS):*

Avances recientes en el control de la tecnología de sputtering²⁹ ha permitido conseguir más control en los procesos de deposición por IBS, reduciendo además los costes de producción (Czajkowski et al., 2010). Un ejemplo de ello es el APRS, en particular el sistema “Helios” de Leybold Optics GmbH, de Alzenau (Alemania). Este dispositivo es capaz de crear depósitos que excedan las 200 capas (zonas de exponente de crecimiento según SARM y PARM, ver figura 6.6) con cortos ciclos de producción. La alta precisión de este dispositivo se atribuye al desarrollo del sputtering de plasma usando un magnetron dual que opera a frecuencias medias. La oxidación de los materiales se completa cuando el sustrato pasa a través de un plasma de oxígeno localizado a lo largo de la estructura rotacional de la mesa que contiene el sustrato. Debido a que el proceso de sputtering y de oxidación final están separados, los blancos (sustratos donde se hacen los depósitos) no son propensos a efectos de “build-up”, que pueden ser problemáticos en la deposición de capas de óxido metálicos. El ritmo de deposición en estos sustratos es de 0.5 nm/s que es muy cercano al ritmo que se consigue en el proceso de evaporación y que es un ritmo rápido. Además, en este proceso es posible controlar bien la deposición. Debido a que en este método la energía de deposición es superior que al de evaporación (20-30 eV comparado con 1 eV), los recubrimientos son más densos, más estables y libres de desplazamiento (shift-free films).

Por tanto, con este método se consiguen mejores recubrimientos más robustos y de forma más rápida que los que se obtienen mediante evaporación. El coste de producción es parecido al de evaporación, por lo tanto reducido significativamente con respecto al IBS. Se puede emplear para la realización de recubrimientos complicados con alta precisión (como se verá más tarde esto implica un valor del parámetro de

²⁹ El sputtering es un proceso por el cual átomos de un material sólido son arrancados de dicho material mediante el bombardeo de éste con partículas energéticas (energías mayores de 1 eV).

captura $\sigma \ll 1$), alta densidad óptica y alta transmisión. Estas características son muy importantes para conseguir mercado.

En cuanto a aplicaciones ópticas, esta tecnología se puede emplear para un gran rango de sistemas de filtros, incluyendo los de paso-corto, paso-largo, paso-bandas de líneas de láser, paso-banda fluorescente, dicróicos y filtros de corte.

Los filtros paso-banda se utilizan en aplicaciones médicas, aplicaciones militares, en biofotónica, etc., en particular, en biofotónica hay un incremento en la demanda de filtros fluorescentes de alta precisión con separación discreta de longitudes de onda de emisión y excitación. Estos filtros están compuestos típicamente entre 100-200 capas de recubrimiento. Al igual que anteriormente, la figura 6.6 indica que para la construcción de este tipo de filtros, los modelos SARM y PARM predicen una alta tasa de variación de la rugosidad, lo cual implica que los tiempos de deposición de partículas deban ser controlables exhaustivamente con el fin de conseguir la menor rugosidad posible en la interfase. Para el control de crecimiento de una capa existen métodos diversos (Albella, 2003), pero a día de hoy se recomiendan los métodos de monitorización óptica con re-optimización in situ en el proceso de control. Estos métodos hacen uso de la técnica de monitorización óptica de banda ancha y de la comparación del espectro de reflexión obtenido de la capa delgada con el pre-calculado inicialmente (Jaunzens, 2012).

4. *Futuras tecnologías:*

Parece probable que a largo plazo el método APRS será el que más se utilice, ya que con él se consiguen dispositivos de alta precisión y tiene una muy buena relación de producción/coste. Aun así, la investigación incesante en este campo está desarrollando otras técnicas, como son el Sputtering Magnetrón de impulsos de alta potencia, conocido como HIPIMS o HPPMS, que está dando resultados muy buenos en cuanto a extremada capacidad de adhesión y de durabilidad en entornos agresivos y de altas temperaturas. Estos nuevos procesos usan técnicas de vacío basadas en el principio de sputtering, excepto con densidades mayores (KW/cm^2) y longitudes de pulsos de calor muy cortos (50-200 microsegundos). Para calentar el material se utilizan energías muy altas, en períodos de tiempo muy cortos.

Otra tecnología prometedora es la DVD (Deposición Directa de Vapor), que se asemeja a la de deposición de vapor pero controlando el transporte de los átomos de

vapor. Este control disminuye los procesos de deposición. Aun así, se necesitan desarrollar nuevas técnicas de recubrimiento (Czajkowski et al., 2010).

DEPOSICIONES QUÍMICA DE VAPOR.

La técnica de deposición química en fase de vapor (CVD) es la más empleada de todas debido principalmente a la gran flexibilidad que dicha técnica proporciona en cuanto a su sencillez de uso y al gran espectro de materiales que es capaz de depositar, tanto simples (C, Si, Ge, etc.) como binarios (óxidos de nitruro, carburo, silicio, etc.), e incluso ternarios (Albella 2003), (Aarão, 2004) y (Kobayashi et al., 2013).

La diferencia fundamental entre esta técnica y las de deposición física es que en la deposición física se parte directamente del material que conformará la capa delgada, mientras que en la deposición química se parte de los reactivos necesarios (en estado gaseoso) para obtener dicha capa, produciéndose la reacción consecuente dentro del reactor.

El desarrollo de esta técnica alcanzó su cenit en los años 70 beneficiada por la expansión de la microelectrónica con objeto de depositar películas con diferentes características eléctricas: conductoras, semiconductoras y aislantes. A día de hoy las aplicaciones de dicho proceso son innumerables, incluyendo aplicaciones mecánicas (con recubrimientos de carbono), aplicaciones eléctricas y magnéticas (con materiales ferromagnéticos, semiconductores y piezoeléctricos), aplicaciones ópticas (sistemas de absorción selectiva, antirreflexión, guías de onda y fibras ópticas) y en general un largo etcétera (Albella, 2003).

Como principal ventaja de esta técnica frente a otras se tiene la de poder controlar con relativa facilidad la composición del material depositado, permitiendo la preparación de materiales binarios e incluso ternarios. Otra ventaja es la facilidad que tiene dicho método de conseguir recubrimientos bien conformados debido a la poca direccionalidad de las partículas depositadas, lo cual es muy importante en el caso de sistemas con geometrías a recubrir complejas (O'Sullivan et al., 2000), (Osher et al., 1988), (Mali et al., 1999), (Yuuki et al., 2002), (Cale et al., 1990), (Huang et al., 1996), (Okutani et al., 1998) y (Shitamoto et al., 1998). Además, con esta técnica se consigue que el espesor de la película depositada sea bastante homogéneo. Por tanto, este método es muy empleado para recubrimientos en equipos ópticos y de microelectrónica.

El proceso de deposición química de vapor (CVD) consta de un sustrato sobre el

que se va a realizar la deposición el cual se encuentra dentro de un reactor, como se muestra en la figura 6.10. Para conseguir la deposición de capa fina se introducen una serie de reactivos en estado gaseoso dentro de dicha cámara.

Una vez que se introducen los gases precursores éstos reaccionan de forma lenta. Para poder acelerar y controlar dicha reacción se emplean energías de activación reguladas mediante procesos de activación térmica, por plasma, radiación electromagnética, etc. En la cámara los reactivos, mediante la energía de activación, entran en contacto reaccionando y generando un producto en estado sólido que se depositan sobre el sustrato y las paredes del reactor. En general, además de dicho producto, se obtienen otra serie de subproductos no útiles en dicho proceso y que son evacuados fuera del reactor a través de un canal de salida (Albella, 2003). El esquema de dicho proceso se representa en la figura 6.10.

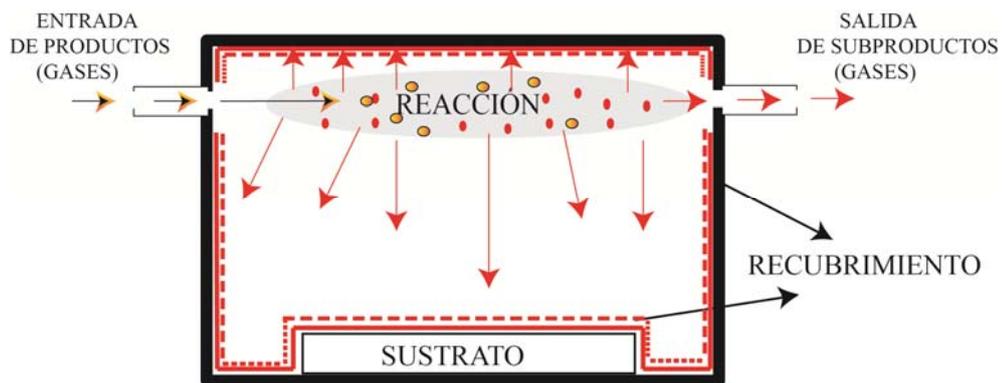


Figura 6.10. Proceso CVD (© 2003, J. M. Albella, pp. 241).

Como aplicaciones más importantes en el campo de la Óptica se utiliza esta técnica para la creación de cristales fotónicos (Ozturk et al., 2011), películas antirreflectantes (Kennedy et al., 2003) (Degel et al., 2013) (Jin et al., 2013), como guía de onda (Pérez et al., 2003) (Xu et al., 2004) y como constituyente básico de las fibras ópticas empleadas en los nuevos sistemas de telecomunicación (Pérez et al., 2003). El principal material empleado para el recubrimiento en este tipo de dispositivos es el SiO_2 (Albella, 2003).

La obtención del óxido de silicio se puede hacer de muy diversas maneras, pero el proceso más extendido es su obtención mediante la oxidación de SiH_4 a baja temperatura (300-500° C). El proceso de oxidación del SiH_4 puede seguir dos caminos dependiendo de las condiciones experimentales iniciales:



El óxido obtenido en esta reacción SiH_4/O_2 se denomina óxido de baja temperatura o LTO. Esta reacción es muy interesante cuando se trata de recubrir materiales de bajo punto de fusión. Si en esta reacción se incorpora amoníaco el producto final sería oxinitruro de silicio (SiO_xN_y). Este material puede ser depositado con la técnica de *CVD* a baja presión mediante activación térmica a unos 900°C , o bien mediante descarga eléctrica (*PACVD*) a 350°C . En ambos casos la proporción de enlaces de SiO/SiN puede ser controlada mediante la regulación en la cantidad relativa de O_2/NH_3 . Con ello se consigue controlar la transmitancia de la capa delgada en función de la longitud de onda. Así se puede hacer que el pico de absorción de una lámina delgada en el infrarrojo se desplace desde la posición de 860 cm^{-1} (que corresponde a la vibración del enlace Si-N), hasta la posición de 1070 cm^{-1} (correspondiente a la vibración del enlace de Si-O) (Albella, 2003).

El intervalo típico de espesores obtenidos mediante técnicas de deposición química de vapor se muestra en la tabla 6.V.

<i>CVD</i>								
<i>Espesor (μm)</i>	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	10^0	10^1	10^2	10^3	10^4
<i>Nº capas de SiO₂</i> <small>(Radio medio SiO₂=0.16nm)</small>	6.25	62.5	625	$625 \cdot 10^1$	$625 \cdot 10^2$	$625 \cdot 10^3$	$625 \cdot 10^4$	$625 \cdot 10^5$
<i>Nº capas de TiO₂</i> <small>(Radio medio TiO₂=0.2nm)</small>	5	$5 \cdot 10^1$	$5 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^7$

Tabla 6.V. Intervalo típico de espesores para las técnicas de deposición *CVD*. Se representa el número de capas equivalentes para el SiO_2 y TiO_2 .

De nuevo, como en la tabla 6.IV, se representa el número de capas para dichos grosores considerando como material depositado SiO_2 y TiO_2 . Si se analizan los valores para la rugosidad de este proceso se obtiene la figura 6.11.

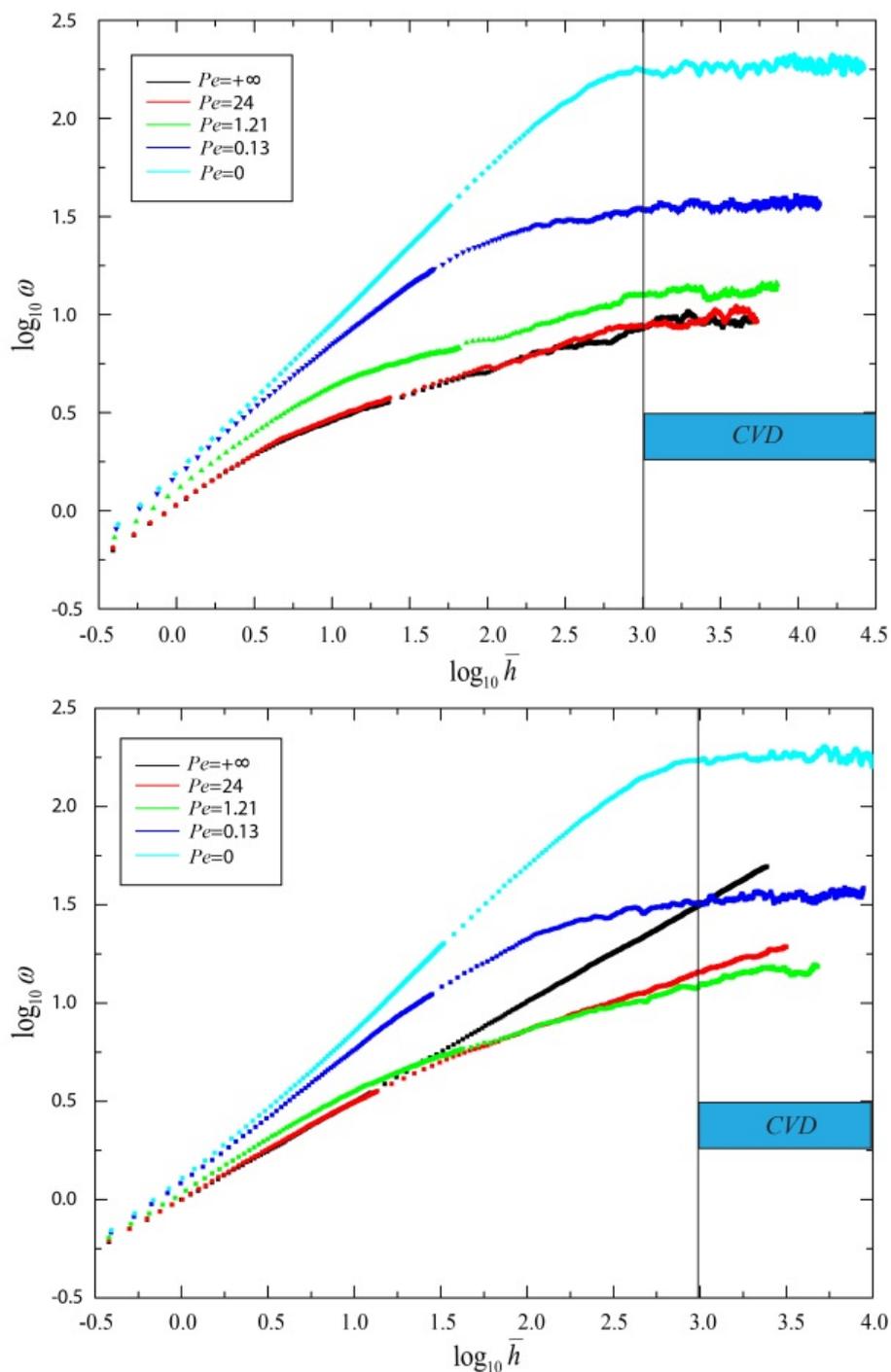


Figura 6.11. Evolución, en escala doblemente logarítmica, de la rugosidad en función del número de capas para distintos números de Peclet y ambos modelos (SARM arriba y PARM abajo). Se representa en colores los intervalos típicos de número de capas de los procesos CVD.

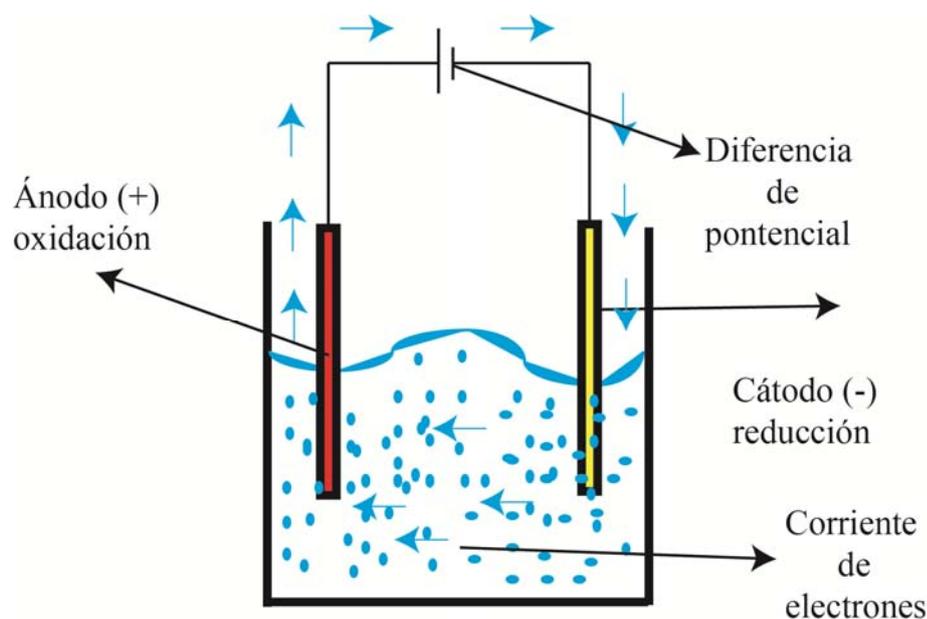
Se puede observar que mediante el CVD el número de capas depositadas es tan elevado que el sistema va a estar siempre en saturación, salvo para el caso RD en el cual nunca se llega a la saturación, lo que en este proceso no tiene importancia ya que mediante técnicas CVD no se consiguen depósitos totalmente compactos.

Como se ha visto, este método es muy empleado cuando la superficie que se quiere recubrir tiene una geometría complicada. En particular se emplea para los sistemas con cavidades rectangulares que se pueden encontrar en sistemas ópticos de guías de ondas o también en redes de difracción (Xu et al., 2004) (Gómez-Varela et al., 2010). De los dos modelos Monte-Carlo, el PARM es el que mejor conserva la forma inicial del sustrato en el tiempo (figura 6.25), en particular conserva mejor la forma inicial cuanto más balístico es el sistema. Por ello el PARM se ajustará mejor a la realidad física del sistema CVD.

6.2.2. Técnicas de solución.

DEPOSICIONES QUÍMICA EN FASE LÍQUIDA.

Este tipo de sistemas son aquellos en los que el proceso de deposición se realiza mediante el empleo de una fase líquida a través de la cual se produce una transferencia de electrones. En esta fase se producen reacciones de oxidación y reducción. Existen dos posibilidades: procesos en los cuales se consiguen una reacción química mediante el uso de una corriente eléctrica (electrólisis) y procesos en los que una reacción química produce una determinada corriente (pila galvánica) (Albella, 2003). En cualquiera de los casos el uso de celdas o células galvánicas es necesario. Estas constan de las partes que se muestran en la figura 6.12.



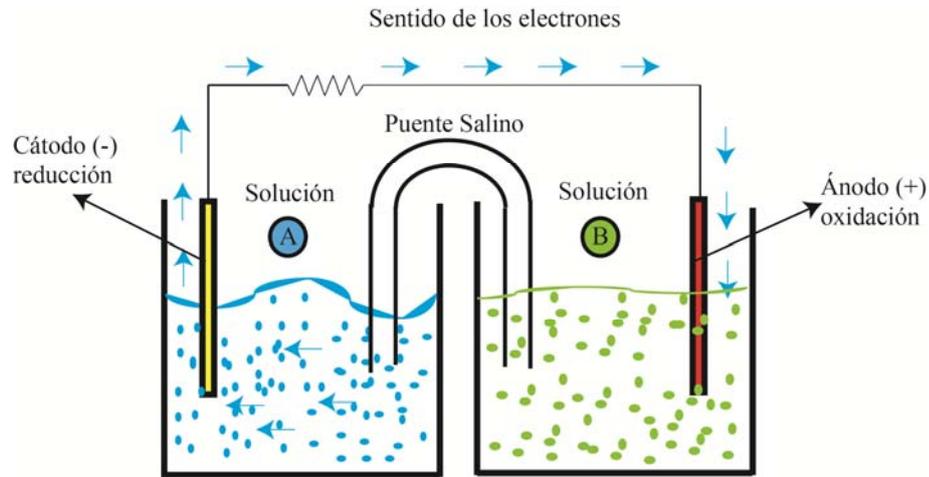


Figura 6.12. Célula electrolítica (página anterior) y célula galvánica (página actual) (© 2003, J. M. Albella, pp. 293).

Este tipo de dispositivos se caracterizan por tener una alta efectividad en relación al coste de producción. Son métodos muy simples estructuralmente, pudiéndose realizar depósitos de sustratos de muy diversas geometrías, ya que el método consigue depósitos muy bien conformados.

Los procesos de deposición en fase líquida pueden ser separados en dos grandes grupos: aquellos en los que se ha aplicado un campo eléctrico externo (métodos electroquímicos) y los que no (métodos químicos). Veamos con más detenimiento ambos:

1- Métodos químicos (ausencia de campo eléctrico externo): Estos pueden dividirse a su vez en:

a- Reducción química homogénea (Chemical Reduction Plating):

Se caracteriza por ser un método en el que el sustrato no juega ningún papel principal en la deposición. En él se produce la reducción de iones metálicos de una disolución mediante un agente reductor que se añade justo antes de su utilización. La reacción se denomina homogénea ya que dicha reducción se da en toda la disolución. Con el fin de que dicha reacción se potencie en el lugar exclusivo del sustrato, el agente reductor se aplica en dicha zona mediante el empleo de un pulverizador, aun así el depósito se produce dentro de toda la

celda electroquímica.

Este método es empleado para el recubrimiento de superficies de geometría compleja, en particular se utiliza para el recubrimiento de espejos a partir de una sal de plata (AgNO_3) y en general para recubrimientos ornamentales con Cobre y Oro (Albella, 2003).

b- Reducción química autocatalítica (Electroless Plating):

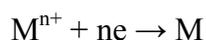
Este tipo de procesos se basa en la generación de una reacción redox entre la disolución acuosa de un metal a depositar y un agente reductor. El sustrato podrá ser metálico o no metálico. En este caso el depósito solo se forma sobre la superficie del sustrato a recubrir y no en toda la solución como en el caso anterior, con lo cual es una técnica de deposición selectiva. Con esta técnica se puede conseguir deposiciones sobre sustratos aislantes mediante la “sensibilización” previa de éstos con ellos mismos, de ahí el adjetivo de autocatalítico (Albella, 2003).

En este tipo de reacciones son fundamentales la concentración de iones, el pH y la temperatura de reacción (Albella, 2003).

Al igual que en el caso anterior se consiguen depósitos con alta conformabilidad, aunque presentan como principal inconveniente la dificultad de control de la velocidad de deposición, la baja adherencia de la lámina delgada al sustrato y su alta porosidad.

2- Métodos electroquímicos (electrodeposición de metales, aleaciones y semiconductores):

En estos métodos es fundamental el empleo de un campo eléctrico exterior, así como la utilización de un sustrato metálico (no sirven los no metales). La reacción que se produce con este método es del tipo:



siendo M el metal a depositar.

Esta técnica es muy empleada industrialmente, ya que con ella se pueden recubrir fácilmente superficies con metales, aleaciones y compuestos inorgánicos. En el caso de que el material a recubrir lo haga con acero o zinc, entonces a este método se le denomina galvanización, cuya finalidad fundamental es la de evitar la corrosión del material recubierto, así como dar un aspecto exterior bonito y endurecer la capa exterior del material.

La electrodeposición consiste básicamente en pasar una corriente eléctrica a través de una solución que contiene los iones metálicos que se desean depositar y el electrodo metálico objeto de ser metalizado o chapado. El mismo electrodo metálico sirve de cátodo para la reacción (Albella, 2003).

Los parámetros más importantes que influyen en el control del proceso de deposición son la densidad de corriente, el tiempo, la temperatura, el pH, la agitación del electrolito y la composición y pureza de éste.

Con este método no se pueden conseguir buenas conformaciones (depende de la geometría) ya que aparecen problemas o efectos de borde en el sustrato. En los puntos de radio de curvatura pequeños el campo eléctrico aumenta desmesuradamente, produciéndose una deposición incontrolada en dicho punto (Gettys et al., 1995). Por el contrario, las adhesiones de las capas a los sustratos son buenas. Con el fin de describir mejor este efecto construimos una celda electroquímica bidimensional con dos electrodos longitudinales de cobre (Cu). En uno de ellos se trazó una cavidad rectangular y se estableció una diferencia de potencial de 20 V dentro de una solución de sulfato de cobre. Los resultados que se obtuvieron se presentan en la figura 6.13.

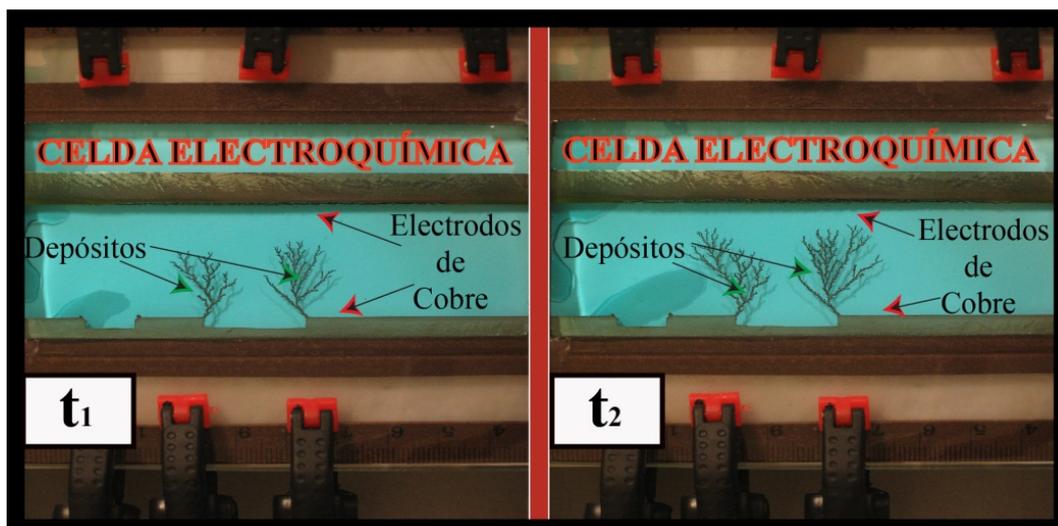


Figura 6.13. Efecto de borde a distintos instantes de tiempo ($t_1 < t_2$) en una deposición electroquímica de sulfato de cobre entre dos electrodos de Cu con una diferencia de potencial de 20 V.

En la figura 6.13 se puede observar el crecimiento desmesurado del sustrato en las dos esquinas de la cavidad rectangular debido al aumento de campo eléctrico en dichos puntos.

El intervalo típico de espesores obtenidos mediante técnicas electroquímicas se muestra en la tabla 6.VI.

Electroquímicas								
Espesor (μm)	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	10^0	10^1	10^2	10^3	10^4
N° capas de SiO_2 (Radio medio $\text{SiO}_2=0.16\text{nm}$)	6.25	62.5	625	$625 \cdot 10^1$	$625 \cdot 10^2$	$625 \cdot 10^3$	$625 \cdot 10^4$	$625 \cdot 10^5$
N° capas de TiO_2 (Radio medio $\text{TiO}_2=0.2\text{nm}$)	5	$5 \cdot 10^1$	$5 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^7$

Tabla 6.VI. Intervalo típico de espesores para las técnicas de deposición electroquímica. Se representa el número de capas equivalentes para el SiO_2 y TiO_2 .

De nuevo, como en las tablas 6.IV y 6.V, se representa el número de capas para dichos grosores, considerando como material depositado SiO_2 y TiO_2 . Si se analiza entonces los valores de la rugosidad para este proceso se obtiene la figura 6.14.

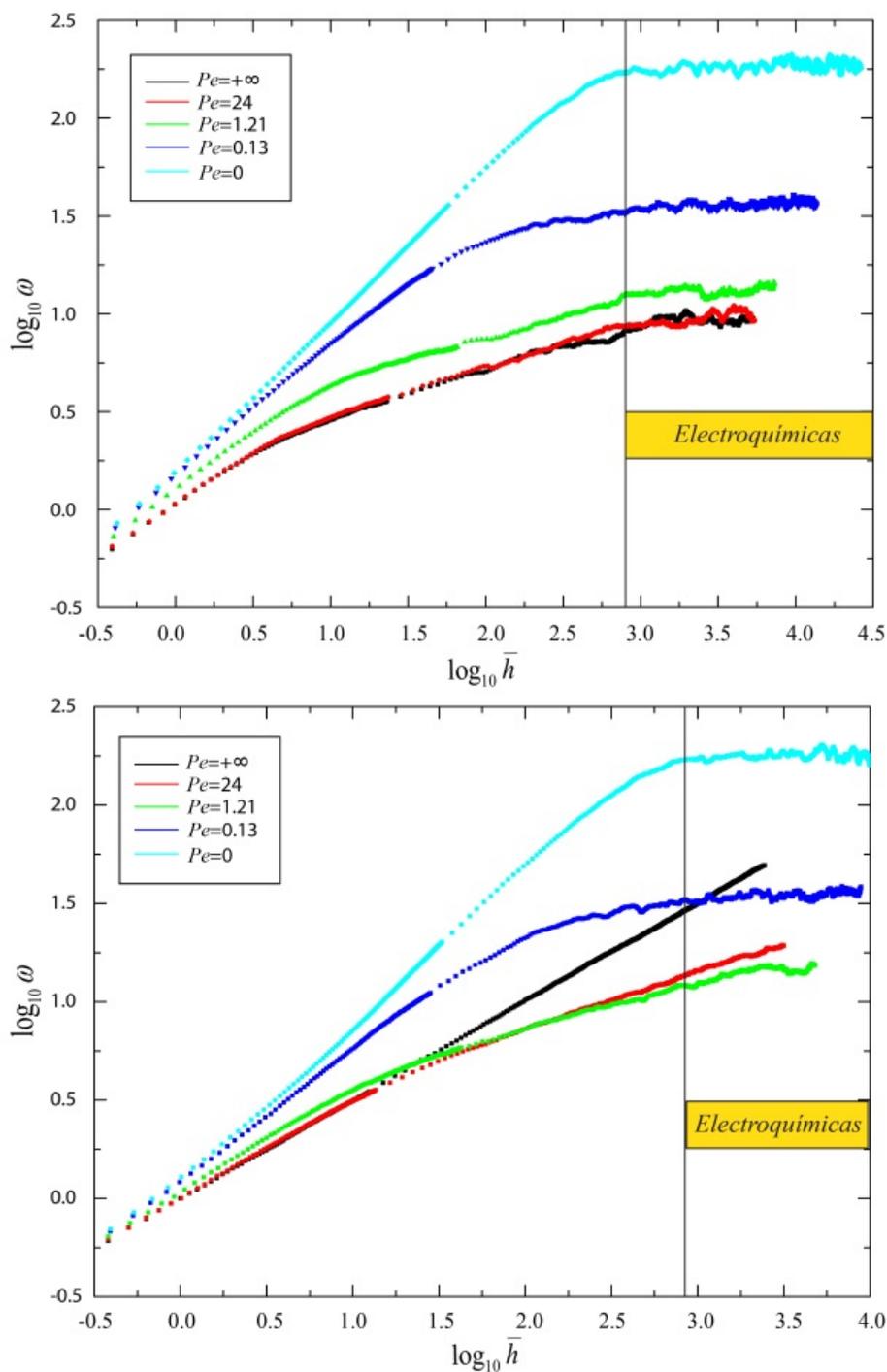


Figura 6.14. Evolución, en escala doblemente logarítmica, de la rugosidad en función del número de capas para distintos números de Peclet y ambos modelos (SARM arriba y PARM abajo). Se representa en colores los intervalos típicos de número de capas de los procesos electroquímicos.

En la figura 6.14 se observa que para los procesos electroquímicos el número de capas depositadas es siempre tan elevado que el sistema va a encontrarse en saturación, salvo para el caso RD.

Todos estos métodos pueden ser utilizados de forma combinada para la

obtención de recubrimientos metálicos con las propiedades que se necesita, pudiéndose conseguir recubrimientos metálicos sobre sustratos aislantes. En particular se pueden hacer deposiciones de semiconductores como el CdS, CdTe, etc. los cuales son ampliamente empleados en la creación de dispositivos fotovoltaicos (Electro Optics, 2012).

RECUBRIMIENTO POR SOL-GEL.

La técnica de recubrimiento por Sol-Gel permite la preparación de vidrios y otros óxidos inorgánicos a temperatura ambiente. Con esta propiedad térmica fundamental es factible la preparación de matrices sólidas con cualquier tipo de molécula orgánica en su interior, la cual se degradaría en procesos donde la temperatura de trabajo fuera superior (Albella, 2003).

El proceso de Sol-Gel se esquematiza en la figura 6.15.

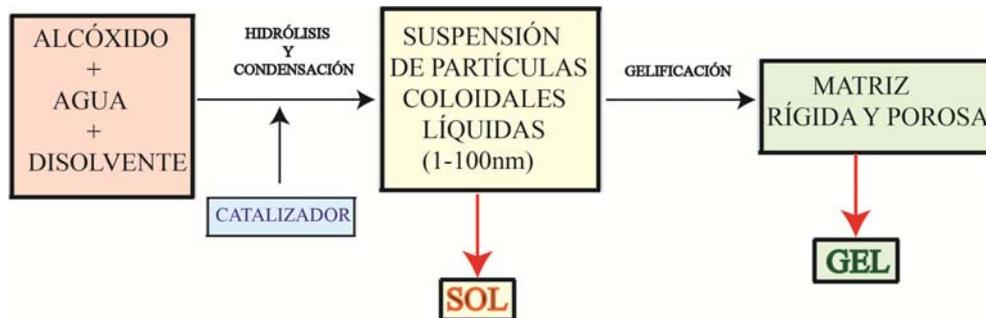


Figura 6.15. Esquema del proceso Sol-Gel.

En este proceso es esencial la elección del alcóxido ya que dependiendo del tamaño y estructura de las partículas primarias que lo conforman, así como de la capilaridad y velocidades de condensación, se conseguirán unas u otras microestructuras del sólido final. El disolvente permite la miscibilidad entre el alcóxido y el agua. Por otra parte, el catalizador se emplea debido a la baja reactividad de este tipo de reacciones, en particular con alcóxidos de silicio que es uno de los que más uso industrial tiene, sobre todo en el desarrollo de circuitería integrada. El catalizador en estos casos puede ser ácido o básico, dependiendo del tipo de producto final que se quiera. Si lo que se necesita es un material final denso y con tamaño de poro pequeño, se utilizará un catalizador ácido, y justamente lo contrario para uno básico (Albella,

2003).

La ventaja principal que describe este proceso es su versatilidad. Entre sus principales características se encuentran:

- a) Se consiguen matrices sólidas con alta estabilidad mecánica, inactividad química, transparencia óptica y flexibilidad en su estructura física.
- b) Al tratarse de un método que parte de unos precursores líquidos a temperatura ambiente, permite la introducción de aditivos orgánicos, el control de la estequiometría de los reactivos, y la naturaleza de los catalizadores, alcóxidos, disolventes, etc.
- c) Proporciona un método de obtención de vidrios a temperatura ambiente, pudiendo incluir en dicho material cualquier molécula orgánica, la cual mantendrá intacta todas sus propiedades.
- d) El producto final obtenido puede tener la morfología estructural que se desee en forma de piezas monolíticas, partículas, fibras y capas delgadas.

El intervalo típico de espesores obtenidos mediante técnicas de Sol-Gel se muestra en la tabla 6.VII.

Sol-Gel								
<i>Espesor (μm)</i>	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	10^0	10^1	10^2	10^3	10^4
<i>Nº capas de SiO₂</i> <small>(Radio medio SiO₂=0.16nm)</small>	6.25	62.5	625	$625 \cdot 10^1$	$625 \cdot 10^2$	$625 \cdot 10^3$	$625 \cdot 10^4$	$625 \cdot 10^5$
<i>Nº capas de TiO₂</i> <small>(Radio medio TiO₂=0.2nm)</small>	5	$5 \cdot 10^1$	$5 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^7$

Tabla 6.VII. Intervalo típico de espesores para las técnicas de deposición Sol-Gel. Se representa el número de capas equivalentes para el SiO₂ y TiO₂.

Analizando los valores de la rugosidad para este proceso se obtiene la figura 6.16.

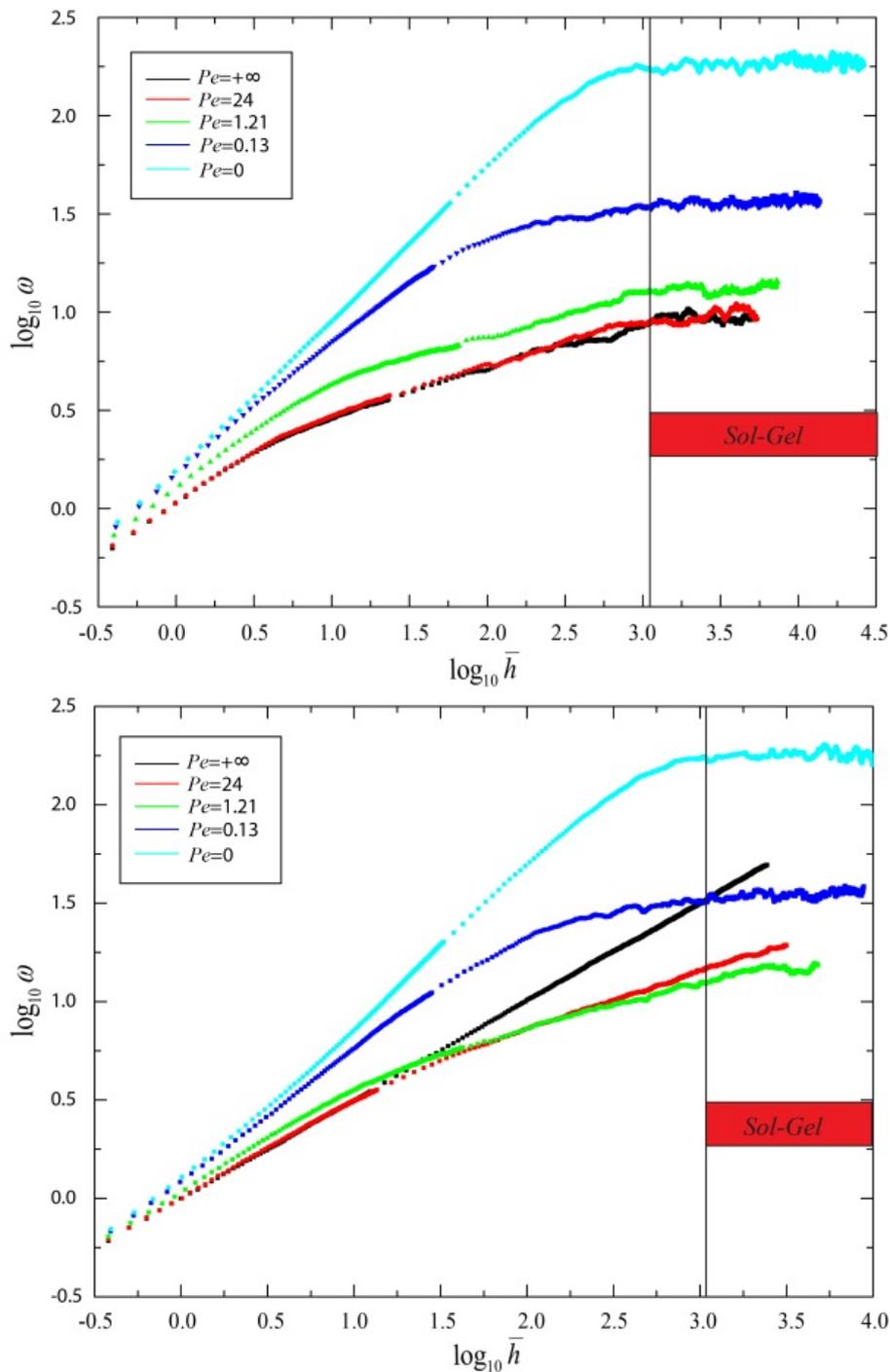


Figura 6.16. Evolución, en escala doblemente logarítmica, de la rugosidad en función del número de capas para distintos números de Peclet para los modelos SARM y PARM (arriba y abajo respectivamente). Se representa en colores los intervalos típicos de números de capas de los procesos Sol-Gel.

Se puede observar que mediante estas técnicas el número de capas depositadas es tan elevado que el sistema siempre se va a encontrar en saturación salvo para el caso RD.

Debido a que en este trabajo de investigación está centrado en morfologías de

capa fina se va a ver cuáles son los diferentes métodos industriales existentes para su obtención. La primera patente de fabricación de capa fina en procesos de Sol-Gel fue realizada en 1939 por la industria Schott (Albella, 2003). Existen muy diversos métodos para realizar este tipo de procesos, pero los más importantes a nivel industrial son dos: el método de *Inmersión (Dip-Coating* o DC) y el de *Centrifugación (Spin-Coating* o SC). Estos dos métodos se emplean para conseguir recubrimientos muy finos con espesores de capa de gran precisión y muy buena calidad superficial (Albella, 2003).

En el *Método de Inmersión* (realizado por primera vez en el año 1959) el sustrato a recubrir se introduce dentro de un tanque de Sol. Este sustrato debe estar completamente limpio para evitar la contaminación del recubrimiento, debiendo tener una alta calidad en cuanto a la rugosidad superficial con el fin de no causar inhomogeneidades en dicho recubrimiento. Una vez introducido el sustrato, debe ser extraído del baño de Sol con una velocidad de extracción que dependerá de la viscosidad del líquido, del grosor de la capa que se quiera depositar y de la fuerza de la gravedad (Albella, 2003). Una vez extraído se dejará drenar el Sol, para posteriormente pasar a la evaporación y secado.

Esta técnica tiene una amplia aplicación en cuanto que puede ser empleada independientemente del tipo de sustrato a recubrir y de su tamaño, además es de bajo coste y sencilla. En cuanto a sus limitaciones cabe citar la gran cantidad de Sol que debe emplearse para su realización y la limitación técnica de no poder crear dispositivos multicapas.

Cuando el tamaño del sustrato no sea superior a 10×10 cm, y se quiera obtener una deposición rápida entonces se empleará el *Método de Centrifugación (SC)*. Este proceso consiste en 4 pasos fundamentales. En un primer instante se deposita un exceso de líquido en la superficie del sustrato. Posteriormente se pasa a la centrifugación de dicho sustrato con una velocidad angular (ω), la cual provocará que el exceso de líquido fluya hacia el perímetro exterior y abandone el sustrato en forma de gotas. A medida que la película se hace más delgada, el líquido deja de abandonar el sustrato por efecto del aumento de la viscosidad. Una vez que se ha alcanzado el grosor de la capa, el proceso de centrifugado se para y se pasa al último paso, el de secado y evaporación. Con este proceso se consiguen depósitos de capas muy finas (alrededor de 1 μ m), se emplea muy poca cantidad de Sol, además de poder generar dispositivos multicapas muy fácilmente. Las principales limitaciones son el tamaño del sustrato (debe ser

pequeño) y la posibilidad de obtener inhomogeneidades en el espesor de la película.

Las aplicaciones de capa delgada con técnicas Sol-Gel son muy diversas y variadas siendo las más importantes las que tienen que ver con aplicaciones ópticas, electrónicas y de protección (Albella, 2003). En las aplicaciones ópticas se consigue la variación de algunas propiedades de la capa como pueden ser la reflectancia y transmisión, la coloración (filtros de luz), o las propiedades de almacenamientos ópticos. Así por ejemplo, el índice de refracción de una lámina delgada depositada por Sol-Gel puede depender de la velocidad angular (ω) con la que se hace girar el sustrato en un proceso de *Centrifugado* (SC). De esta forma se puede controlar la reflectancia de un vidrio antirreflejante a partir de dicha velocidad (Albella, 2003).

En cuanto a las aplicaciones eléctricas las más comunes son la creación de recubrimientos aislantes o conductores en circuitería integrada. Por otra parte, las aplicaciones protectoras más importantes son las relativas a la obtención de capas anticorrosivas, resistentes a la abrasión y procesos de planarización de superficies.

6.2.3. Técnicas de tratamiento superficial.

Este tipo de procesos, aunque comparten el mismo objetivo que los anteriores (conseguir mejorar las propiedades superficiales de un sustrato), se diferencian principalmente en que más que existir una verdadera deposición de capa fina, lo que se obtiene después del tratamiento es una capa superficial del mismo sustrato con propiedades mejoradas.

Por tanto, no existe una deposición real de partículas ni un crecimiento de material sobre el sustrato, lo cual lleva a afirmar que no pueden ser en general descritos por los modelos que se trató en este trabajo de investigación. Aun así se citará y explicará someramente los distintos tratamientos superficiales más importantes que se utilizan industrialmente con el fin de poder dar una visión general y global de los distintos métodos de preparación de capas delgadas.

PULIDO ELECTROQUÍMICO Y QUÍMICO.

Este tipo de proceso viene a sustituir o complementar el proceso de pulido mecánico de piezas. Su principal utilización es para aquellas superficies con geometrías complicadas,

en las cuales el pulido mecánico no tiene suficiente sensibilidad para conseguir superficies de alta tasa de planarización.

Para ello se procede como sigue, la pieza metálica que se desea pulir se sitúa como ánodo en un baño electrolítico. Así cuando la corriente eléctrica pasa por él y en particular por todas sus partes salientes o convexas, se produce un proceso de planarización de dicha superficie. La eficacia del pulido depende fuertemente de la composición y estructura del compuesto metálico a pulir, de tal manera que se conseguirá mayor eficiencia cuanto más homogéneo sea el material a trabajar. En particular, el aluminio, material que se utiliza ampliamente en sistemas ópticos (Lehmuskero et al., 2007) (Ordal et al., 1985) (Rakić et al., 1998), suele pulirse con disoluciones acuosas de ácido oxálico, sulfúrico y peróxido de hidrógeno.

RECUBRIMIENTO DE CONVERSIÓN.

Son procesos en los cuales la interfase del sustrato metálico se hace reaccionar con una solución. En este caso parte del material superficial del sustrato reacciona con dicha solución y se pierde, con lo cual es necesario el empleo de sustratos suficientemente gruesos. De todos los posibles procesos, los más comunes son los de óxido, cromatados y los fosfatados.

La conversión por óxido tiene generalmente la finalidad de conseguir acabados en negro cuyo empleo en Óptica es la de disminuir la reflectancia o bien aumentar la absorbancia en células solares (Electro Optics, 2012) y dispositivos ópticos.

Los cromatados tienen como principal objetivo proteger de la corrosión y servir de base para nuevos recubrimientos, empleando para ello soluciones de cromo hexavalente, sobre sustratos de Mg, Al, Zn, Cd, Cu, Sn o Ag (Ordal et al., 1985) y (Rakić et al., 1998).

Por último, los fosfatados se utilizan con el fin de mejorar las características de la superficie metálica, ya que aumentan la posterior adhesión de pinturas sobre dicha superficie, dado que generan una capa con rugosidad suave. Para ello se utilizan soluciones de ácido fosfórico sobre Mn, Fe o Zn.

PROCESOS DE OXIDACIÓN DE METALES Y SEMICONDUCTORES.

Estos procesos consisten en la oxidación superficial del sustrato metálico o semiconductor. Este tipo de proceso es ampliamente utilizado en la creación de circuitería integrada, redes de difracción (Gómez-Varela et al., 2010) y de guías ópticas (Xu et al., 2004).

Esta técnica se puede llevar a cabo de dos maneras distintas:

a) Oxidación Térmica:

Esta variante es la más empleada en la creación de circuitos integrados, el dispositivo funcional se muestra en la figura 6.17.

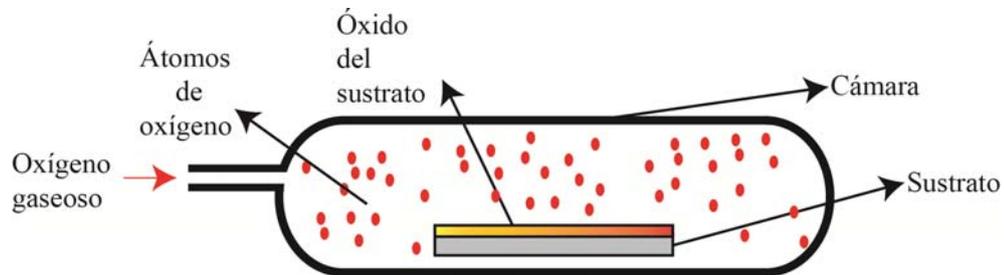


Figura 6.17. Horno de oxidación térmica.

Se introduce en un horno (normalmente un recipiente de cuarzo calentado) oxígeno en fase gaseosa donde se encuentra el sustrato a oxidar. Normalmente dicho sustrato suele ser de silicio, consiguiendo así formar su óxido, el cual es uno de los mejores aislantes conocidos al ser estable y químicamente inerte. Además la interfase Si/SiO₂ tiene unas propiedades generales excelentes (Kennedy et al., 2003) (Xu et al., 2004).

Los factores que más influyen en el proceso de deposición según este método son la temperatura y el tiempo de exposición.

El proceso de oxidación térmica se puede llevar en atmósfera seca (sólo se introduce oxígeno puro), o bien húmeda (introduciendo vapor de agua). Se consiguen siempre velocidades de crecimiento superiores con atmósferas húmedas. Para un intervalo de temperaturas de [800-1100]° C, la velocidad de crecimiento en el caso húmedo es 6 veces mayor que en el caso seco.

b) Oxidación anódica:

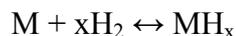
Con este tipo de oxidación se pretende conseguir en general proteger de la corrosión un metal o bien conferirle buenas propiedades mecánicas y eléctricas. Para ello la película de óxido se obtiene a partir de la polarización positiva de dicho metal (ánodo) tanto en un plasma como en una disolución electrolítica (Albella, 2003). En ambos casos el sustrato a recubrir actuará como ánodo (electrodo positivo), mientras que como cátodo se utilizará un metal noble o un conductor inerte.

El grosor de la capa de óxido formada será proporcional al voltaje aplicado entre los electrodos (Ley de Faraday), estando limitado dicho voltaje al límite de ruptura eléctrica del sustrato.

Unas de las ventajas fundamentales de este tipo de proceso, en comparación con la oxidación térmica, es que se lleva a cabo a temperatura ambiente. Esto permite el empleo de sustratos que se degraden a altas temperaturas y se pueda conservar la estructura cristalina y de impurezas de dicho material (Albella, 2003).

LA HIDRURACIÓN.

Es un proceso por el cual un metal absorbe de forma reversible átomos de hidrógeno. Este tipo de procesos superficiales son empleados básicamente como acumuladores de energía. Para ello se emplea la reacción directa:



Como sustratos se emplean Ti, Ni, LaCo₅ o LoNi₅ (Albella, 2003).

TRATAMIENTO POR ATAQUE QUÍMICO. SILICIO POROSO.

Mediante este tipo de procesos se puede conseguir convertir material compacto en poroso. Utilizando los electrolitos adecuados (HF y etanol para el silicio), se puede conseguir una capa superficial de material poroso, en la cual es controlable el tamaño de dichos poros. El tiempo de tratamiento suele ser de minutos (Albella, 2003).

Esta técnica es muy empleada en aplicaciones optoelectrónicas. En particular se emplea para conseguir que el silicio tenga propiedades fotoluminiscentes en el visible. Es sabido que el silicio tiene una banda de energía prohibida indirecta (gap), lo cual le permite únicamente emitir luz en el infrarrojo cercano (1.1 eV). Sin embargo, el silicio poroso posee un gap de 2.2 eV, así pues, mediante este tratamiento se consigue convertir silicio compacto en poroso alterando sus propiedades ópticas.

En particular se consigue además que el silicio posea propiedades fotoluminiscentes, electroluminiscentes (al establecer contactos eléctricos sólidos) y semi-transparentes. Por tanto, con este tratamiento puede ser empleado en dispositivos electroluminiscentes, fotodetectores, células solares fotovoltaicas y sensores de gases (Albella, 2003) (Kennedy et al., 2003).

6.3. Aplicaciones ópticas específicas de los modelos sobre superficie plana.

Una vez analizada la relación entre los modelos SARM y PARM y los procesos industriales de creación de capa fina, se estudiará de forma más concreta las posibles aplicaciones que los modelos SARM y PARM tienen en el campo de la Óptica.

En general los materiales no presentan todas las características funcionales o decorativas que se necesitan. Por tanto, es necesario el uso de materiales compuestos los cuales estarán conformados por diversas capas que mejorarán su comportamiento final. En particular los dispositivos ópticos empleados actualmente se caracterizan por tener un alto nivel de especificidad (Ozturk et al., 2001), (Huang et al., 2013), (Gómez-Varela et al., 2010), (Nieto et al., 2009), (Jin et al., 2013), (Kennedy et al., 2003) y (Xu et al., 2004), lo cual lleva a diseñar y construir sistemas altamente complejos donde el empleo de diversos materiales lleve finalmente a obtener el producto deseado. Así, en el campo de la Óptica, el control de la reflectancia (Degel et al., 2013) y (Jin et al., 2013), la transmitancia (Xu et al., 2004) y (Shunli et al., 2000), el índice de refracción

(Amotchkina et al., 2011) y (Jin et al., 2013) y el parámetro de extinción (Amotchkina et al., 2011) y (Jin et al., 2013) es el principal caballo de batalla. Como se muestra en la tabla 6.VIII, existen una gran cantidad de dispositivos ópticos que emplean recubrimientos de capa delgada, que mejoran sus características.

PRODUCTO	USO/FUNCIÓN DEL RECUBRIMIENTO
Displays	Recubrimientos antirreflectantes que aumenten el contraste, electrodos transparentes, pantallas de cristal líquido.
Fotografía, vídeo y gafas	Recubrimientos antirreflectantes en espejos y filtros.
Iluminación	Recubrimientos de ahorro de energía en lámparas regenerativas, reflectores fríos y proyectores de películas.
Instrumentación y láseres	Recubrimientos interferenciales aplicados como antirreflectantes, divisores de haz, espejos, filtros, polarizadores de alta potencia.
Almacenamiento de información	Sistemas de alta reflectancia para discos, cabezas de lectura y escritura.
Edificios	Recubrimientos de control solar en ventanas de edificios, escaparates y ventanas inteligentes.
Joyería y arte	Efectos de color e iridiscencia.
Substratos flexibles	Recubrimientos interferenciales en pantallas touchscreens, reflectores solares, espejos ligeros y embalados de plástico.
Automóviles	Recubrimientos reflectantes y anti-deslumbramiento en espejos retrovisores, recubrimientos duros para las ventanas de plástico, recubrimientos reflectores del calor en ventanas.

Tabla 6.VIII. Uso y función de recubrimientos en productos ópticos (© 2003, J. M. Albella, pp. 622).

La respuesta óptica final de un sistema dependerá de la capa delgada que lo recubra. Así las fases relativas de los haces que interfieren están determinadas por los espesores de las distintas capas, mientras que su amplitud es una función de las propiedades de los materiales empleados en su construcción (Albella, 2003).

Es deseable que la capa delgada que recubra el sustrato presente una serie de características, las cuales se resumen en la tabla 6.IX.

PROPIEDAD	CARACTERÍSTICA DESEABLE
Índice de refracción	Definido, homogéneo y reproducible.
Transmisión	Alta, coeficiente de extinción $<10^{-4}$.
Dispersión	Baja, $<10^{-4}$ para una capa $\lambda/4$.
Espesor geométrico	Definido, reproducible.
Tensión	Baja, definida, reproducible.
Adherencia	Alta.
Dureza	Alta, al menos como el vidrio.
Térmicamente estables	$[-200,+400]^{\circ}$ C.
Solubilidad	Insolubles.
Resistencia a la radiación láser	Tan alta como sea posible.
Defectos estructurales	Tan pocos como sean posibles.

Tabla 6.IX. Propiedades deseables en capas delgadas con aplicaciones ópticas (© 2003, J. M. Albella, pp. 623).

Todas las propiedades anteriores deseables en capas delgadas están relacionadas con las magnitudes que describen los modelos SARM y PARM y que se referencian en la tabla 6.X.

PARÁMETRO DESCRIPTIVO DEL SUSTRATO	MAGNITUD FÍSICA RELACIONADA
<p>Altura media</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Número de modos que se propagan en una onda electromagnética. • Absorción y reflectividad óptica. • Índice de refracción y parámetro de extinción.
<p>Porosidad</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Defectos del recubrimiento. • Actividad química (catalizadores). • Resistencia mecánica. • Absorción óptica. • Superficie específica. • Densidad.
<p>Rugosidad</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Adherencia (procesos tribológicos). • Actividad química. • Superficie específica. • Absorción y reflectividad óptica.
<p>Momento de orden 3 y 4</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Actividad química. • Adherencia (procesos tribológicos). • Absorción y reflectividad óptica.
<p>Dimensión fractal</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Resistencia mecánica. • Defectos internos.
<p>Perfiles de densidad</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Resistencia mecánica. • Adherencia (procesos tribológicos).
<p>Energía de enlace y Perímetro</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Resistencia mecánica. • Estabilidad y actividad química. • Módulo de compresibilidad. • Degradación por calor. • Adherencia y dureza. • Superficie específica

Tabla 6.X. Magnitudes físicas relacionadas con los parámetros estadísticos que describen un depósito.

Una vez se conocen cuáles son las aplicaciones generales de los dispositivos de capa fina en el campo de la óptica, así como las características deseables para dichos recubrimientos, se abordará con mayor profundidad el estudio de diversas aplicaciones específicas. Es imposible abordar todas las existentes, con lo cual se elegirá aquellas más representativas y que más auge y rango de aplicación tienen en la actualidad.

6.3.1. Diseño de capas en sistemas ópticos.

En el diseño y creación de sistemas ópticos de capa delgada se hace uso de los fenómenos de interferencia y reflexión que las ondas electromagnéticas tienen en las diversas interfases que aparecen en el sistema sustrato-capa (Albella, 2003), (Ozturk et al., 2011), (Huang et al., 2013), (Gómez-Varela et al., 2010) y (Nieto et al., 2009). La respuesta espectral de dicho sistema (reflectancia y transmitancia) se puede modificar eligiendo adecuadamente la naturaleza, el número, el espesor y orden de las capas depositadas (Martins et al., 2013), (Hövel et al., 2010) y (García et al., 2013). En particular el grosor de dichas capas será uno de los parámetros más decisivos. Así, el caso más sencillo es el de un sistema formado por una monocapa sobre un sustrato, como se observa en la figura 6.18, sobre el cual incide una haz de luz de longitud λ . El espesor óptico nd (siendo n el índice de refracción y d el grosor de la capa) controlará el desfase entre las dos ondas reflejadas por cada una de las intercaras de dicha capa. Por tanto, si se quiere conseguir una interferencia destructiva el espesor óptico tendrá que ser un número entero de veces $\lambda/4$; por otra parte, si se desea que el desfase entre ambas ondas sea nulo, la capa tendrá un espesor óptico de valor un número entero de veces $\lambda/2$. A las capas con espesor $\lambda/4$ se les denomina habitualmente capas lambda cuartos o de cuarto de onda, y constituyen la base para el diseño de filtros interferenciales multicapa (Albella, 2003). A modo de ejemplo analizaremos las propiedades y características de una capa lambda cuartos.

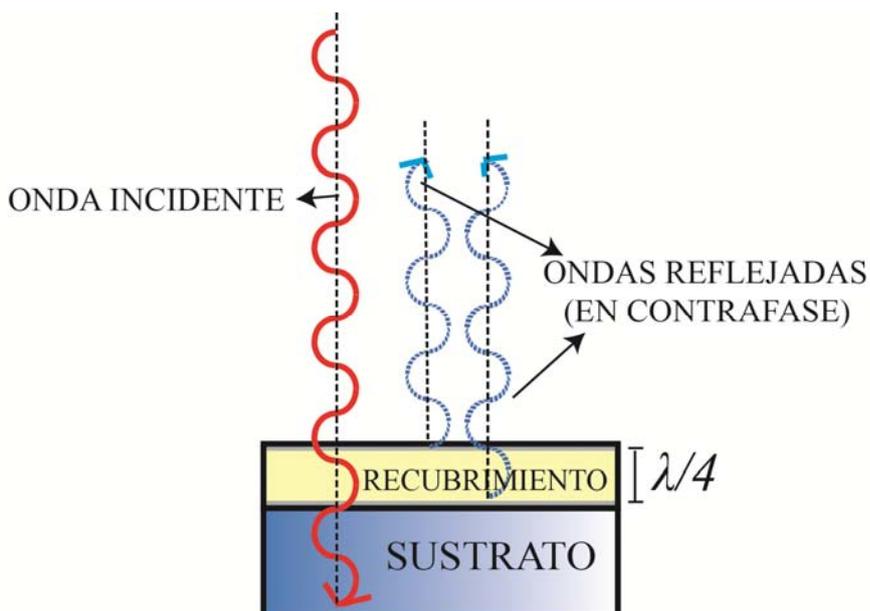


Figura 6.18. Incidencia de una onda electromagnética sobre un conjunto sustrato-capa, con espesor de $\lambda/4$ (© 2003, J. M. Albella, pp. 624).

Como se verá posteriormente, el conocimiento del espesor de dicha capa es fundamental para poder predecir cada una de las magnitudes físicas que caracterizarán el recubrimiento: rugosidad, porosidad, energía de enlace, perfiles de densidad, etc.

Teóricamente este tipo de sistemas puede abarcar un enorme rango de longitudes de onda, como se muestra en la tabla 6.XI. Aunque las más típicas y de mayor utilización están dentro del espectro visible.

LONGITUD DE ONDA DEL ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO									
RAYOS γ	RAYOS X	U.V. Extremo	U.V. Cercano	VISIBLE	INFRARROJO Cercano	INFRARROJO Medio	INFRARROJO Lejano	MICROONDAS	ONDAS DE RADIO
<10pm	<10nm	<200nm	<380nm	<780nm	<2.5 μ m	<50 μ m	<1mm	<30cm	<1m

Tabla 6.XI. Longitudes de onda del espectro electromagnético.

Como se ha mencionado anteriormente las capas delgadas están formadas por diversos tipos de materiales, siendo los más empleados el SiO₂, el TiO₂ y el Al₂O₃. El tamaño medio de dichas moléculas ronda los 0.2 nm³⁰, con lo cual mediante sencillos

³⁰ El tamaño exacto de las moléculas es imposible de determinar según el Principio de Incertidumbre de Heisemberg, por lo que se utilizará una media aproximada. Los cambios en los resultados finales serán

cálculos se puede obtener el número promedio de capas que tiene un recubrimiento lambda cuartos para cada longitud de onda. Si se divide la longitud de onda por cuatro se obtiene el grosor en nanómetros de la capa lambda cuartos, cuyos resultados se presentan en la tabla 6.XII.

ESTIMACIÓN DEL GROSOR (nm) Y NÚMERO DE CAPAS QUE CONFORMAN LA CAPA LAMBDA CUARTOS PARA CADA LONGITUD DE ONDA									
RAYOS γ	RAYOS X	U.V. Extremo	U.V. Cercano	VISIBLE	INFRARROJO Cercano	INFRARROJO Medio	INFRARROJO Lejano	MICROONDAS	ONDAS DE RADIO
$<25 \cdot 10^{-4}$	<2.5	<50	<95	<195	<625	<12500	$<25 \cdot 10^4$	$<75 \cdot 10^6$	$<25 \cdot 10^7$
$<125 \cdot 10^{-4}$	<12.5	<250	<475	<975	<3125	<62500	$<125 \cdot 10^4$	$<375 \cdot 10^6$	$<125 \cdot 10^7$

Tabla 6.XII. Grosor en nm³¹ y número de capas de la capa lambda cuartos para cada longitud de onda (arriba y abajo respectivamente).

El conocimiento del número medio de capas permitirá saber en qué momento del crecimiento se encuentra el sistema, con lo que se podrá conocer las diferentes magnitudes físicas que lo caracterizan. A continuación estudiaremos las más importantes.

EVOLUCIÓN DE LA ALTURA MEDIA DE LA CAPA DELGADA.

Como predicen los modelos de crecimiento teóricos SARM y PARM, la velocidad de crecimiento de una capa delgada varía en el tiempo. Según se vio en el apartado 5.1.2 este comportamiento se divide en tres regiones. Una región inicial con pendiente de crecimiento 0.0025, la cual era independiente del número de Peclet y tenía un rango de aplicación de aproximadamente las primeras 10^2 partículas depositadas. La segunda zona de evolución que se extiende desde unas 400 partículas hasta 10^4 , tomando la pendiente de crecimiento un valor máximo que puede variar desde 1 hasta 1.48 (dependiente del número de Peclet). Por último el sistema se estabiliza en torno a las 10^6 partículas alcanzando una pendiente de crecimiento variable con el número de

prácticamente inapreciables para tamaños de las moléculas en un rango extenso.

³¹ En general el orden de magnitud de las capas finas va desde los nanómetros hasta los milímetros. Por tanto para los rayos γ , las ondas de radio y parte del infrarrojo no se suelen construir este tipo de depósitos.

Peclet (tablas 5.1.I y 5.1.II).

El conocimiento de la región en la que se encuentra el sistema es determinante ya que una mayor pendiente de crecimiento implica que este es más sensible a la variación de altura. Gráficamente se puede ver estas dependencias para las distintas radiaciones electromagnéticas empleadas en la figura 6.19.

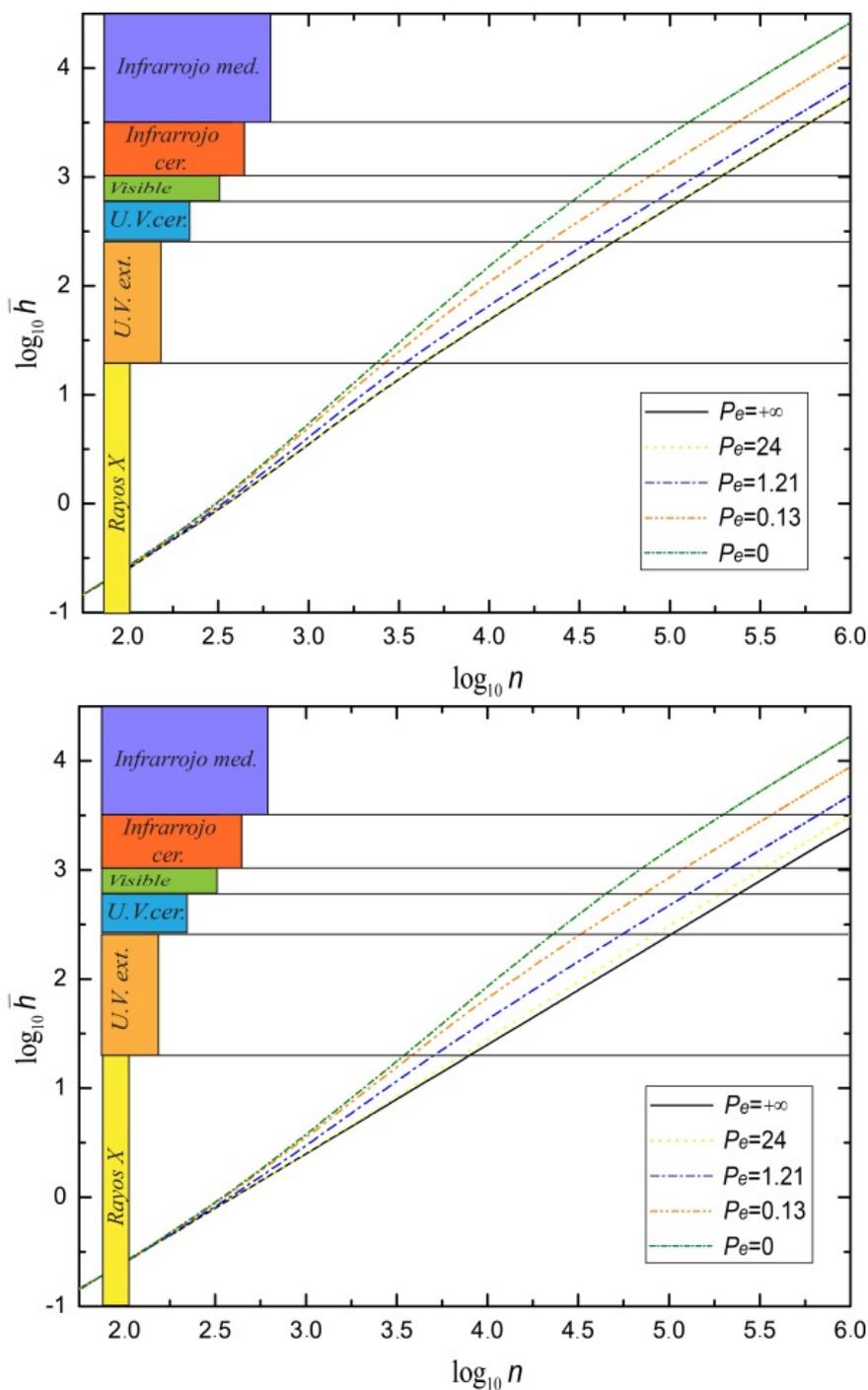


Figura 6.19. Representación, en escala doblemente logarítmica, de la altura media del recubrimiento en función del tiempo para distintas longitudes de onda para los modelos SARM y PARM (arriba y abajo respectivamente) a distintos números de Peclet.

La figura 6.19 permite afirmar que, para los anteriores grosores y tamaños de partículas, los Rayos X se encuentran en la primera fase de evolución de la \bar{h} , en la cual la pendiente de crecimiento es de 0.0025. Por otra parte, una región de los Rayos X hasta el infrarrojo cercano se encuentra en la zona de transición. Por último, los infrarrojos medios y parte de los cercanos se encuentran en la región de crecimiento lineal, en la que dependiendo del número de Peclet la evolución de la altura media tendrá una pendiente de crecimiento distinto. Así, las capas lambda cuartos desarrolladas para las longitudes de onda que van desde aproximadamente la mitad de los Rayos X hasta la mitad del infrarrojo cercano son las más sensibles al tiempo de deposición, ya que el exponente de evolución es mayor y pequeñas variaciones temporales producirán grandes desviaciones en la altura de la capa. Por ello habrá que poner especial atención en controlar exhaustivamente el tiempo de deposición en los procesos industriales asociados a las capas que trabajen en dicho rango, con el fin de que la tolerancia de deposición sea la mínima posible. La figura 6.19 también indica el número de partículas necesarias que habrá que depositar para poder obtener la capa deseada en función del número de Peclet. La tabla 6.XIII contiene un resumen de estos resultados.

EXPONENTES DE CRECIMIENTO DE LA CAPA DELGADA PARA CADA LONGITUD DE ONDA									
RAYOS γ	RAYOS X	U.V. Extremo	U.V. Cercano	VISIBLE	INFRARROJO Cercano	INFRARROJO Medio	INFRARROJO Lejano	MICROONDAS	ONDAS DE RADIO
1ª Región <i>(Exponente 0.025)</i>	Zona de Transición <i>(Zona más sensible de crecimiento)</i>					3ª Región <i>(Exponente variable con el Peclet)</i>			

Tabla 6.XIII. Estimación aproximada para diferentes longitudes de onda de las zonas de crecimiento de la altura media para la capa lambda cuartos.

Es importante hacer constar que las divisiones entre unas regiones y otras son aproximadas, ya que se está utilizando un tamaño de partícula generalizado, con lo que el número de capas que conforma el sustrato es aproximado. Por otra parte, los intervalos utilizados en la evolución de la \bar{h} (tablas 5.1.I. y 5.1.II.) son valores medios sobre los números de Peclet que aparecen en dichas tablas.

Aun así es lícito hacer estas aproximaciones pudiendo ser más precisos en el método si se conociese exactamente la naturaleza de las partículas empleadas, el número de capas y el valor del número de Peclet que se utiliza experimentalmente.

El conocimiento del grosor de la capa fina va a afectar directamente, entre otros parámetros, al valor del índice de refracción y al parámetro de extinción en el caso de metales (Lehmuskero et al., 2007), (Hövel et al., 2010), (Ordal et al., 1985), (Rakić et al., 1998), (Amotchkina et al., 2011) y (Vries et al., 2007). La dependencia de estos parámetros con el grosor de la capa no sigue ningún comportamiento generalizable pudiendo aumentar o disminuir dependiendo de la longitud de onda de la radiación empleada. Este comportamiento se puede consultar entre otros en el trabajo de (Amotchkina et al., 2011) en el que se propone una caracterización universal que permite la determinación de las constantes ópticas de una capa fina de plata en función de la longitud de onda y el grosor de la capa depositada. Otro trabajo en el que se analiza la dependencia del índice de refracción en función del grosor de la capa delgada es el realizado por (Ozturk et al., 2001). En este trabajo los autores estudian los cristales fotónicos (PCs) que son sistemas multicapas con una estructura de capas alternativas vidrio-metal. En este tipo de dispositivos se consigue una variación en el índice de refracción del cristal, de forma que el índice de refracción decrece a medida que el grosor de las capas aumenta.

Como ya se ha comentado, el conocimiento del crecimiento del grosor de una capa fina puede y debe ser controlado industrialmente para conseguir las propiedades finales esperadas. Para conseguirlo existen diversos métodos, pero entre las técnicas más empleadas están las de monitorización del crecimiento mediante el empleo de un cristal de cuarzo y las de monitorización óptica, tanto con radiación monocromática, como policromática (Albella, 2003). Estas técnicas son estudiadas, analizadas y comparadas por Jaunzens (Jaunzens, 2012). El autor llega a la conclusión de que la técnica de monitorización óptica de ancho de banda (radiación policromática) es la más completa de las tres. Otra manera de conseguir una disminución en los errores al crear un depósito de capa fina es el empleo de simulaciones experimentales por ordenador (CME). Estas simulaciones permiten un ahorro económico importante en los procesos de optimización, ya que reduce el número de deposiciones reales del material con el fin de calibrar los mecanismos industriales de generación de depósitos. Además, con este tipo de simulaciones se consigue una retroalimentación en los procesos de deposición,

de tal manera que se puede controlar tanto el crecimiento como las propiedades de la capa crecida. En particular Amotchkina (Amotchkina et al., 2012) afronta el estudio de estos modelos comparando sus resultados teóricos con los obtenidos experimentalmente para los materiales TiO_2 y SiO_2 . En este trabajo la autora demuestra la bondad de sus simulaciones y propone finalmente una serie de pasos generales a seguir a la hora de aplicar dicho método.

Por tanto, el desarrollo de los modelos SARM y PARM permite conocer a priori, al crear una capa delgada, para qué longitudes de onda el método industrial tiene que ser más preciso con el fin de obtener una mejor tolerancia en la creación del recubrimiento y obtener dispositivos con mayor calidad óptica. Así, estos modelos predicen que para las longitudes de onda comprendidas entre los Rayos X y el infrarrojo medio el crecimiento de los depósitos es mucho más sensible que para otras longitudes de onda, obligando por ello a tener una mejor monitorización industrial del tiempo de deposición a la hora de controlar el crecimiento de la capa delgada.

EVOLUCIÓN DE LA RUGOSIDAD DE LA INTERFASE DE LA CAPA DELGADA.

Si es importante conocer la pendiente de crecimiento de la altura media de la capa delgada, más aún es poder controlar y predecir la evolución de la rugosidad de la interfase de dicha capa. Esta afectará directamente a las propiedades ópticas de reflexión y dispersión de la luz incidente, siendo necesario ajustarla con el fin de obtener el producto deseable (Albella, 2003), (Rodríguez-Cañas et al., 2007), (González-González et al., 2009) y (Rodríguez-Cañas et al., 2006).

El hecho de que la capa lambda cuartos tenga un determinado espesor para cada longitud de onda implicará que la rugosidad de la interfase tenga una tolerancia determinada. La rugosidad producirá una alteración en las propiedades ópticas, mecánicas, táctiles, catalizadoras, etc., del depósito. Por tanto, las necesidades ópticas de rugosidad dependerán del sistema a construir. Así, fijado un número de Peclet y un tamaño de partículas de deposición, con un modelo de deposición podremos predecir el valor de la rugosidad superficial.

A partir de los datos de la tabla 6.XII se puede construir una gráfica de la rugosidad en función del número de capas necesarias para crear una capa lambda cuartos para cada zona del espectro, como se muestra en la figura 6.20.

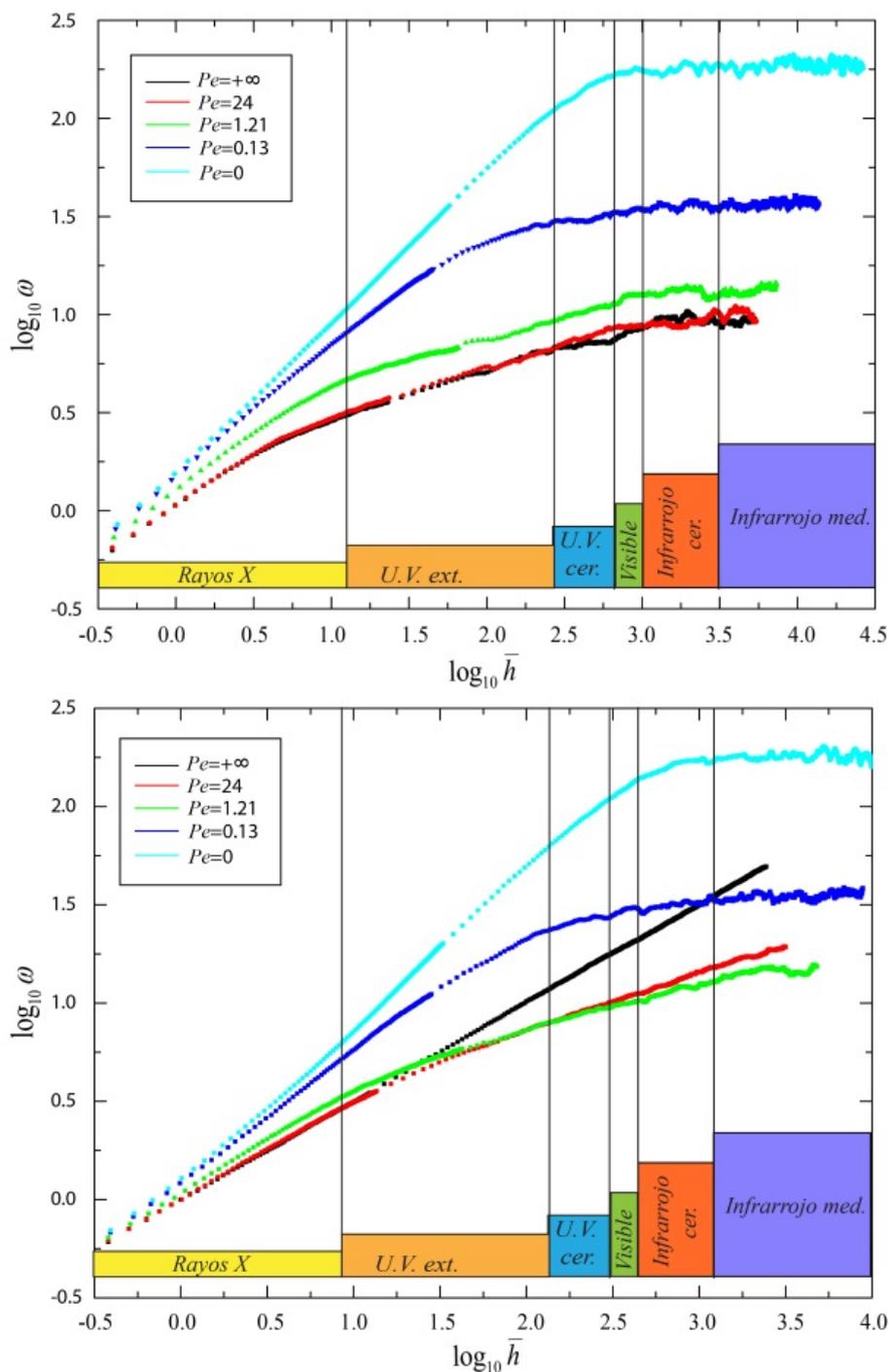


Figura 6.20. Representación, en escala doblemente logarítmica, de la rugosidad de la interfase en función del número de capas y la longitud de onda de la onda incidente para los modelos SARM y PARM (arriba y abajo respectivamente) y distintos números de Peclet.

En cuanto a la saturación, según se observa es importante la longitud de onda al construir una capa lambda cuartos. Así, si la radiación empleada está en el infrarrojo cercano o medio, la rugosidad de la interfase alcanzará la saturación, lo que implica que la rugosidad de la capa creada es muy poco sensible a pequeñas variaciones temporales.

Por el contrario, la rugosidad en la creación de capas lambda cuartos para las radiaciones de Rayos X, U.V. extremo y U.V. cercano serán las más sensibles a variaciones temporales³², lo cual implicará que el proceso de creación de dichas capas debe ser lo más preciso posible, mediante una monitorización exhaustiva. Mediante el control de la rugosidad se podrá controlar el grado de dispersión o transmisión de la radiación en la capa.

Como ya se mostró en la sección 5.1.4, la rugosidad tiene diversas regiones de crecimiento. En la tabla 6.XIV se muestran las distintas zonas de la rugosidad en función del espectro para la creación del recubrimiento lambda cuartos.

ZONAS DE LA RUGOSIDAD DE LA CAPA LAMBDA CUARTOS PARA CADA LONGITUD DE ONDA									
RAYOS γ	RAYOS X	U.V. Extremo	U.V. Cercano	VISIBLE	INFRARROJO Cercano	INFRARROJO Medio	INFRARROJO Lejano	MICROONDAS	ONDAS DE RADIO
A	B	C		D			E		

Tabla 6.XIV. Predicción según los modelos SARM y PARM de la estimación de las zonas de rugosidad de los recubrimiento lambda cuartos para cada zona del espectro. Las zonas color salmón corresponden a regiones de transición.

Resumiendo, la rugosidad de una capa lambda cuartos depende de su grosor, a mayor grosor mayor rugosidad, alcanzando un valor de saturación (rugosidad constante), a partir de cierto instante que dependerá de la longitud de onda. Solo se alcanzará la saturación para aquellas capas lambda cuartos asociadas a longitudes mayores del Infrarrojo Medio, considerando capas formadas por TiO_2 y SiO_2 . Por tanto, a la hora de construir una capa de lambda cuartos habrá que poner especial hincapié en controlar los tiempos de exposición del sustrato. En particular el sistema será muy sensible, en cuanto a la rugosidad, en la construcción de capas para Rayos X, ya que en esa región la rugosidad tiene unas cotas de crecimiento muy altas (superrugosidad).

Un aspecto muy importante a tener en cuenta en el diseño y construcción de una capa lambda cuartos es el efecto de scattering producido en la interfase del

³² La pendiente de crecimiento en estas regiones es la mayor posible, perteneciendo a la zona de *Escalado Anómalo*.

recubrimiento. El scattering está directamente relacionado con la rugosidad. Según hemos estudiado, la rugosidad de la interfase de una capa lambda cuartos está relacionada directamente con la longitud de onda para la cual se ha diseñado la capa. Si la longitud de onda de la radiación incidente es del mismo orden de magnitud que la rugosidad de la interfase aparecerán efectos de scattering (Albella, 2003). Si se considera que el tamaño medio de una partícula es de 0.2 nm, a la vista de la figura 6.20 se puede estimar que la rugosidad tomará un valor dentro del intervalo [0-40] nm. Por tanto, toda radiación incidente que tenga una longitud de onda cercana a este intervalo será afectada por la interfase del depósito. En particular se verán afectadas las radiaciones de rayos γ , rayos X y una región del UV extremo. Este efecto ha sido observado en el trabajo de (Kennedy et al., 2003), en el que los autores reportan scattering para la radiación incidente de $\lambda=400$ nm. Entonces la lámina antirreflexión (AR) que construyen con SiO₂ presenta un mínimo de transmitancia a esa longitud de onda.

A continuación se presenta otra posible aplicación práctica de los modelos desarrollados (SARM y PARM) prediciendo la rugosidad de la interfase de sistemas reales experimentales. En el caso particular del oro (Au), el cual es uno de los materiales más empleados ópticamente debido a sus propiedades³³, la interfase del depósito puede alcanzar unos valores para el exponente de crecimiento (β) de 0.38 ± 0.04 (Rodríguez-Cañas et al., 2007) y (Rodríguez-Cañas et al., 2007). Este exponente puede ser explicado por el modelo PARM, ya que en este modelo, los valores de dicho exponente se encuentran dentro del intervalo [0.5-0.15]. Existe otro trabajo como el de González-González (González-González et al., 2009) en el que los autores obtienen un valor para el exponente de crecimiento (β) 0.70 ± 0.04 (González-González et al., 2009). Este valor experimental no es alcanzable por ninguno de los dos modelos en la región del exponente de crecimiento, aunque si lo hacen en la región de escalado anómalo (Buldyrev et al., 1992) y (Castro et al., 1998).

Por tanto, la mayoría de los sistemas ópticos están formados por un sustrato (normalmente de vidrio) sobre el cual se deposita una serie de capas delgadas las cuales controlarán la reflectancia, transmitancia y absorbancia, así como la variación de fase en

³³ El oro tiene como principales propiedades su alta estabilidad química, su gran resistencia a la corrosión, su alta capacidad catalítica para la oxidación del CO y su alta conductividad térmica y eléctrica. Estas propiedades hace que sea muy empleado en dispositivos de alto rendimiento. Su principal desventaja es su alto precio.

la reflexión y transmisión de la luz incidente. Dependiendo de las necesidades de cada momento, el diseño de dichos dispositivos empleará diferentes configuraciones y materiales con el fin de obtener el objetivo prefijado. Conociendo el grosor de las capas finas, los modelos teóricos SARM y PARM pueden emplearse para predecir los parámetros más importantes de las capas delgadas.

Veamos a continuación los diseños más comunes para los que se emplean las configuraciones anteriores.

6.3.2. Recubrimientos Antirreflectantes.

Estos dispositivos tienen como objetivo principal reducir la reflexión de la radiación incidente sobre un material. Sus aplicaciones prácticas directas son, entre otras, el tratamiento de gafas y sistemas ópticos avanzados de telescopios, láseres y dispositivos de imagen (Albella, 2003), (Jin et al., 2013), (Degel et al., 2013), (Ozturk et al., 2011) y (Kennedy et al., 2013).

La configuración más básica del sistema, que se muestra en la figura 6.21, está formada por un sustrato (generalmente de vidrio) sobre el que se deposita una capa lambda cuartos con un índice de refracción $n_c=(n_s)^{0.5}$ (siendo n_c el índice de refracción de la capa delgada y n_s el índice de refracción del sustrato) (Albella, 2003).



Figura 6.21. Configuración básica de un sistema antirreflectante (© 2003, J. M. Albella, pp. 627).

Como el índice de refracción del vidrio tiene un valor en torno a 1.52, el índice de refracción ideal de la capa delgada sería de 1.23 (Albella, 2003). Sin embargo no existe ningún material con las propiedades mecánicas adecuadas que tenga dicho índice. El material con mejores propiedades de este tipo es el MgF₂ con un $n_c=1.38$ (Albella,

2003). Mediante el recubrimiento del vidrio con esta capa antirreflectiva se consigue que la reflexión a $\lambda=550$ nm pase de un 4% a un 1.4%, como se muestra en la figura 6.22.

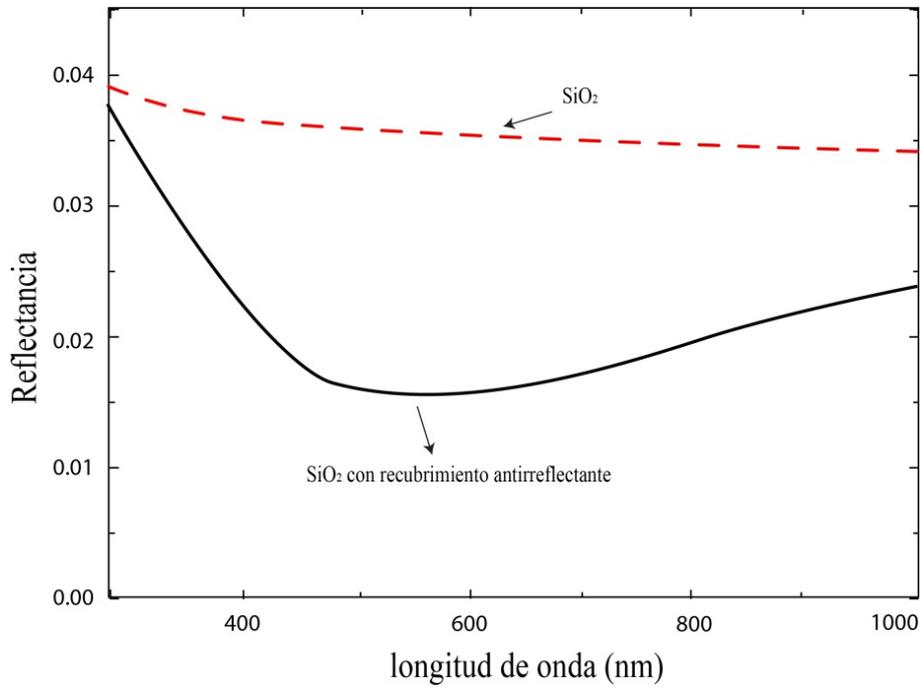


Figura 6.22. Reflectancia en función de la longitud de onda para un sustrato SiO₂ sin recubrir y con recubrimiento de MgF₂ de 99.6 nm (© 2003, J. M. Albella, pp. 626).

Para la construcción de este tipo de dispositivos existen dos alternativas estructurales:

- a) El empleo de sistemas multicapas (ARC), en el que la mejora del dispositivo se debe a la inclusión de diversas capas alternadas de materiales metálicos, semiconductores, óxidos metálicos, etc. (Jin et al., 2013). La estructura normal de este tipo de dispositivos puede hacer uso de hasta nueve capas alternas.
- b) Por otra parte el empleo de sistemas de una sola capa que utilizan como principal constituyente una estructura cristalina de carbono adiamantado (DLC). Las principales ventajas de este dispositivo es su mayor dureza, mejor comportamiento de transmitancia frente al infrarrojo, más inerte químicamente, no se corroe, no le afectan los disolventes orgánicos, ni ácidos, ni básicos y tiene un menor grosor (Degel et al., 2013).

Además de las anteriores estructuras también se puede conseguir una capa antirreflectante mediante el tratamiento superficial y posterior modificación morfológica de la interfase de un material, como fue observado en el siglo XIX por Fraunhofer, que erosionó la interfase de un vidrio mediante el empleo de un ácido. Con este método se consigue que dicha interfase aumente su porosidad y por tanto disminuya el índice de refracción de la región consiguiendo que el coeficiente de reflexión también lo haga (Kennedy et al., 2003). El hecho de que la superficie de un determinado material sea más o menos porosa está recogido en los modelos SARM y PARM. En las figuras 5.1.17 a 5.1.19 se muestra que la porosidad es función del número de Peclet y del número de partículas (número de capas) depositadas.

En particular, en la figura 5.1.17 se observa que el modelo SARM consigue siempre depósitos con mayor porosidad, lo que implica que las capas antirreflectantes que se generarían tendrían menor índice de refracción, y por tanto menor reflectividad. En las figuras 5.1.18 y 5.1.19 se puede observar que tanto en el modelo SARM como en el PARM las capas de recubrimiento en los instantes iniciales son más compactas, debido a la falta de efectos de maduración y coalescencia (Albella, 2003). Por ello, si se pretenden construir dispositivos con una alta antirreflectancia es fundamental que la porosidad sea máxima.

Existe una limitación práctica a este método de construcción de sistemas antirreflectantes. Si la capa es muy porosa implica que será muy blanda, y en determinados dispositivos es necesario que dicha capa tenga una mínima dureza. Para ello es importante que haya un compromiso entre la porosidad y la dureza de la capa.

La representación conjunta de la porosidad (figura 5.1.17) y de la energía de enlace (figura 5.1.52) es recogida en la figura 6.23. Observando la figura 6.23 se puede elegir el número de Peclet conveniente en cada caso según las necesidades finales de porosidad y dureza que se requieran en el dispositivo óptico a construir.

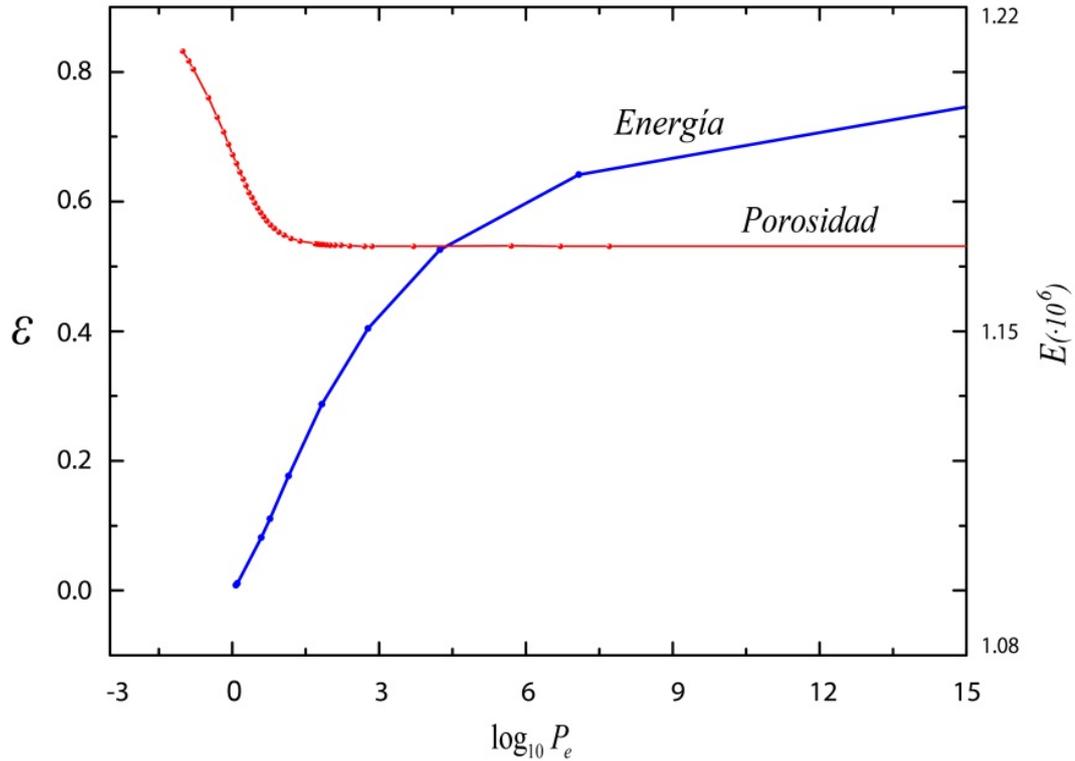


Figura 6.23. Representación combinada de la porosidad (ϵ) y la energía total de enlace (E) para el modelo SARM a distintos números de Peclet.

6.4. Aplicaciones ópticas específicas de los modelos sobre superficie con cavidad rectangular.

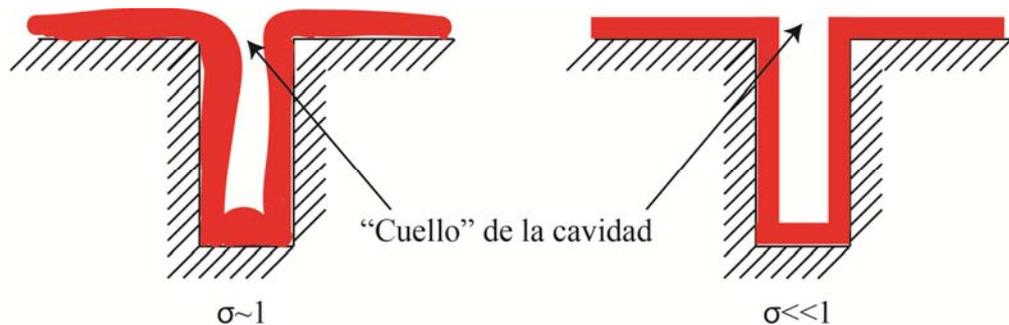
En los dispositivos ópticos no siempre la deposición de partículas se lleva a cabo sobre un sustrato plano, sino con una geometría variable, periódica e incluso regular (Barabási et al., 1995). Los motivos de las geometrías diversas del sustrato son dos básicamente. Por una parte el hecho de que tenga defectos estructurales, que hacen que no sea plano. En ese caso es deseable que el recubrimiento minimice los efectos negativos que dicho fallo produce en los parámetros ópticos de la luz incidente. Por otra parte, puede ser deseable que la interfase del sustrato tenga una geometría determinada, como es el caso de las guías de onda (Pérez et al., 2003) o las redes de difracción (Albella, 2003). En estas aplicaciones se tallan de forma periódica unas acanaladuras longitudinales con la finalidad de confinar la radiación electromagnética en el caso de las guías de ondas, o de conseguir la difracción de la luz según su longitud de onda en el caso de las redes de difracción.

En cualquier caso, es necesario el control de la deposición de partículas en estas geometrías, siendo el parámetro característico que describe este proceso el **coeficiente de captura** (σ), el cual se define mediante la ecuación 6.8 (Albella, 2003).

$$\sigma = \frac{N_i}{N_L} \quad (6.8)$$

siendo N_i el número de partículas que se incorporan al recubrimiento sobre el sustrato y N_L el número de partículas que llegan a dicho sustrato.

El coeficiente de captura es un parámetro con gran dependencia de los procesos de adsorción/desorción y difusión que se den en el sistema. Físicamente da idea del grado de conformación que la capa depositada tiene sobre el sustrato, así un valor de $\sigma \sim 1$ implica una capa depositada mal conformada, mientras que si $\sigma \ll 1$ implica lo contrario. Gráficamente podemos observar la interpretación del coeficiente de captura en la figura 6.24.

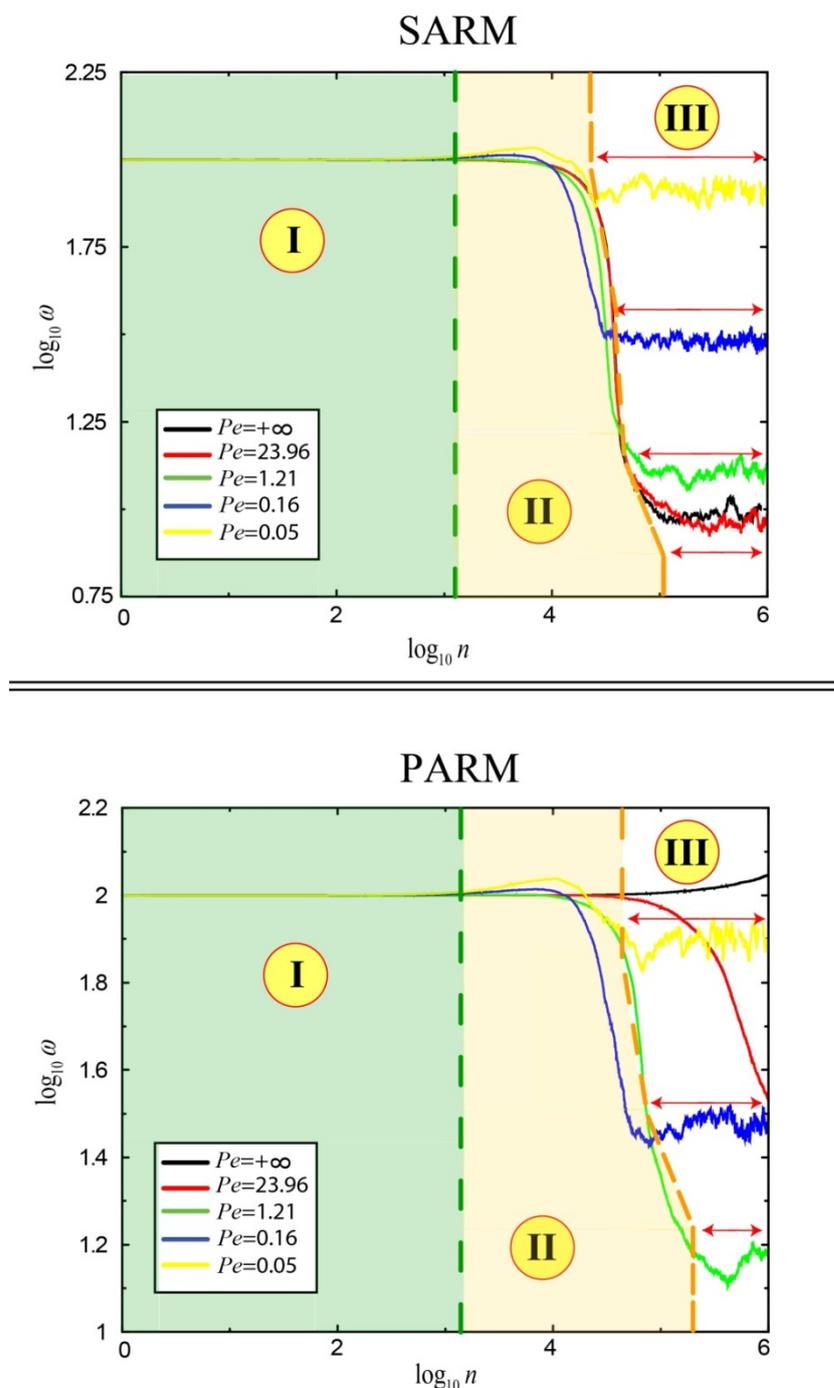


6.24. Interpretación física del parámetro de captura (σ) (© 2003, J. M. Albella, pp. 110).

La necesidad de una capa delgada con mayor o menor conformación va a depender del dispositivo óptico desarrollado. Si se desea reducir posibles defectos en la superficie irregular de un sustrato se hace necesaria una capa con baja conformación, con ello se consigue que el “cuello” de la cavidad rectangular se “estrangule” y por tanto se tape el defecto estructural superficial. Por otra parte, si lo que se quiere es mantener la forma inicial del sustrato (caso de los recubrimientos antirreflectantes en redes de difracción y guías de onda), entonces es deseable que la capa de recubrimiento tenga una alta conformación.

6.4.1. Pérdida de la morfología inicial.

Los modelos SARM y PARM son capaces de predecir el momento en el cual un depósito pierde la memoria de la morfología inicial del sustrato. Una vez perdida la memoria inicial el sistema evolucionará hasta alcanzar los valores que se obtendrían si el sustrato fuera totalmente plano. Todo ello se puede observar en la figura 6.25.



6.25. Representación, en escala doblemente logarítmica, de las zonas en la evolución de la rugosidad para los modelos SARM y PARM (arriba y abajo respectivamente) y diferentes números de Pecllet, sobre superficie con cavidad rectangular.

Las gráficas de la figura 6.25 presentan tres regiones claramente diferenciadas:

1. **Zona I** o inicial (región verde). Caracterizada por una rugosidad inicial de valor 2 para la geometría empleada en este estudio. Ésta se mantiene durante aproximadamente las primeras 1300 partículas, lo cual equivaldría a un mínimo de 5 capas (para el caso balístico $Pe=+\infty$). El recubrimiento del sustrato mantiene la forma inicial de éste con un $\sigma \ll 1$. Esta región sería válida para todos aquellos dispositivos ópticos en los que se necesitan mantener la geometría inicial del sustrato (Gómez-Varela et al., 2010), (Nieto et al., 2009), (Saleem et al., 2013) y (Xu et al., 2004).
2. **Zona II** o de transición (región amarilla). En esta zona, en el depósito se empieza a producir efectos de maduración y coalescencia (Albella, 2003). La capa depositada empieza a perder la forma de la interfase inicial del sustrato, con lo que la conformación de la capa depositada se pierde y $\sigma \sim 1$. La evolución en esta región depende fuertemente del número de Peclet. Es en esta zona donde el “cuello” de la cavidad rectangular empieza a disminuir su diámetro hasta que cierra totalmente la entrada de partículas nuevas a la cavidad. Este comportamiento se puede observar gráficamente en el apartado 5.2.2, o bien su evolución en el tiempo en las películas que acompañan esta Tesis.
3. **Zona III** o de pérdida de memoria (región blanca). En esta zona el recubrimiento pierde definitivamente la estructura inicial del sustrato. La capa depositada empieza a comportarse como si no existiera la cavidad rectangular, y por tanto, como si se partiera en la deposición de un suelo totalmente plano. Esta situación sería deseable en el diseño de todos aquellos dispositivos en los que se necesiten tapar o recubrir de alguna manera posibles defectos del sustrato. Ejemplo de ello sería el recubrimiento mediante pinturas pulverizadas de carrocerías de coche, o casos más especializados como el recubrimiento, para su espejado, de superficies paraboloides de telescopios mediante el empleo de aluminio, plata, oro u otros materiales (Albella, 2003).

El intervalo de tiempo necesario que debe estar un sustrato sometido a la deposición dependerá sobremanera de las características finales que se quieran obtener.

Así, si lo que se desea son dispositivos con buena conformación de la capa de recubrimiento, los modelos SARM y PARM predicen de forma generalizada un número de capas no superior a 5 (para el caso balístico $Pe \rightarrow +\infty$), dependiendo este valor del número de Peclet. En sistemas industriales es fundamental un equilibrio entre la calidad del dispositivo desarrollado y el coste de éste. Por eso para dispositivos donde se deban recubrir pequeñas imperfecciones superficiales es importante el conocimiento del número de capas necesarias a depositar para minimizar los fallos estructurales del sustrato. Los modelos SARM y PARM predicen un número de partículas depositadas que depende del número de Peclet, pero que para el caso más favorable (caso difusivo $Pe=0$) sería de unas 10^5 partículas en ambos modelos (con el tamaño del sistema que hemos estudiado).

A continuación analizaremos los diseños más comunes en dispositivos ópticos con geometrías con cavidad rectangular.

6.4.2. Guías dieléctricas.

El desarrollo y diseño de sistemas de guías dieléctricas es uno de los campos de investigación actuales con más auge. La limitación de velocidad en la transmisión de datos mediante señales eléctricas puede ser mejorada mediante el empleo de estos dispositivos. En ellos un haz luminoso es transmitido entre dos puntos a velocidades muy superiores que las que tienen las señales eléctricas. Dicha transmisión es atenuada espacialmente, por lo que es necesaria la incorporación de métodos de amplificación eléctrica u óptica mediante el empleo de transistores y amplificadores ópticos dopados con Erblio (*EDFA*). Hoy en día el uso de estos amplificadores, junto con fibras ópticas de baja pérdida ($<0.25\text{db/Km}$), consiguen transmisiones útiles de unos 80 Km de distancia (Pérez et al., 2003).

El estudio físico de una guía de ondas básica puede ser desarrollado mediante la *Ley de Snell* (óptica de rayos). Cuando una onda electromagnética incide sobre la interfase que divide dos medios de índice de refracción n_1 y n_2 , esta se divide en dos haces, uno reflejado y otro transmitido, como puede observarse en la figura 6.26. En este proceso se cumplen las siguientes reglas:

$$\theta_i = \theta_r \quad (6.9)$$

$$n_1 \cdot \text{sen}\theta_i = n_2 \cdot \text{sen}\theta_t \quad (6.10)$$

siendo θ_i y θ_t el ángulo incidente y transmitido respectivamente.

En el caso de que $n_1 > n_2$, existe un ángulo de incidencia crítico, θ_c , para el que $\theta_t = \pi/2$. Si θ_i sobrepasa dicho ángulo entonces el rayo transmitido se desvanece, quedando únicamente el incidente y el reflejado como se muestra en la figura 6.26.

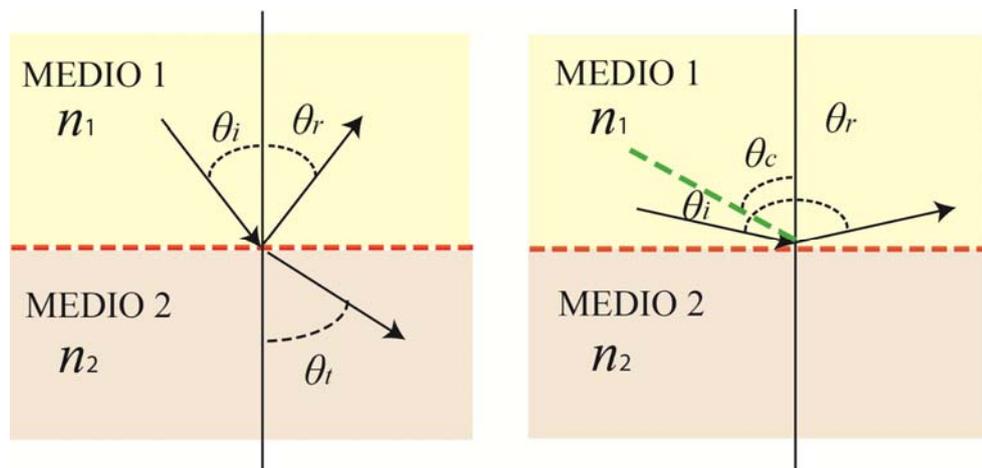


Figura 6.26. Configuraciones de los rayos incidentes, reflejados y transmitidos para distintos ángulos de incidencia.

Esta última configuración conlleva que la energía de la onda electromagnética se quede confinada en el medio 1. Si ahora por encima del medio 1 se sitúa otro medio con el índice de refracción n_2 , la onda volverá a reflejarse en la interfase, con lo cual se obtendrá un desplazamiento neto de la onda paralelo a las intercaras de los medios. Este proceso se mantendrá indefinidamente hasta que desaparezca por procesos de atenuación (Pérez et al., 2003).

La necesidad de obtener dispositivos integrados multifuncionales que contengan a la vez componentes electrónicos (transistores, resistencias, diodos, etc.) y ópticos, limita el número de materiales de construcción y obliga a que todos estos se desarrollen en un misma oblea de silicio (Albella, 2003). El silicio tiene un índice de refracción muy superior al de la mayoría de los medios dieléctricos de interés, poseyendo además un amplio intervalo de absorbencia espectral. Esto obliga a que en el desarrollo de guías ópticas integradas en este sustrato sea necesario generar una capa intermedia llamada capa de acoplo cuyo índice de refracción sea menor que el del silicio. Por razones

técnicas y económicas las capas de acoplo estarán compuestas por SiO₂, el cual puede ser depositado fácilmente sobre el sustrato de silicio mediante procedimientos térmicos. El SiO₂ tiene un índice de refracción de 1.45, de tal manera que la mayoría de materiales ópticos de interés presentarán índices mayores. La configuración típica de una guía de ondas realizada sobre un sustrato de silicio se muestra en la figura 6.27.

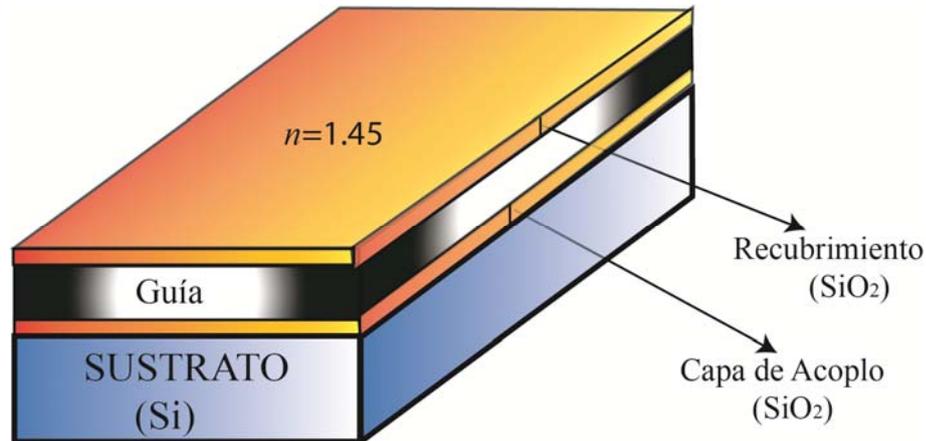


Figura 6.27. Configuración general de una guía de ondas simétrica.

A este tipo de guía se le denomina simétrica. Generalmente se emplea como material de construcción de ésta el Al₂O₃ que tiene un índice de refracción de 1.68. A la hora del diseño de una guía simétrica, y elegidos los materiales así como la longitud de onda de trabajo, la cuestión principal es conocer el espesor que debe tener la capa de la guía para que haya propagación y esta soporte uno o más modos. En una guía de este tipo la condición de corte (no conducción) para los modos transversales eléctricos (TE) es:

$$n_1 - n_2 > m^2 \cdot \lambda_0^2 / (4 \cdot d^2 (n_1 + n_2)) \quad (6.11)$$

donde λ_0 es la longitud de onda incidente, d es el espesor de la guía, n_1 el índice de refracción de la guía, n_2 el índice de refracción de los medios que limitan con la guía y $m=0, 1, 2, \dots$ es el orden del modo.

Si se considera que en esta guía las capas de acoplo y de recubrimiento se construyen con SiO₂ (con índice de refracción 1.45), la relación de corte será:

$$1.7 > \lambda_0 / h \quad (6.12)$$

Lo cual significa que si se quiere propagar radiación electromagnética de 633 nm (láseres He-Ne), la lámina tendrá que tener un espesor mínimo de 372 nm. Con este espesor y sabiendo el tamaño medio de la molécula de Al_2O_3 podemos conocer todas las propiedades en cuanto a rugosidad, porosidad, energía de enlace, etc. que predicen los modelos SARM y PARM, tal y como se vió en el apartado anterior. Realmente el espesor de corte deberá ser mayor, ya que se ha considerado el caso ideal donde los medios son homogéneos no absorbentes y las intercaras ideales.

Las guías ópticas presentan pérdidas a la hora de propagar la señal luminosa. Estas pérdidas se caracterizan por un parámetro denominado parámetro de pérdidas, (P), cuya expresión viene dada por la ecuación:

$$P = (10 / L) \cdot \log(I_{ent} / I_{sal}) \quad (6.13)$$

siendo L la longitud de la guía, I_{ent} e I_{sal} la intensidad de la luz entrante y saliente respectivamente de la guía.

Las causas principales que provocan pérdidas de intensidad a la hora de transmitir una señal luminosa por una guía son:

1. Dispersión de la luz producida por la rugosidad de la intercaras y por centros dispersores en el seno de la guía.
2. La absorción debido a impurezas y defectos.
3. Las modificaciones locales de índice causadas por variaciones en la estequiometría de la composición.

Es por ello que para minimizar las pérdidas se requiere la optimización del proceso de producción de láminas delgadas que sean densas, libres de defectos o epitáxicas y con intercaras abruptas y sin rugosidad a escala nanométrica.

Además de la geometría general vista anteriormente, la necesidad de miniaturización de los componentes, así como de su integración en dispositivos semiconductores, lleva al diseño de nuevos tipos de guías de onda. Así, Xu (Xu et al., 2004) proponen una guía de ondas integrada dentro de una oblea de silicio cuya estructura se esquematiza en la figura 6.28.

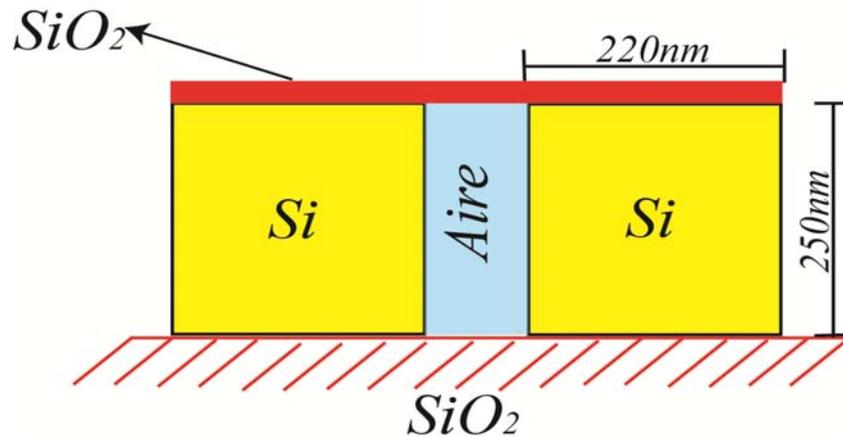


Figura 6.28. Configuración de una guía de ondas simétrica dentro de una oblea de silicio.

En esta disposición la guía (región intermedia de aire) se encuentra confinada lateralmente entre dos regiones de silicio, mientras que superiormente lo hace mediante una capa fina de óxido de silicio depositada mediante deposición química de vapor (CVD). Es particularmente importante en este caso controlar los parámetros experimentales de deposición con el fin de conseguir una capa de óxido lo más rígida posible y que no tape la guía en el proceso de deposición. Para ello se necesita que el cuello de la guía se cierre rápidamente evitando así la posible entrada de partículas en el canal. Por ello es aconsejable a la hora de construir dicha guía el uso de deposiciones lo más difusivas posibles, (ver películas anexas a la Tesis). Este tipo de depósitos minimiza la entrada de partículas dentro de la cavidad rectangular. Aunque este sería el caso más favorable que los modelos SARM y PARM predicen, adolece de un inconveniente no trivial, y es que las deposiciones de este tipo presentan alta porosidad y por tanto, baja energía de enlace (ver la figura 6.23). Por ello serán las características finales del dispositivo las que indicarán el compromiso final entre los diversos parámetros que generarán la guía dieléctrica.

Otra técnica constructiva de guías de ondas sobre materiales dieléctricos se debe a Saleem (Saleem et al., 2013). Los autores proponen una deposición de TiO_2 sobre un sustrato de SiO_2 , para después mediante técnicas de erosión por litografía de haces de electrones crear una rejilla de guías de onda de un tamaño parecido al que emplean Xu (Xu et al., 2004). El empleo de TiO_2 se debe a que este tiene un alto índice de refracción además de ser transparente en el visible y en la región de infrarrojos. Al igual que en el caso anterior el control del crecimiento de la capa, así como del proceso de erosión, es fundamental para el óptimo funcionamiento de las guías.

6.5. Bibliografía.

1. F. D. A. Aarão Reis. “Numerical study of discrete models in the class of the nonlinear molecular beam epitaxy equation”. *Phys. Rev. E* **70**, pp. 031607(1-8) (2004).
2. J. M. Albella. “Láminas delgadas y recubrimientos: Preparación, propiedades y aplicaciones”. 1st Ed. (José M. Albella, Madrid, España, 2003).
3. T. V. Amotchkina, V. Janicki, J. Sancho-Parramon, A. V. Tikhonravov, M. K. Trubetskov y H. Zorc. “General approach to reliable characterization of thin metal films”. *Applied Optics* **50**, No. **10**, pp. 1453-1464 (2011).
4. A.-L. Barabási y H. E. Stanley. “Fractal Concepts in Surface Growth”. Ed. Cambridge University Press (2002).
5. S. V. Buldyrev, A.-L. Barabási, F. Casserta, S. Havlin, H. E. Stanley y T. Vicsek. “Anomalous interface roughening in porous media: Experiment and model”. *Phys. Rev. A* **45**, pp. 8313-8316 (1992).
6. T. S. Cale, G. B. Raupp y T. H. Gandy. “Free molecular transport and deposition in long rectangular trenches”. *J. Appl. Phys.*, vol 68 **7**, pp. 3645-3652 (1990).
7. M. Castro y R. Cuerno. “Anomalous scaling in a nonlocal growth model in the Kardar-Parisi-Zhang universality class”. *Phys. Rev. E* **57**, pp. 2491-2494 (1998).
8. J. A. Cordeiro, M. V. B. T. Lima, R. M. Dias, F. A. Oliveira. “Morphology of growth by random walk deposition”. *Phys. A* **295**, pp. 209-214 (2001).
9. A. Czajkowski y M. Weinacht. “Optical coating technology and applications: past and present to future”. *Photonik international 2010*, pp. 10-13, (2010).
10. M. Degel y E. Gittler. “Multispectral Optical Coatings are tough, versatile for IR applications”. *Photonik international 2013*, pp. 56-61, (2013).
11. *Electro Optics*. “A smooth coat”. Issue 225, pp. 18, July (2012).
12. *Electro Optics*. “Sputtering to speed up solar module development”. Issue 225, pp. 10, July (2012).
13. *Electro Optics*. “Boost for laser-deposited thin films”. Issue 237, pp. 5, October (2013).
14. D. M. Dobkin. “Silicon Dioxide: Properties and applications”. (2013). Disponible en <http://www.enigmatic-consulting.com>.

15. H. A. García, R. P. de Melo Jr., A. Azevedo y C. B de Araújo. “Optical and structural characterization of iron oxide and cobalt oxide films at 800 nm”. *Appl. Phys. B* **111**, pp. 313-321 (2013).
16. W. E. Gettys, F. J. Keller y M. J. Skove. “Física Clásica y Moderna”. Ed. Mc Graw Hill (1995).
17. A. I. Gómez-Varela, A. Castelo, C. Gómez-Reino, X. F. de la Fuente, M. T. Flores-Arias. “Fabricación de redes de difracción en vidrios con un láser Nd:YVO₄”. *Opt. Pura Apl.* **43** (2), pp. 95-99 (2010).
18. A. González-González, J. L. Sacedón, C. Polop, E. Rodríguez-Cañas, J. A. Aznárez, and E. Vasco. “Surface slope distribution with mathematical molding on Au (111) thin film growth”. *J. Vac. Sci. Technol. A* **27**, 1012 (2009).
19. K. H. Guenther. “Microstructure of vapor-deposited optical coatings”. *Applied Optics* **23**, No. 21, pp. 3806-3816 (1984).
20. M. Hövel, B. Gompf y M. Dressel. “Dielectric properties of ultrathin metal films around the percolation threshold”. *Phys. Rev. B* **81**, 035402 (2010).
21. Q. Huang, H. Li, J. Zhu, Z. Wang y H. Chen. “Accurate characterization of a thick multilayer structure using the marking-layer-based scanning electron microscopy method”. *J. Phys D: Appl. Phys.* **46**, 275105 (2013).
22. A. Jaunzens. “In Situ Method Optimizes Optical Coatings”. *Photonics spectra*, pp. 56. November (2012). Disponible en <<http://www.photonics.com>>.
23. J. Jin, C. Jin, C. Lin, W. Deng y Y. Chang. “Optimal design and fabrication method for antireflection coatings for *P*-polarized 193 nm laser beam at large angles of incidence (68°-74°)”. *J. Opt. Soc. Am. A* **30**, No. 9, pp. 1768-1771 (2013).
24. S. R. Kennedy y M. J. Brett. “Porous broadband antireflection coating by glancing angle deposition”. *Applied Optics* **42**, No. 22, pp. 4573-4579 (2003).
25. T. Kobayashi, M. Bando, N. Kimura, K. Shimizu, K. Kadono, M. Umezu, K. Miyahara, S. Hayazaki, S. Nagai, Y. Mizuguchi, Y. Murakami y D. Hobara. “Production of a 100-m-long high-quality grapheme transparent conductive film by roll-to-roll chemical vapor deposition and transfer process”. *Appl. Phys. Lett.* **102**, 023112 (2013).
26. M. I. Lebovka, S. S. Manna, S. Tarafdar y N. V. Vygonnistskii. “Percolation in

- deposits for competitive model in (1+1)-dimensions”. *Phys. Rev. A* **339**, pp. 385-391 (2004).
27. A. Lehmuskero, M. Kuittinen y P. Vahimaa. “Refractive index and extinction coefficient dependence of thin Al and Ir films on deposition technique and thickness”. *Optics Express* **15**, No. 17, pp. 10744-10752 (2007).
28. R. K. Mali, T. Bifano y D. Koester. “A design-based approach to planarization in multilayer surface micromachining”. *J. Micromech. Microeng.* **9**, pp. 294-299 (1999).
29. W. S. Martins, M. Oriá, M. Chevrollier y T. Passerat de Silans. “Selective reflection technique as a probe to monitor the growth of metallic thin film on dielectric surfaces”. *Applied Optics* **52**, No. **24**, pp. 6074-6080 (2013).
30. P. Meakin, P. Ramanlal, L. M. Sander y R. C. Ball. “Ballistic deposition on surfaces”. *Phys. Rev. A*, **34**, pp. 5091-5103 (1986).
31. J. Muñoz-García, R. Cuerno, and M. Castro. “Coupling of morphology to surface transport in ion-beam irradiated surfaces: Oblique incidence”. *Phys. Rev. B*, **78**, pp. 205408(1-22) (2008).
32. D. Nieto, C. Gómez-Reino y M. T. Flores-Arias. “Fabricación de microlentes con un láser de Nd:YVO₄”. *Opt. Pura Apl.* **42** (4), (2009).
33. O. Okutami, H. Shitamoto y T. Nagatani. “Monte Carlo Simulation of Coverage in Two-Dimensional Thin-Layer Electrodeposition”. *Heat Transfer-Japanese Research* **27**, pp. 365-375 (1998).
34. M. A. Ordal, R. J. Bell, R. W. Alexander, Jr, L. L. Long y M. R. Querry. “Optical properties of fourteen metals in the infrared and far infrared: Al, Co, Cu, Au, Fe, Pb, Mo, Ni, Pd, Pt, Ag, Ti, V and W”. *Applied Optics* **24**, No. **24** pp. 4493-4499 (1985).
35. S. Osher and J. A. Sethian, “Fronts Propagating with Curvature Dependent Speed: Algorithms Based on Hamilton-Jacobi Formulations”. *Journal of Computational Physics*, **79**, pp. 12-49 (1988).
36. P. L. O’Sullivan, F. H. Baumann y G. H. Gilmer. “Simulation of physical vapor deposition into trenches and vias: Validation and comparison with experiment”. *Journal of Applied Physics* **88**, pp. 4061-4068 (2000).
37. A. Ozturk, R. Suleymanli, B. Aktas y A. Teber. “Effect of thin metallic layers on

- the refractive index of a multilayer system”. *Chin. Phys. Lett.* **29**, No. **2**, 027301 (2012).
38. F. Pérez y J. R. Jiménez. “Fibras ópticas: estudio geométrico”. 1st Ed. Editorial F.P.O., Granada, España (2003).
 39. A. D. Rakić, A. B. Djurišić, J. M. Elazar y M. L. Majewski. “Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices”. *Applied Optics* **37**, No. **22** pp. 5271-5283 (2013).
 40. E. Rodríguez-Cañas, J. A. Aznárez, A. I. Oliva and J. L. Sacedón. “Relationship between the surface morphology and the height distribution curve in thermal evaporated Au thin films”. *Surface Science* **600**, pp. 3110-3120 (2006).
 41. E. Rodríguez-Cañas, E. Vasco, J. L. Sacedón, and J. A. Aznárez. “Interpretation of the roughness for a competitive columnar growth”. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 013112 (2007).
 42. D. Rodríguez-Pérez, J. L. Castillo y J. C. Antoranz. “Characterization of Monte Carlo Generated Particle Deposits”. *Abstracts of the European Aerosol Conference-03*, pp. 509-510 (2003).
 43. D. Rodríguez-Pérez, J. L. Castillo y J. C. Antoranz. “Mixed ODEMC Model for soot cake formation in a square channel wall-flow filter”. *Abstracts of the European Aerosol Conference-04*, pp. 759-760 (2004).
 44. D. Rodríguez-Pérez, J. L. Castillo y J. C. Antoranz. “Relationship between particle deposit characteristics and the mechanism of particle arrival”. *Phys. Rev. E* **72**, 021403 (2005).
 45. D. Rodríguez-Pérez, J. L. Castillo, and J. C. Antoranz. “Density scaling laws for the structure of granular deposits”. *Phys. Rev. E* **76**, 011407 (2007).
 46. M. R. Saleem, S. Honkanen y J. Turunen. “Effect of substrate overetching and heat treatment of titanium oxide waveguide gratings and thin films on their optical properties”. *Applied Optics* **52**, No. **3** pp. 422-432 (2013).
 47. H. Shitamoto y T. Nagatani. “The effect of migration in electrochemical deposition on a horizontal plate”. *J. Phys. D: App. Phys.* **31**, pp. 1137-1143 (1998).
 48. Z. Shunli, S. Jingfang, Z. Zhijun, D. Zuliang, A. V. Vorontsov y J. Zhensheng.

- “Morphological structure and physicochemical properties of nanotube TiO_2 ”. Chinese Science Bulletin **45**, No. 16, pp. 1533-1536 (2000).
49. K. Starke y D. Ristau. “Highly stable mixed coating layers for optical applications”. Photonik international 2010, pp. 14-17, (2010).
50. M. Tassopoulos, J. A. O’Brien y D. E. Rosner. “Simulation of Microstructure/Mechanism Relationships in Particle Deposition”. AIChE Journal **35**, pp. 967-980 (1989).
51. E. Vasco, C. Polop, and J. L. Sacedón, “Preventing kinetic roughening in physical vapor-phase deposited films”. Phys. Rev. Lett. **100**, 016102 (2008).
52. E. Vasco y J. L. Sacedón. “Role of cluster transient mobility in pulsed laser deposition-type growth kinetics”. Phys. Rev. Lett. **98**, 036104 (2007).
53. Q. Xu, V. R. Almeida, R. R. Panepucci y M. Lipson. “Experimental demonstration of guiding and confining light in nanometer-size low-refractive-index material”. Optics Letters **29**, No. 14, pp. 1626-1628 (2004).
54. A. Yuuki, Y. Matsui y K. Tachibana. “A Study on Radical Fluxes in Silane Plasma CVD from Trench Coverage Analysis”. Japanese Journal of Applied Physics **28**, pp. 212-218 (1989).
55. Y.-X. Zhang, W.-Z. Ouyang, X.-W. Zou y Z.-Z. Jin. “Monte Carlo simulation and analysis of two-dimensional carrier motion in an external field”. Phys. Rev. A **360**, pp. 391-400 (2005).

CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES

CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES

En esta Memoria de Doctorado han sido desarrollados y estudiados de forma paralela dos modelos de deposición de partículas mediante simulaciones Monte-Carlo. La principal diferencia entre ambos modelos es la existencia de una barrera de potencial de adhesión asimétrica en uno de ellos. Además han sido analizadas las aplicaciones ópticas más importantes que dichos modelos presentan. Las principales conclusiones a las que llegamos son:

- 1- Los modelos SARM y PARM presentan para todo el rango de números de Peclet (P_e) y de coeficientes de adhesión (S) las morfologías abierta, homogénea y compacta, coincidiendo ambos modelos en los casos más difusivos y divergiendo para los más balísticos, de tal manera que para $P_e \rightarrow +\infty$ el modelo SARM converge a un modelo de Deposición Balística mientras que el modelo PARM converge a uno de Deposición Aleatoria (RD).
- 2- La evolución de la altura media (\bar{h}) para ambos modelos en función del número

- de Peclet (P_e) es cualitativamente la misma, convergiendo para los casos más difusivos y divergiendo para los más balísticos, alcanzándose siempre depósitos más compactos y densos en el modelo PARM debido a la mayor difusividad que presenta este modelo.
- 3- Para ambos modelos (salvo para el PARM con $P_e=+\infty$) la evolución de la altura media de un depósito en el tiempo comprende tres regiones. Una inicial de crecimiento con pendiente constante $1/L$, una segunda zona de evolución exponencial donde se acelera el ritmo de crecimiento que se caracteriza por coincidir con la aparición de los primeros efectos de maduración y coalescencia. Y una tercera y última, en la que el crecimiento vuelve a ser constante, y en la que la pendiente de crecimiento es mayor o igual que $1/L$ siendo característica para cada número de Peclet (P_e).
 - 4- La porosidad (ε) en función del número de Peclet evoluciona cualitativamente de la misma manera que la altura media \bar{h} de los depósitos, de tal manera que depósitos más altos generan sistemas más porosos y viceversa. El modelo PARM es siempre menos poroso que el SARM. El modelo PARM puede generar sustratos totalmente compactos en el caso límite Random Deposition. Por otra parte, la evolución temporal de la porosidad es tal que aumenta con el tiempo hasta alcanzar un valor constante, debiéndose este aumento al comienzo de las correlaciones entre partículas.
 - 5- La rugosidad (ω) en función del número de Peclet (P_e) evoluciona cualitativamente de la misma manera para ambos modelos en los casos más difusivos, divergiendo en los más balísticos.
 - 6- Con la morfología impuesta al sistema ($L=400$ y 10^6 partículas), sólo se consigue que sature totalmente el modelo SARM para todos los valores del número de Peclet (P_e), mientras que el modelo PARM solo satura para un intervalo restringido de valores por debajo del $P_e=2.34$, dependiendo este valor de la cantidad de partículas depositadas y del tamaño L del sistema.
 - 7- Para ambos modelos (salvo para el PARM con $P_e=+\infty$) la rugosidad presenta en el tiempo 4 zonas de crecimiento estable (región de Crecimiento Estable Inicial, zona de Escalado Anómalo, región del Exponente Dinámico y zona de Saturación) y 3 zonas de transición. El rango de aplicación de estas regiones depende del número de Peclet, de tal manera que la *zona de Escalado Anómalo*

- desaparece para los casos más balísticos, mientras que la de *Escalado Dinámico* lo hace para los casos más difusivos.
- 8- En ambos modelos, y para P_e muy difusivos, los sistemas alcanzan regiones de crecimiento de *superrugosidad*, siendo la tasa de crecimiento para la rugosidad (ω) en estas regiones mayor que la unidad.
 - 9- Aunque ambos modelos describen la clase de universalidad de *Edward-Wilkinson (E-W)*, la inclusión de la barrera de potencial de adhesión asimétrico en el modelo PARM permite a este modelo ampliar la descripción de otras clases de universalidad como son la *KPZ* y *Random Deposition*.
 - 10- Los perfiles de densidad para ambos modelos son muy parecidos para los casos más difusivos, mientras que divergen para los más balísticos. Estos perfiles presentan tres regiones bien diferenciadas ocurriendo que para un mismo número de Peclet (P_e) el valor del *plateau* del modelo PARM siempre es mayor que el del SARM.
 - 11- En el modelo PARM los depósitos están formados únicamente por enlaces simples entre partículas, mientras que en el SARM podrán también ser dobles y triples. Para el modelo SARM la evolución temporal del perímetro y los enlaces es lineal, aun cuando la evolución temporal de la rugosidad no lo es.
 - 12- Modificar la geometría del sustrato sobre el que se depositan las partículas altera inicialmente la probabilidad de que los puntos de dicho sustrato sean alcanzados por una partícula, de tal manera que esa probabilidad dependerá, entre otros factores del número del Peclet (P_e) y de la relación de aspecto ($A=H/L_i$) que hay entre la anchura y altura de la cavidad rectangular. Así, números de Peclet (P_e) más difusivos implican menor cantidad de partículas depositadas dentro del suelo de la cavidad rectangular. Por otra parte, un mayor valor en la relación de aspecto conduce a depósitos menores dentro de la cavidad.
 - 13- La evolución temporal de la altura media, la porosidad y la rugosidad de un sistema con geometría rectangular se comporta igual que la que se obtiene en un sustrato plano una vez que el sistema alcanza la saturación.
 - 14- En ambos modelos (SARM y PARM), cuando se alcanza la saturación, la rugosidad en un sistema con relieve rectangular evoluciona cualitativa y cuantitativamente igual que en un sistema sobre superficie plana. La evolución temporal de la rugosidad tiene tres partes diferenciadas. La primera es

característica de la rugosidad inicial del sustrato, la segunda en la que se pierde la “*memoria inicial*”, y la tercera y última en la que el sistema alcanza la saturación. El momento de la pérdida de la “*memoria inicial*” de la rugosidad en un sustrato con relieve rectangular es función del número de Peclet, así como de la geometría inicial del suelo.

- 15-El hecho de que cada proceso industrial se pueda caracterizar por su intervalo típico de espesores permite relacionarlo con los modelos SARM y PARM, de tal manera que para cada proceso industrial le podemos asociar una serie de parámetros físicos entre los que destacan la rugosidad de su interfase, porosidad, perfil de densidad, grado de recubrimiento, etc. De esta forma se puede elegir el método óptimo para cada situación, en función de las necesidades y propiedades finales de la aplicación.
- 16-En el diseño de una capa lambda cuartos, la longitud de onda de la luz empleada determina el grosor de dicha capa, lo cual establecerá unos determinados valores de altura media, rugosidad de la interfase, porosidad y energía total de enlace del depósito. Así, debido a que a las longitudes de onda del UV extremo y parte del cercano la rugosidad se encuentra en la zona de Escalado Anómalo (mayor pendiente de crecimiento), habrá que poner especial hincapié monitorizando de forma muy exacta dichos procesos.
- 17-La porosidad de una capa fina depositada sobre un sustrato está relacionada con el valor del índice de refracción, de tal manera que una mayor porosidad implicará un menor índice de refracción y por tanto menor reflexión. El aumento de la porosidad ayudará a obtener mejores capas antirreflectantes, manteniendo el compromiso entre porosidad y el grado de dureza del depósito.
- 18-Dependiendo de las necesidades estructurales finales de los dispositivos, los modelos SARM y PARM nos permiten conocer el tiempo necesario para la optimización de éstos. Así, para dispositivos en los que se espera una alta conformación en la capa de recubrimiento, los modelos SARM y PARM predicen tiempos bajos de exposición (menor de 5 capas para el caso balístico $Pe=+\infty$), mientras que para dispositivos en los que se pretende solventar problemas de defectos superficiales y estructurales, la cantidad mínima de capas será de unas 150, siendo su número función del número de Peclet.

CAPÍTULO 8. TRABAJO FUTURO

CAPÍTULO 8. TRABAJO FUTURO

Esta Memoria de Doctorado no es un trabajo cerrado ya que es factible ampliar los resultados obtenidos y realizar nuevos estudios. Así se pueden realizar, entre otras, las siguientes mejoras y trabajos futuros:

En cuanto a la ampliación en el estudio de nuevas variables de los modelos es interesante el análisis entre otros de:

- 1- El empleo de un método más preciso para el cálculo de la dimensión fractal de los modelos en función del número de Peclet que permita disminuir el valor del error para cada punto experimental. De cualquier manera es conveniente utilizar un software de digitalización más potente y preciso.
- 2- Un estudio pormenorizado de los recubrimientos de las primeras capas de ambos modelos. Esta necesidad se explica, como indica Albella (Albella, 2003), por la importancia en el control y conocimiento de las propiedades de adherencia, interdifusión, ausencia de tensiones, etc. de la intercara de unión entre sustrato y

recubrimiento.

En relación a las posibles variaciones en la estructura del modelo y la dinámica de las partículas es recomendable estudiar variaciones del tipo siguiente:

- 3- Con el fin de conseguir adhesiones más realistas entre partículas es conveniente que los modelos sean del tipo Next Nearest Neighbor (N-N-N), en vez de Nearest Neighbor (N-N). Con ello se consigue que la adhesión entre las partículas se produzca también en diagonal, pasando de 4 a 8 los posibles puntos de enlace entre partículas.
- 4- Aumentar el estudio del número de morfologías de la superficie de deposición. Los dos casos estudiados en esta Memoria de Doctorado son los más importantes en la práctica, pero a la vez los más simples. Proponemos estudiar morfologías más intrincadas e incluso periódicas. En particular proponemos morfologías de “dientes de sierra”, empleadas en rejillas de difracción (Gómez-Varela et al., 2010), o de perfiles sinusoidales periódicos empleados en la construcción de microlentes (Gómez-Varela et al., 2009). Los programas informáticos que se han empleado en esta Memoria están ya adaptados para la simulación de perfiles periódicos con estas morfologías.
- 5- Cambiar el tamaño y forma de las partículas. En los modelos estudiados se han propuesto partículas simples (monómeros) y de tamaño igual al tamaño de las celdas de la red. Se propone rehacer el estudio con partículas más complejas y tamaños variables. En particular es interesante conocer la evolución de los modelos con dímeros, trímeros y tetrámeros (clúster de dos, tres y cuatro partículas respectivamente), como se hace en el trabajo de Vasco (Vasco et al., 2007). Además es recomendable para el estudio de sistemas multicapas el realizar simulaciones Monte-Carlo donde se hagan deposiciones de capas alternadas de partículas con diferencias estructurales.

Por último, en relación al estudio de las distintas aplicaciones ópticas que estos modelos tienen, es conveniente realizar, entre otras, las siguientes modificaciones y mejoras:

- 6- Estudiar la transmitancia y reflectancia de los depósitos generados. Esto implica modificar los programas informáticos de simulación para incluir un modelo de trazado de rayos como el presentado por Delacrétaz (Delacrétaz et al., 2012).
- 7- Utilizar distintas morfologías del suelo de deposición. En particular es

conveniente el empleo de morfologías periódicas con forma paraboloide, esferoidal, cónica y columnar, y así poder comparar con los trabajos de Rodríguez-Cañas (Rodríguez-Cañas et al., 2007). El estudio de sistemas con distintas morfologías va a ampliar la comprensión de sistemas ópticos como las guías de onda (Xu et al., 2004) y (Saleem et al., 2013), redes de difracción (Gómez-Varela et al., 2010) y microlentes periódicas (Nieto et al., 2009).

- 8- Simular, entre otros, sistemas multicapas empleados en cristales fotónicos (Ozturk et al., 2011), en lentes multicapas para enfocar rayos X (Huang et al., 2013) o sistemas multicapas antirreflectantes (Degel et al., 2013) y (Jin et al., 2013)

CAPÍTULO 9. ANEXOS

CAPÍTULO 9. ANEXOS

Anexo 1. Programas: diagramas de flujo

Se presentan aquí las bases y estructuras de los programas de software empleados para el desarrollo de los modelos SARM y PARM. Para poder hacer más simple la comprensión de la estructura de los programas, se muestran únicamente la parte correspondiente a la dinámica de las partículas.

Antes de pasar a los *diagramas de flujo* propiamente dichos, se describe las características generales comunes a las dinámicas de adhesión de los modelos SARM y PARM:

1. En ambos modelos se define un sistema sobre una matriz de tamaño $L \times H$, siendo L el número de columnas y H el de filas.
2. Las partículas serán cuadradas y de tamaño 1×1 , siendo su superficie igual al tamaño del entramado de una cuadrícula de la red.
3. Se impondrán condiciones periódicas de contorno en el sistema, esto es, una

partícula que salga por la derecha entrará por la izquierda a la misma altura por donde abandonó el sistema y viceversa.

4. Cualquier partícula que sobrepase la altura máxima de la matriz, se perderá y se procederá a sacar otra.
5. Inicialmente las partículas aparecerán a una altura prefijada por encima del suelo³⁴, eligiéndose su posición horizontal de forma aleatoria, y siendo todas ellas equiprobables.
6. Las partículas tendrán una dinámica definida inicialmente por unas probabilidades de movimiento, las cuales cumplirán que:

$$\text{Prob. Abajo} + \text{Prob. Arriba} + \text{Prob. Dcha.} + \text{Prob. Izda.} = 1$$

$$\text{Prob. Arriba} = \text{Prob. Dcha.} = \text{Prob. Izda.}$$

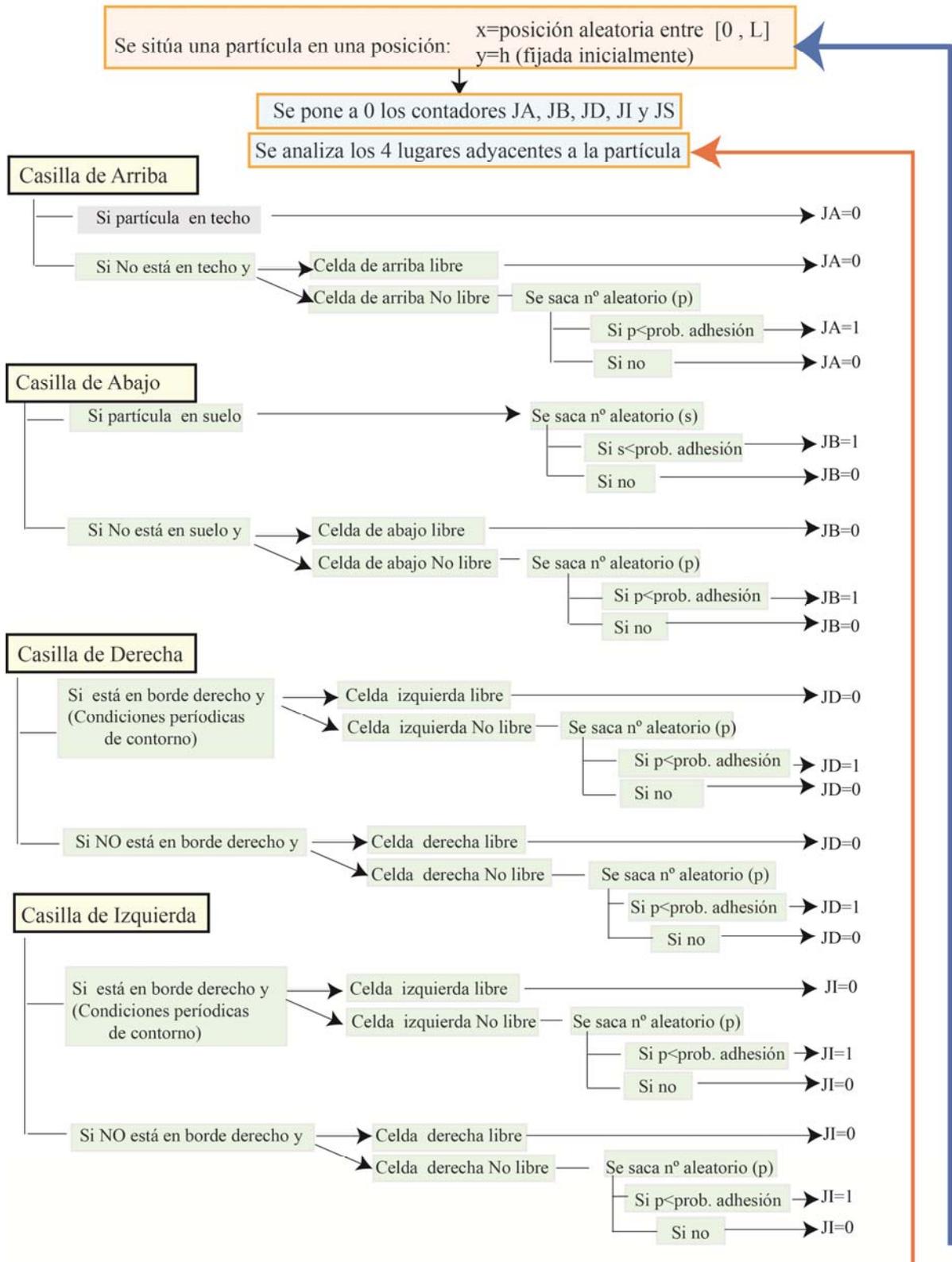
7. Se utilizará el mismo generador de números aleatorios para ambos modelos.
8. Se estudiarán sistemas con suelo de morfología plana o cuadrada.
9. Se realizarán un mínimo de 25 simulaciones³⁵, sobre los que se promediará las magnitudes.
10. Los depósitos estarán conformados por un número de partículas prefijado inicialmente (10^6 partículas³⁶), siendo contabilizadas para tal efecto solo aquellas que acaban siendo depositadas, no teniendo en cuenta las que se pierden por la parte superior del sistema.
11. Definiremos una probabilidad de adhesión entre partícula-partícula y partícula-suelo cuyos valores estarán comprendidos entre [0-1].

³⁴ Para comparar el efecto que tiene sacar las partículas a una altura prefijada por encima del suelo o a una altura constante sobre la altura máxima del depósito, se han hecho variaciones de los programas comparando los resultados obtenidos como se refleja en el Anexo 2.

³⁵ En algunos casos, debidos a la necesidad de mejorar la resolución en las gráficas, se han realizado promedios sobre 50 simulaciones.

³⁶ En ciertos casos se ha llegado a depositar (3×10^6) partículas, con el fin de llevar los sistemas a régimen de saturación.

DIAGRAMA DE FLUJO (SARM)



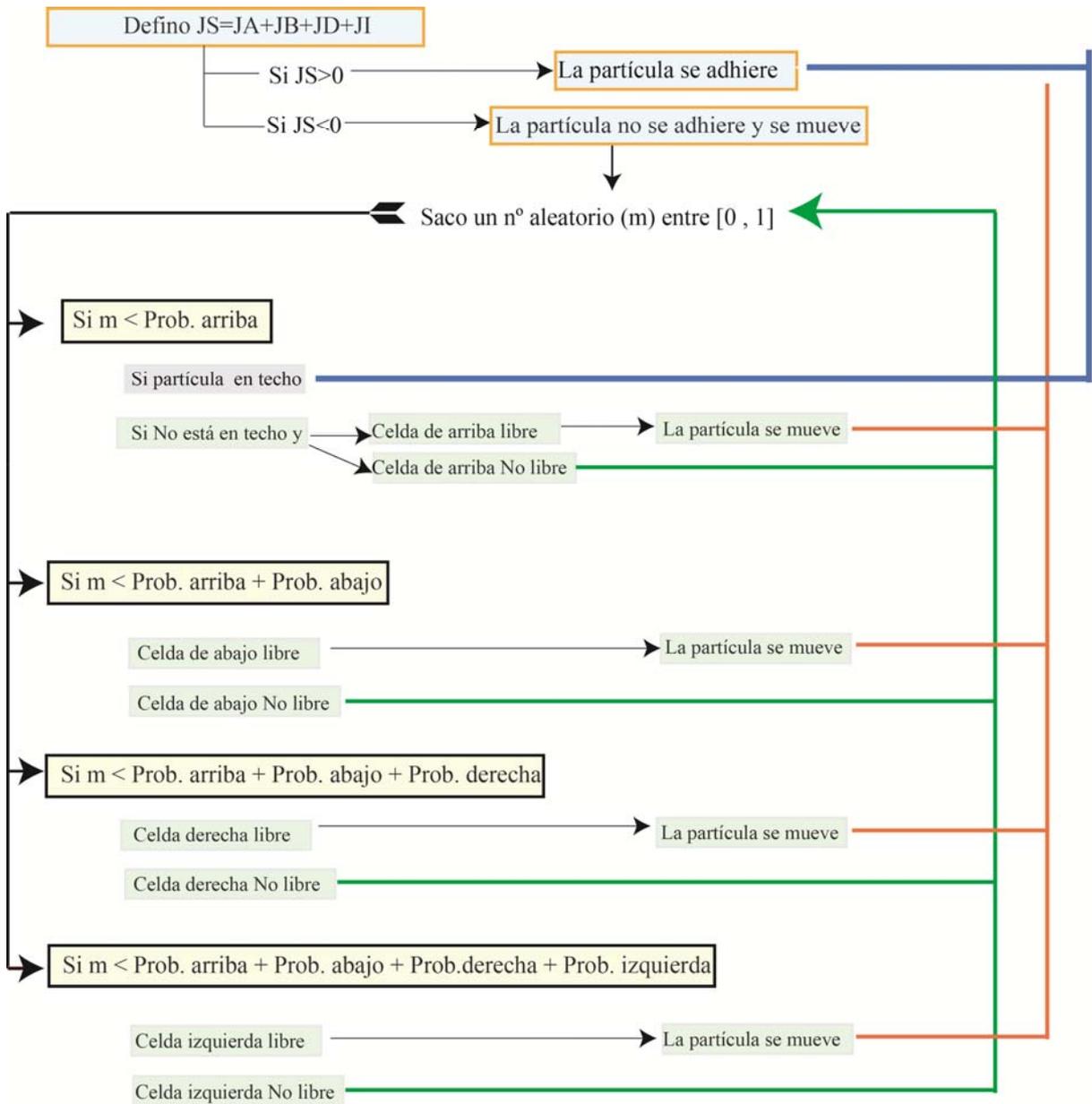


Figura A1.1. Diagrama de flujo para el software de programación del modelo SARM.

DIAGRAMA DE FLUJO (PARM)

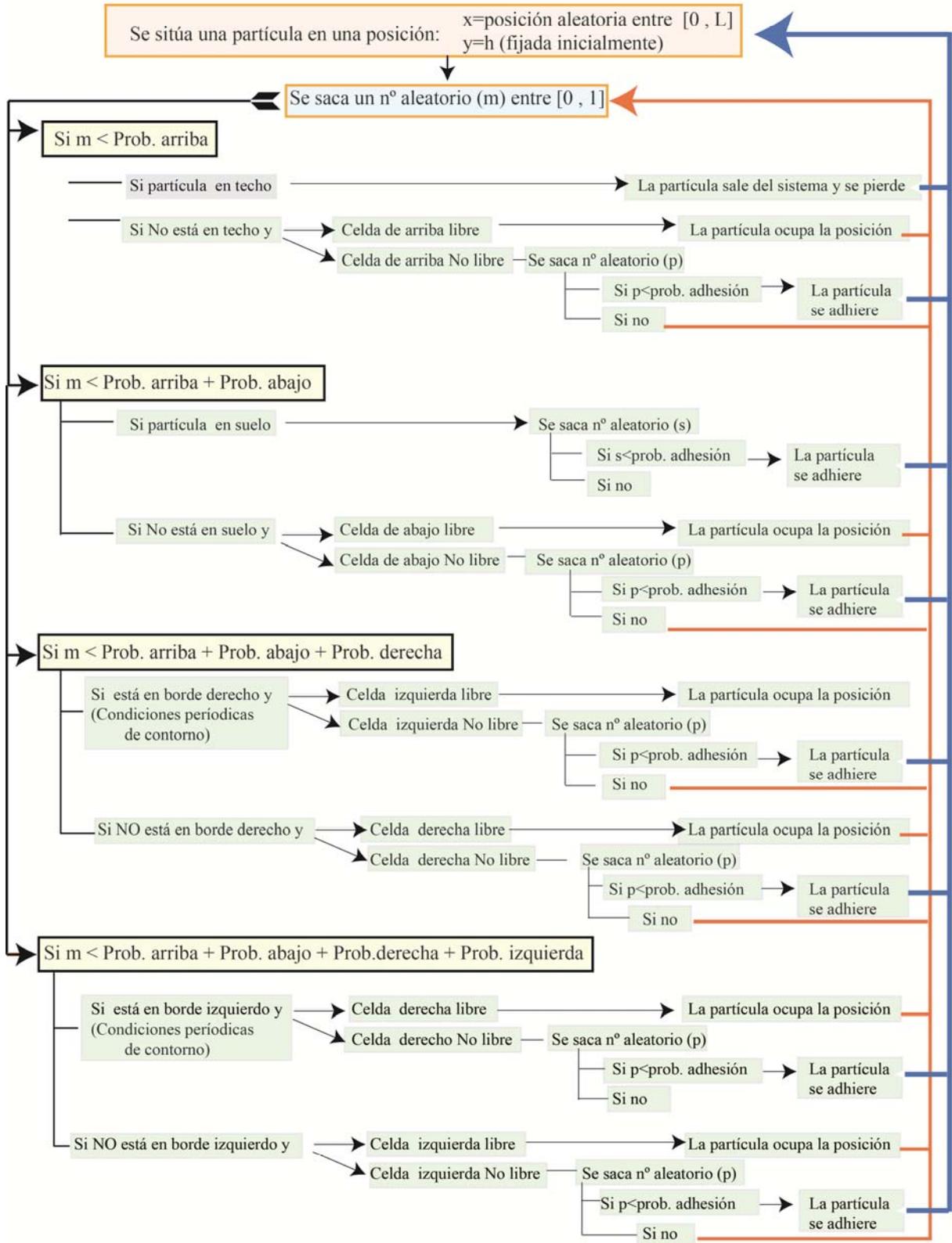


Figura A1.2. Diagrama de flujo para el software de programación del modelo PARM.

Anexo 2. Punto de partida de las partículas

Uno de los parámetros a la hora de realizar las simulaciones por ordenador de los sistemas es la altura desde la cual aparecen las partículas que se depositarán. La mayoría de los autores consideran que las partículas aparezcan siempre a una altura fija determinada por encima de la altura máxima del depósito. La ventaja de este sistema estriba en que el recorrido medio de una partícula es pequeño, y por tanto, las simulaciones se hacen mucho más rápido. En este trabajo se han considerado los sistemas más realistas, esto es, las partículas siempre salen a una altura prefijada inicialmente respecto del suelo, y que no va variando a medida que el depósito crece. Esta consideración parece a priori más acorde con los métodos experimentales, aunque como se verá posteriormente, a efectos prácticos, ambos sistemas conducen a los mismos resultados. La principal desventaja de este método es que las simulaciones se ralentizan y son más tediosas.

Para poder comparar los dos métodos y poder llegar así a una conclusión acerca de la bonanza de uno de los métodos, se ha realizado varios experimentos:

1. Comparación de la evolución de la rugosidad de un sistema para diferentes alturas para el modelo SARM.

En este caso se van a comparar los resultados de las simulaciones de la rugosidad obtenidos para un sistema en el que se depositan (3×10^6) partículas, sobre una superficie plana, con un número de Peclet de 1.2 y variando la distancia desde la que parten las partículas. Por un lado, aparecerán a una distancia de 5 posiciones por encima de la altura máxima, y por otro 50 posiciones por encima de dicha altura. Los resultados obtenidos se muestran en la figura figura A2.1

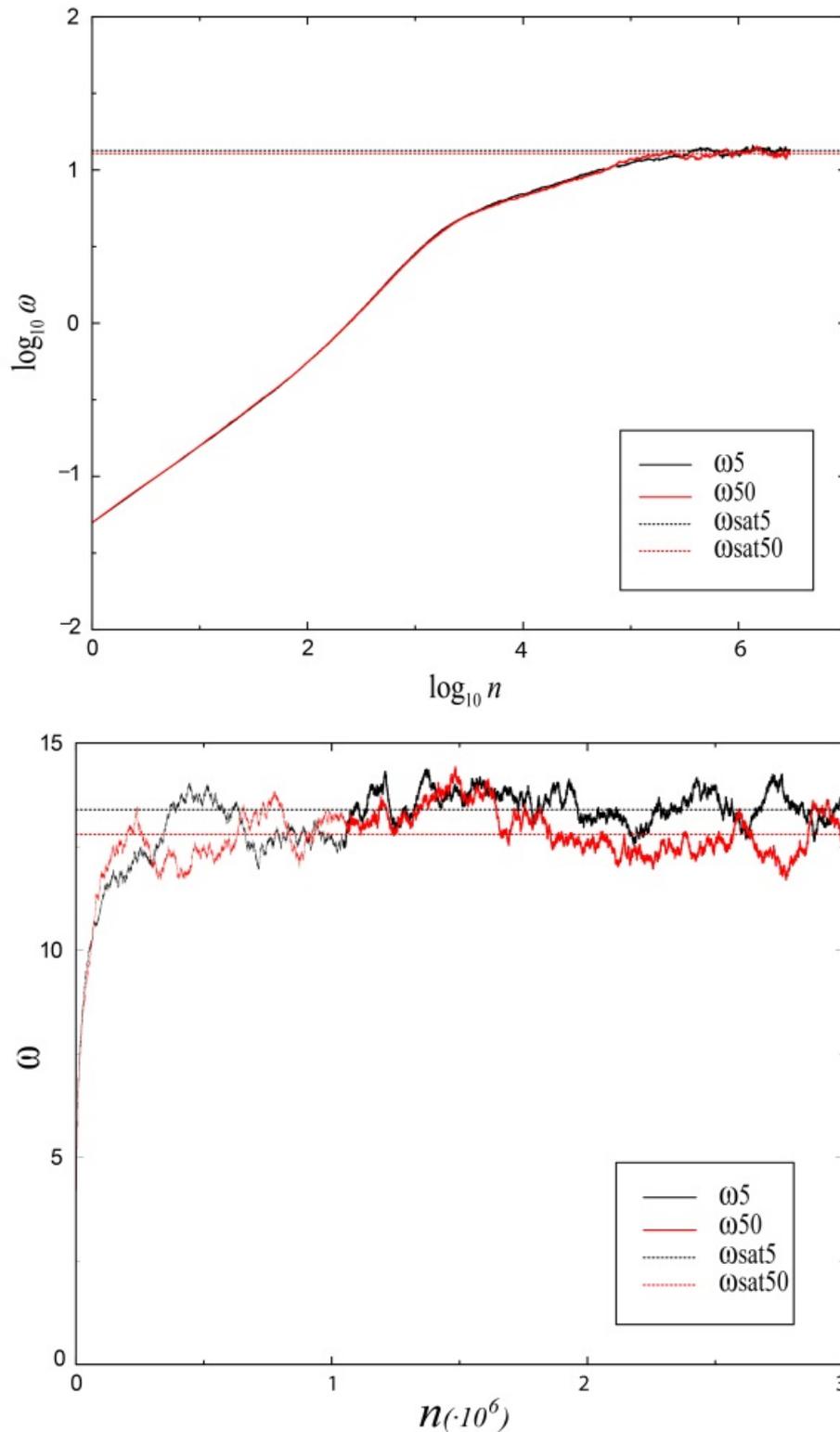


Figura A2.1. Representación de la rugosidad frente al tiempo en escala doblemente logarítmica (arriba) y escala decimal (abajo) para el modelo SARM y número de Peclet 1.2. ω_5 es la rugosidad cuando la partícula aparece en el sistema 5 lugares por encima de la altura máxima del depósito, ω_{50} cuando la partícula lo hace a una altura de 50 posiciones por encima. ω_{sat5} y ω_{sat50} es el valor medio de la rugosidad cuando el sistema alcanza el equilibrio en ambos casos, tomando un valor de 13.4 y 12.8 para los sistemas “5” y “50” respectivamente.

En la figura A2.1 se puede apreciar que la evolución de ambos sistemas, sea cual sea la posición de partida de las partículas, es prácticamente la misma,

esto es, la posición de salida de las partículas en un sistema apenas influye en los resultados medios.

A la vista de los resultados se puede concluir que la zona de saturación del sistema con altura de partida de 5 posiciones por encima de la altura máxima presenta un valor de saturación de 13.4; mientras que el caso en el que sean 50 posiciones por encima de la altura máxima el valor medio de la saturación es de 12.8.

2. Comparación de la evolución de la rugosidad de un sistema para diferentes alturas para el modelo PARM.

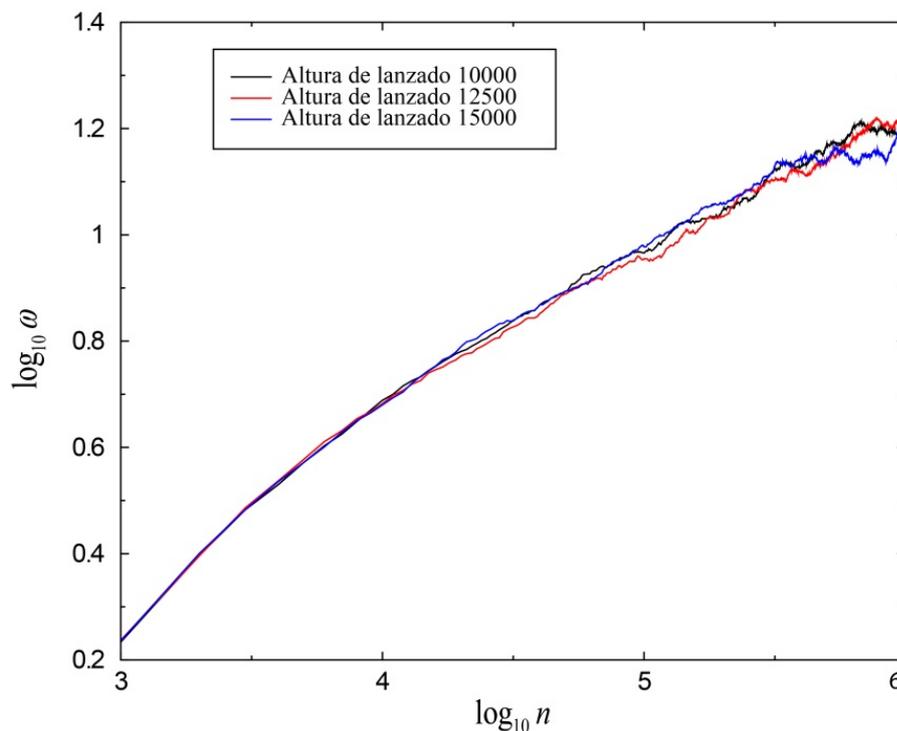


Figura A2.2. Representación de la rugosidad en el tiempo en escala doblemente logarítmica para el modelo PARM y Peclet 1.2, para distintas posiciones de lanzamiento de las partículas medidas desde el suelo.

Al igual que en el apartado anterior, la influencia de las diferentes alturas de lanzamiento sobre la evolución de la rugosidad es prácticamente nula. Por tanto, la posición de lanzamiento inicial de las partículas no va a afectar a los resultados.

3. Representación del recorrido medio de una partícula en el tiempo.

Modificar la altura de salida de las partículas por encima del depósito influye directamente sobre el recorrido que las partículas deben realizar hasta que se produce la adhesión al sustrato. Así cuando la partícula sale a

una altura fija por encima de la altura máxima del depósito, el recorrido medio de todas las partículas depende del número de Peclet, oscilando en torno a un valor medio. En cambio cuando lo hacen a una altura prefijada inicial por encima del suelo el recorrido medio va disminuyendo desde un valor inicial (suele ser del orden de 10^4 posiciones en vertical) a medida que la altura del depósito aumenta. Esta variación en el recorrido medio se recoge en la figura A2.3.

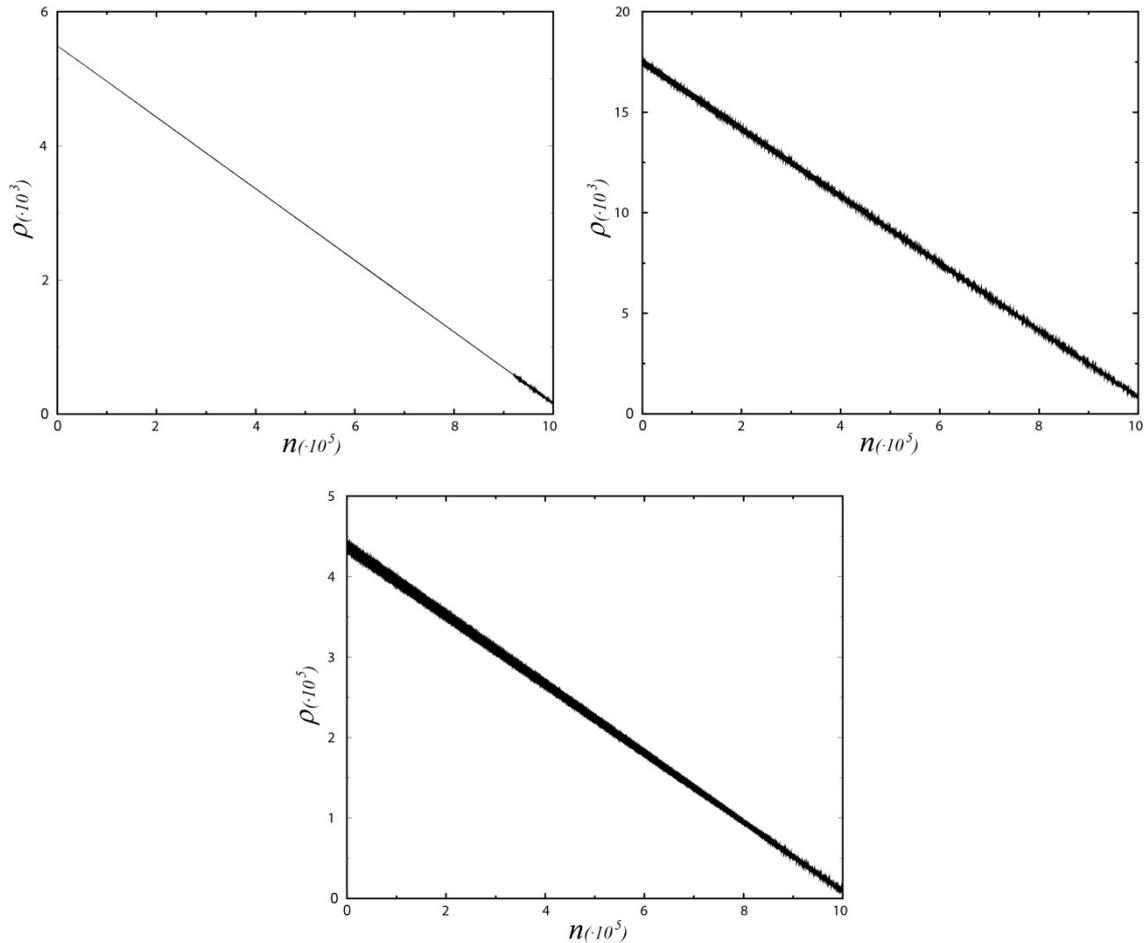


Figura A2.3. Representación del recorrido medio (ρ) que realiza una partícula a medida que el depósito crece en el tiempo. El modelo utilizado es el SARM para $P_e=+\infty$, 1.9 y 0.13 arriba izda., arriba dcha. y abajo respectivamente.

Por tanto podemos concluir que, a efectos de resultados de los modelos, el empleo de uno u otro método de salida de las partículas no influye prácticamente sobre los resultados finales. La diferencia fundamental es el tiempo necesario para realizar las simulaciones, que es superior en el caso de que la altura de partida de las partículas este prefijada inicialmente sobre el suelo. Además, el emplear una altura fija inicial por encima del suelo implica estimar con una buena tolerancia dicha altura, con el fin de que el depósito no sobrepase en ningún caso la altura de salida de las partículas.

Anexo 3. Generador de números aleatorios

Uno de los aspectos fundamentales que afectan directamente a la simulación de sistemas físicos mediante el empleo de máquinas de computación, es la generación de números aleatorios que se utilizan para describir los procesos estocásticos. Aunque matemáticamente no existen funciones de naturaleza completamente aleatoria, éstas pueden ser simuladas mediante la utilización de funciones recurrentes cuya variable de inicio si sea estocástica. Con el fin de poder simular los modelos físicos descritos, se ha empleado para la obtención de números aleatorios las siguientes macros:

$$\text{Rand}() ((\text{semilla} = ((\text{semilla} * \text{PRIME}) \& \text{MASK}) * \text{SCALE})$$

$$\text{Randint}(a,b)((\text{int})(a + (b-a+1) * \text{Rand}()))$$

siendo:

MASK 2147483647

PRIME 65539

SCALE $0.4656612875 \cdot 10^{-9}$

Este generador de números aleatorios presenta una periodicidad variable dependiendo de la semilla inicial de entrada³⁷. Para cada semilla de entrada tenemos una periodicidad recogida en la siguiente tabla:

³⁷ La semilla inicial de entrada es un número entero elegido inicialmente.

<i>Semilla</i>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
<i>Periodo</i>																	
2^{29}	X		X		X		X		X		X		X		X		X
2^{28}		X				X				X				X			
2^{27}				X								X					
2^{26}								X									
2^{25}																X	
2^{24}																	
	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34
2^{29}		X		X		X		X		X		X		X		X	
2^{28}	X				X				X				X				X
2^{27}			X								X						
2^{26}							X										
2^{25}																	
2^{24}																X	
	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45						
2^{29}	X		X		X		X		X		X						
2^{28}				X				X									
2^{27}		X								X							
2^{26}						X											

Tabla A3.I. Periodo del generador de números aleatorios en función de la semilla inicial de entrada.

Los valores tan elevados en la periodicidad mostrados en la tabla A3.1, junto con la estructura interna del sistema físico descrito, aseguran que no existan correlaciones internas entre los sistemas simulados y las partículas asociadas a cada uno de ellos provocados por efectos del generador. Así las únicas correlaciones que aparecen se deben a efectos de coalescencia y maduración.

Anexo 4. Dependencia de la rugosidad (ω) con el tamaño del sistema (L)

Uno de los parámetros que más influyen en la evolución y comportamiento de un sistema es su anchura (número de columnas L). El número de columnas que conforman la matriz de deposición influyen directamente sobre el número de partículas necesarias para conseguir que el sistema llegue a la saturación, región en la que el sistema se mantiene estable y es lícito caracterizar el modelo. Por tanto, con el fin de que el estudio sea consistente es necesario llegar a un equilibrio entre la anchura del sistema y los tiempos necesarios (partículas depositadas), en las simulaciones³⁸.

Para analizar la influencia que el tamaño del sistema tiene en la evolución de la rugosidad se han realizado tres simulaciones idénticas con diferentes tamaños del sistema, ($L=400$, 800 y 1600). Los resultados obtenidos se presentan en la figura A4.1:

³⁸ Para los sistemas que se han estudiado ($L=400$ columnas), el número de partículas necesarias para conseguir la saturación era aproximadamente de 10^6 .

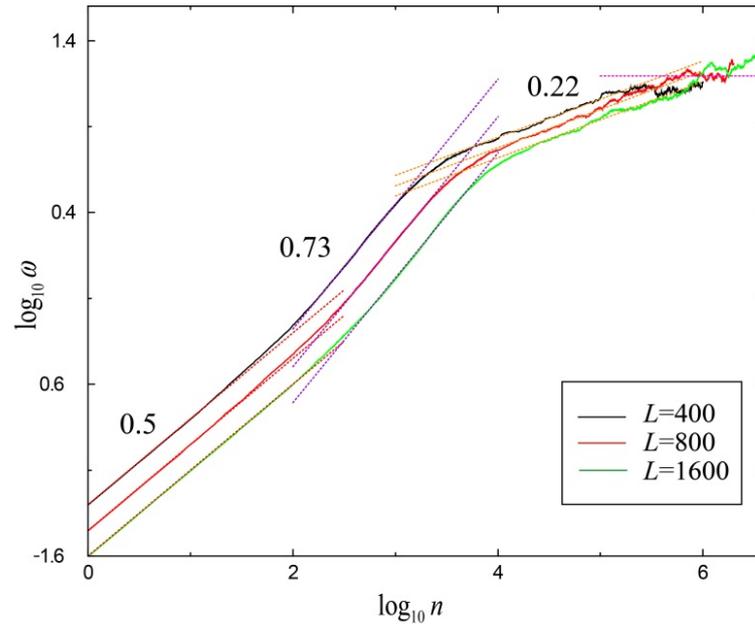


Figura A4.1. Evolución de la rugosidad en el tiempo en escala doblemente logarítmica para el modelo SARM y distintos tamaños de red.

La figura muestra que a mayor número de columnas del sistema el número de partículas necesarias para llegar a la saturación también aumenta. Esto se debe a que los efectos de maduración y coalescencia se retrasan temporalmente cuando el sistema aumenta su anchura.

Por otra parte, también podemos observar en la figura A4.1 que la evolución del sistema para distintos tamaños (L) es el mismo, ya que la pendiente de crecimiento es idéntica en los tres casos. Por último, una vez que el sistema llega a la saturación, los tres sistemas tienden al mismo valor, lo cual implica que los sistemas alcanzan el mismo valor de rugosidad cuando se llega al régimen estacionario, independientemente de su anchura.

