

ARBORESCENCIAS DE COBRE EN ELECTRODEPOSICION: MODELOS EXPERIMENTALES Y COMPUTACIONALES

GUILLERMO MARSHALL # *

Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y
Comisión Nacional de Energía Atómica, 1429 Buenos Aires, Argentina.
* Universidad de Buenos Aires

RESUMEN

Se describen resultados experimentales de electrodepósitos arborescentes de cobre en celdas planas. Variando la concentración y grado de pureza química del electrolito, la separación entre placas y voltaje entre electrodos, se obtiene una variada gama de morfologías compactas, dendríticas o fractales. Se presenta una síntesis de modelos teóricos y computacionales que describen en forma aproximada los resultados experimentales. Este trabajo intenta contribuir a un conocimiento más profundo de los complejos procesos encontrados en las inestabilidades electrohidrodinámicas.

ABSTRACT

Experimental and computational results of ramified copper electrodeposits in thin plane cells are described. Varying concentration and chemical perturbations of the electrolyte, cell thickness and voltage applied between electrodes, many different morphologies are found. A brief outline of theoretical and computational models describing experiments is presented. This work attempts to shed some light into the complex process of electrohydrodynamic instabilities.

INTRODUCCION

La literatura muestra [1] que es posible obtener una amplia gama de patrones de crecimiento en depósitos de cobre arborescente, variando los parámetros de control del experimento: concentración C , grado de impureza del electrolito, voltaje V aplicado entre electrodos, y el espesor de la celda d . Si bien los resultados de la literatura difieren entre sí, hay consenso en que (a espesor constante), la morfología del depósito es fuertemente dependiente de la concentración, del grado de impureza química del electrolito, y débilmente dependiente del voltaje. Por el contrario, la velocidad de crecimiento de la interfase es función directa del voltaje. La variación del espesor tiene una influencia fuerte en la morfología. La diversidad de resultados experimentales de la literatura, muchos de ellos antagónicos, fueron atribuidos en un principio a errores experimentales, luego se demostró que las impurezas químicas tenían un rol no depreciable. Un trabajo reciente [2], evidenció que el grado de añejamiento de una solución, es decir su grado de aereación o contenido de oxígeno, es determinante para la obtención de depósitos compactos, dendríticos o fractales. También tienen notable influencia en la morfología del depósito la presencia de impurezas tales como los álcalis. Otro ejemplo de perturbación química es el así llamado efecto de Hecker, que consiste en un cambio abrupto de la morfología producido por un cambio brusco en el pH de la solución.

En otra serie de estudios recientes, se estableció en forma experimental la influencia de las fuerzas electroconvectivas en la vecindad del frente de agregación. El problema fue tratado en forma teórica y a través de modelos computacionales simplificados [3,4]. En un trabajo muy reciente [5] se estudia la influencia de perturbaciones químicas sobre el depósito, a través del estudio microscópico y cristalográfico de las arborescencias de cobre; el objetivo ambicioso de dicho trabajo es determinar las causas de la transición de una estructura compacta a una dendrítica o fractal.

En este trabajo se presenta de manera sucinta una revisión de estudios experimentales sobre electrodeposición de cobre arborescente, el modelo teórico que pretende describir aproximadamente estos fenómenos y los modelos computacionales y resultados numéricos obtenidos

RESULTADOS EXPERIMENTALES

La celda plana utilizada en los experimentos de electrodeposición (Fig. 1), consiste en dos bloques de acrílico transparente con dos canales paralelos donde se insertan dos láminas de cobre [4]. El electrolito, una solución de CuSO_4 está confinado entre las placas de acrílico en un espacio de 150 mm de largo por 38 mm de ancho y espesor d , que varía entre 0.2 mm y 0.6 mm. Una diferencia de voltaje aplicada entre los dos electrodos produce depósitos de cobre arborescente. La celda yace en posición horizontal y los parámetros de control para una solución electrolítica no desgasificada son la concentración de la sal de cobre, el voltaje entre placas y el espesor de la celda (se asume que la perturbación química es constante en todos los experimentos). Las agregaciones obtenidas son fotografiadas, a ojo desnudo y bajo microscopio óptico, con una cámara reflex, algunas fotografías son digitalizadas con un scanner manual de 300 dpi y se calculan sus dimensiones fractales por el método del conteo de cajas. También se registra la evolución temporal de las agregaciones por medio de una cámara de televisión y las imágenes se almacenan en cinta o en un disco rígido de una PC486 a través de una plaqueta de toma de imágenes. Las mismas son posteriormente procesadas con un software de tratamiento de imágenes.

La figura 2 muestra las fotografías digitalizadas y su correspondiente dimensión fractal D obtenidas para $V=30$ V, $d=0.4$ mm y $C=0.05, 0.01$ y 0.005 M, respectivamente. La figura 3 muestra resultados similares para $V=30$ V, $C=0.005$ M y $d=0.6, 0.4$ y 0.2 mm, respectivamente. Finalmente, la figura 4 muestra resultados para $C=0.01$ M, $d=0.6$ mm y $V=30, 20$ y 10 V, respectivamente. En general, estos resultados, salvo errores de tipo experimental, coinciden con algunos de los resultados experimentales de la literatura. Las dimensiones fractales se corresponden con las geometrías obtenidas.

A continuación presentamos una serie de experimentos en los que se mantiene constante los parámetros de control de las experiencias anteriores y se estudia la influencia del oxígeno molecular disuelto, sobre la agregación. Estas experiencias tomadas de [5] fueron realizadas a corriente constante, 10 mA. La celda ahora, consiste en dos cubreobjetos de microscopio (separados por dos electrodos paralelos de cobre de diámetro 0.22 mm) y un electrolito de CuSO_4 en agua bidestilada con una concentración de 0.05 M. Comenzando con un electrolito recién diluido en agua no desgasificada y diluyendo la solución con peróxido de hidrógeno, se obtienen diferentes proporciones de sulfato de cobre en peróxido de hidrógeno, $r=\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$. Las figuras 5 y 6 presentan fotografías digitalizadas provenientes de la cámara de televisión, para distintos valores de r (la serie de experimentos se realizó en el lapso de dos horas). En las mismas se observa un cambio definido en la morfología de la agregación, por efecto del oxígeno disuelto. Estos cambios químicos son tan importantes como los producidos por la variación de la concentración o el espesor. En estas fotografías también se observa, el cambio brusco de morfología o efecto Hecker, mencionado con anterioridad. Finalmente, la figura 7 presenta una imagen bajo microscopio

con 200x, obtenida con la cámara de video, de la zona inmediatamente debajo y encima de la línea de Hecker. Esta figura muestra que lo que a ojo desnudo aparece como una densificación de la agregación, en realidad es una densificación de los árboles, pero la estructura básica permanece invariable.

FORMULACION DEL MODELO TEORICO

El escenario físico imaginado consiste en una electrodeposición de arborescencias de cobre en una celda plana delgada, con un electrolito sin soporte y con un diferencia de voltaje constante entre electrodos [6]. Los campos que gobiernan el proceso son la difusión, la migración y la electroconvección de iones en un fluido plano viscoso e incompresible. Por necesidad y en primera aproximación se asume que las perturbaciones químicas son constantes. El modelo físico está descrito por las ecuaciones de Nernst-Planck para la concentración de iones de cobre, sujeta a campos de concentración, migración y electroconvección, la ecuación del potencial electrostático y la ecuación de Navier-Stokes para el solvente. Estas ecuaciones se escriben [7]:

$$\begin{aligned} \partial C_i / \partial t &= -\nabla j, \quad i=1,2 \\ j &= (-z_i \mu_i F C_i \nabla \phi - D_i \nabla C_i + C_i V) \\ \nabla^2 \phi &= F / \epsilon \sum z_i C_i \\ \partial V / \partial t + V \nabla V &= -1/\rho \nabla p + \nu \nabla^2 V + f \end{aligned} \quad (1)$$

El sistema (1), con condiciones iniciales y de borde apropiadas, es válido en el dominio físico $G = [\Omega(t) \times (0, t)]$, donde Ω es una región bidimensional con borde $\Gamma(t)$. Este borde se mueve con velocidad proporcional al flujo j . Esto constituye un problema de Stefan de una sola fase. En el sistema (1), C_i , z_i , μ_i , y D_i son la concentración, carga, movilidad, y constantes de difusión de la especie iónica i , respectivamente; ϕ es el potencial electrostático, F es la constante de Faraday, ϵ es la permisividad del medio cercano a la especie i , V es la velocidad del fluido, p la presión, ν la viscosidad cinemática, D es el operador bidimensional nabla, y t es la coordenada temporal. f es una fuerza eléctrica externa que actúa sobre la especie i : $f = (1/\rho) \epsilon \nabla \cdot \sum z_i C_i E$, donde E es el campo eléctrico.

Para simplificar el sistema anterior se asumen tres regiones, [3,6]: el cátodo y la agregación asociada al mismo, una capa límite muy delgada, de pocos micrones de espesor, alrededor de las puntas de la agregación, donde la electroneutralidad es violada, y la zona remanente entre ésta y el ánodo, donde aproximadamente la neutralidad es satisfecha. En la capa límite hay una zona en defecto de aniones que tiende a crear una carga espacial que produce un campo eléctrico local mucho mayor que el campo medio. Es esta carga la que produce el movimiento convectivo del fluido. Debido a la escala del proceso involucrado, es razonable asumir que las cargas están concentradas en las puntas de las ramas en crecimiento [3]. Bajo esta hipótesis, las fuerzas electroconvectivas se simulan como un conjunto discreto de fuerzas de Dirac, δ , distribuidas sobre las puntas de las ramas en crecimiento y se considera que en el resto de la región la electroneutralidad se satisface. Además, por conveniencia, el sistema (1) se escribe en las variables función de corriente vorticidad. El sistema resultante se escribe

$$\begin{aligned}
 \partial C/\partial t + u^* \partial C/\partial x + v^* \partial C/\partial y &= D \nabla^2 C + \mu C \nabla^2 \phi \\
 \nabla^2 \phi &= 0 \\
 \partial \omega/\partial t + u \partial \omega/\partial x + v \partial \omega/\partial y &= 1/Re \nabla^2 \omega + \nabla_x F \\
 \nabla^2 \psi &= -\omega
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

donde C es una especie iónica única i , u^* y v^* son velocidades dadas por $u - \mu z F \partial \phi / \partial x$ y $v - \mu z F \partial \phi / \partial y$, y ω , ψ , n , Re y $F = \alpha E \exp(\text{mod}(r-r_j)/\beta)$ son respectivamente, la vorticidad, función de corriente, versor unitario, número de Reynolds y fuerza electroconvectiva, α es un coeficiente de intensidad, β es una constante de decaimiento y $\text{mod}(r-r_j)$ es la distancia a una punta de crecimiento [8]. El sistema (2) se resuelve en un dominio bidimensional con borde $\Gamma(t)$ cuya velocidad de propagación es proporcional al flujo j .

MODELOS COMPUTACIONALES

Los modelos computacionales se pueden subdividir en modelos puramente estocásticos y en modelos híbridos, es decir modelos mixtos: determinísticos y estocásticos. En los primeros se interpreta al sistema (2) como un sistema generalizado de Fokker Planck en donde las variables dependientes: concentración, potencial y velocidades son distribuciones de densidades de probabilidades. En este caso, la discretización de las mismas, en una grilla, da lugar a un sistema de ecuaciones maestras cuya simulación se realiza por Monte Carlo. En los modelos híbridos o mixtos, se discretiza el sistema de ecuaciones diferenciales en una grilla por diferencias finitas y se lo resuelve por métodos determinísticos de relajación; luego se avanza el frente estocásticamente proporcional al flujo en la interfase. Esto último equivale a la solución de un problema de Stefan con un frente con movimiento aleatorio.

Entre los modelos puramente estocásticos el más conocido es el modelo DLA [9] que consiste en lanzar partículas al azar desde el techo de un recinto rectangular (que simula la celda electrolítica); las partículas recorren un camino al azar Browniano sobre la grilla bidimensional, aquellas que llegan al piso del recinto o a la agregación, se pegan, las otras se pierden (o rebotan). Luego de un número limitado de lanzamientos se genera una agregación de tipo fractal que tiene ciertas analogías con las agregaciones experimentales. Es posible generalizar este modelo con caminos al azar sesgados que simulan el efecto de campos externos y o anisotropías del medio. Estas generalizaciones empíricas denominadas modelos BRW fueron introducidas en [9] y [1], y justificadas teóricamente en [4,10,11].

En el caso del sistema (2) la aplicación del método de Monte Carlo requiere algunas simplificaciones. Se asume que la velocidad del fluido y el potencial eléctrico son conocidos, y que la electroneutralidad es satisfecha en todo el recinto. Con estas suposiciones, el sistema (2) resulta [4].

$$\begin{aligned}
 \partial C/\partial t + u^* \partial C/\partial x + v^* \partial C/\partial y &= D \nabla^2 C \\
 \nabla^2 \phi &= 0
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

La solución en una grilla a través de la ecuación maestra resulta

$$C_0^{n+1} = \sum_j \rho_j C_j^n \quad (4)$$

donde C^{n+1} indica una medida de probabilidades, j representa el sitio vecino más cercano al sitio 0, y la suma es sobre todos los sitios vecinos más cercanos. Las probabilidades de transición estandarizadas por $a_0 = 1 - (qx + qy + 4rD)$, $a_1 = a_2 = rD$, $a_3 = rD + qx$ y $a_4 = rD + qy$, donde $r = k/h^2$, $qx = u \cdot rh$, $qy = v \cdot rh$, k es el paso temporal y h el paso espacial, respectivamente. La ecuación anterior se simula via un Método de Monte Carlo introducido en [12].

El modelo BRW presentado es invariante a cambios en la concentración. Se puede introducir un artificio que los simula. Comenzando con una densidad inicial, se elige una partícula al azar y se la mueve una posición, luego otra y así siguiendo. En cada paso se controla si la partícula alcanza el depósito y se pega al mismo o encuentra otra partícula libre y retorna a su posición previa. De este modo una concentración inicial es simulada como un porcentual del total disponible. Los resultados experimentales muestran que la velocidad de crecimiento es proporcional al voltaje aplicado entre electrodos. Una manera indirecta de simular este efecto es introducir un sesgo en el camino al azar en la dirección del gradiente de potencial. Esto es equivalente a introducir un campo de velocidades constante o arrastre v^* , que es una mímica del juego entre las fuerzas electroconvectivas (nulas en esta implementación) y la migración. Finalmente, las variaciones en la agregación producidas por cambios en el espesor de la celda se pueden simular construyendo un modelo BRW tridimensional en el que la partícula realiza un camino al azar sesgado en 3 direcciones.

Entre los modelos híbridos o mixtos el más conocido es el modelo DBM [13] que consiste en la solución determinística de la ecuación de Laplace con un borde que se mueve en forma estocásticamente proporcional al gradiente en el mismo. El modelo computacional asume una configuración inicial y resuelve el sistema (2), para cada paso de tiempo, en un dominio variable en el tiempo, con una grilla y relajación determinística. Su solución se obtiene a través del sistema de ecuaciones en diferencias

$$W_k^{n+1} = \sum_j \rho_j W_j^n \quad (5)$$

donde j representa el sitio del vecino más cercano al sitio k , la suma es sobre todos los sitios vecinos más cercanos, W_k es un vector función cuyas componentes son la concentración C , el potencial ϕ , la vorticidad ω y la función de corriente ψ de la especie ion i ($i=1$), y a_i es una matriz diagonal cuyos elementos contienen los coeficientes no lineales de las ecuaciones discretas. La solución resultante W_k^{n+1} es luego utilizada para modificar el dominio no cilíndrico (avanzar la interfase) con un modelo DBM [6,8]. Este consiste en mover la interfase en forma proporcionalmente aleatoria al flujo j , i.e.,

$$p_{ij} \sim \text{mod}(j_j) / \sum \text{mod}(j_j) \quad (6)$$

En este proceso, cada nuevo avance de la interfase cambia localmente el borde y por lo tanto, la solución del sistema (2), que debe ser recalculado en principio, en cada paso de tiempo. De este modo, el crecimiento de la agregación y la hidrodinámica del fluido están acoplados [8].

RESULTADOS NUMERICOS

Presentamos algunos resultados numéricos típicos correspondientes a un modelo puramente estocástico y a un modelo híbrido o mixto. Comenzamos por el primero. La figura 8 muestra la influencia que sobre la agregación tienen cambios en la concentración inicial. La figura 9 muestra lo mismo para el voltaje. La figura 10a muestra un bosquejo de la celda tridimensional y las probabilidades de transición correspondientes. La aproximación de la celda electrolytica en 3 dimensiones. La celda es aproximada por una grilla cúbica de $300 \times 50 \times d$ nodos, este último representando el espesor variable de la celda. La figura 10b muestra la influencia en la agregación de variaciones en el espesor de la celda. La figura presenta 11 tajadas verticales, la más cercana al observador es la inferior a la izquierda y la más alejada, la superior izquierda (el sentido es el lexicográfico). Cada tajada contiene la agregación en su plano. La tajada superior derecha es la proyección de todas las anteriores. En esta última, la agregación, en general, luce diferente de su homóloga en dos dimensiones, por la posibilidad de agregación en la tercera dimensión.

En lo que sigue nos referimos a los resultados numéricos de un modelo computacional híbrido. La figura 11 muestra una imagen tridimensional y de curvas de nivel para la concentración superpuesta a la agregación en la descripción de la agregación en una zona próxima a la interfase en crecimiento. Se quiere describir cualitativamente el juego entre las variables electroquímicas, hidrodinámicas y la agregación. La figura 12 muestra la evolución y juego entre los vórtices, la agregación y el fenómeno de apantallamiento producido entre ambos, como así también la partición, nacimiento y muerte de vórtices y ramas.

Quisiera concluir observando que la comparación entre los resultados computacionales y los experimentales está limitada por la suposición de bidimensionalidad (en el modelo híbrido), constancia de perturbaciones químicas y utilización de grillas extremadamente grandes. A pesar de ello, los modelos computacionales introducidos en este trabajo concuerdan razonablemente con la realidad experimental.

REFERENCIAS

1. L. Lam, R. D. Pochy and V. M. Castillo, in *Nonlinear Structures in Physical Systems*, eds. L. Lam and H. C. Morris, Springer, New York, 1990; C. D. Pochy, A. Garcia, R. D. Freimuth, V. M. Castillo and L. Lam, *Physics D* 51 (1991) 539. T. Vicsek, *Fractal Growth Phenomena*, World Scientific, Singapore, (1989); P. P. Trigueros, F. Mas, J. Claret and F. Sagues, *J. Electroanal.*, 348 (1993) 221
2. A. Kuhn and F. Argoul, *Fractals* 1 (1993) 451.
3. V. Fleury, J. N. Chazalviel, M. Rosso, and B. Sapoval, *Phys. Rev. A* 44 6693 (1991). V. Fleury, J. N. Chazalviel, and M. Rosso, *Phys. Rev. Lett.* 68, 2492 (1992). V. Fleury, J. N. Chazalviel, and M. Rosso, *Phys. Rev. E*, 48 (1993) 1279.
4. G. Marshall, S. Tagtachian and L. Lam, Growth Pattern Formation in Copper Electrodeposition: Experimental and Computational Modelling, *Chaos, Solitons and Fractals*, Pergamon, in press.
5. D. Otero and G. Marshall, From a Rugged to a Compact Surface, to appear
6. G. Marshall, E. Perone, P. Tarela and P. Mocskos, A Macroscopic Model for Growth pattern Formation of Ramified Copper Electrodeposits, *Chaos, Solitons and Fractals*, Pergamon, in press.
6. G. Marshall and E. Arguijo, *Chaos, Solitons and Fractals*, 5, (1992) 531.
7. J. S. Newman, *Electrochemical Systems*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1973.
8. E. Perone, Modelos Computacionales en Electrodeposición, Tesis de Licenciatura, Departamento de Física, Universidad de Buenos Aires, 1994.
9. T. A. Witten and L. M. Sander, *Phys. Rev. B* 27 (1983) 5686.

10. G. Marshall, Growth Patterns Driven by a Nonlinear Field, 10th. Int. Conf. on Nonlinear Science, Los Alamos, May 12-25, 1990.
11. G. Marshall and E. Arguijo, *Chaos, Solitons and Fractals*, 5 (1992) 531;
12. G. Marshall, *Comput. Phys. Commun.* 56 (1989) 51.
13. L. Pietronero and H. J. Wiesmann, *J. Stat. Phys.* 36 (1984) 909.

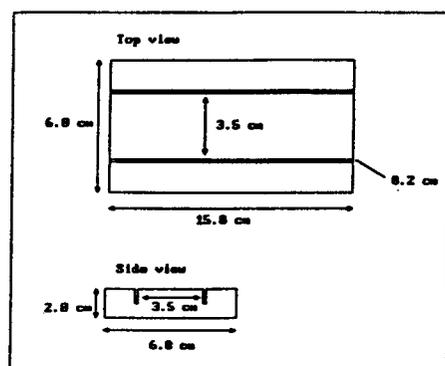


Figura 1

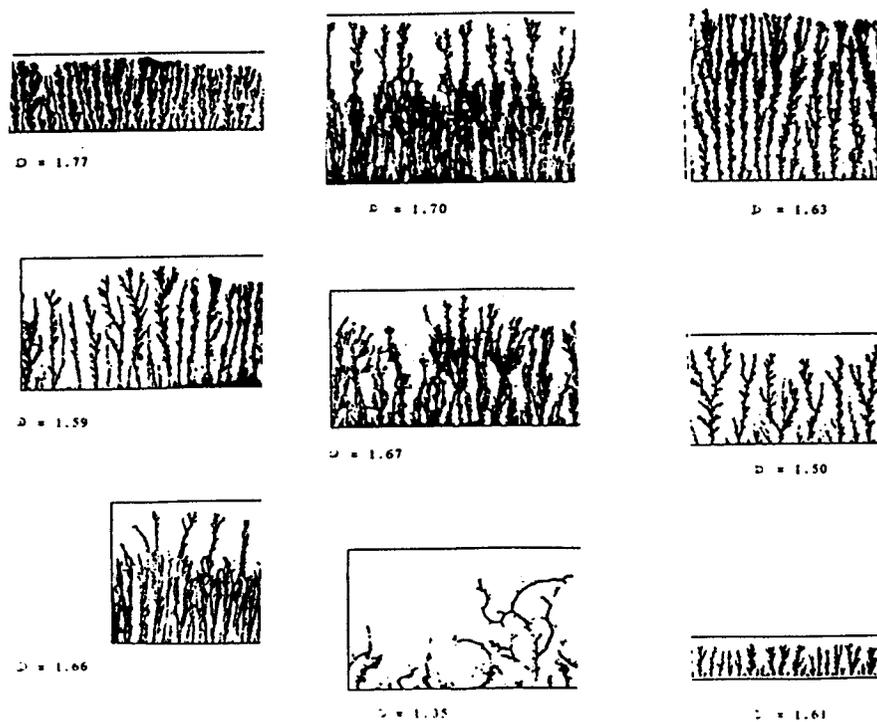


Figura 2

Figura 3

Figura 4



Figura 5



Figura 6

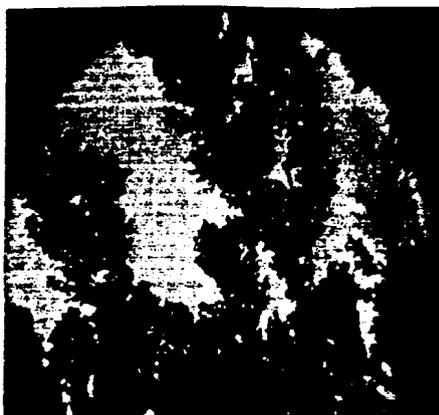


Figura 7

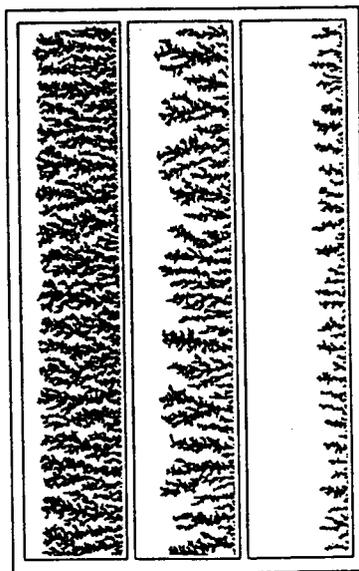
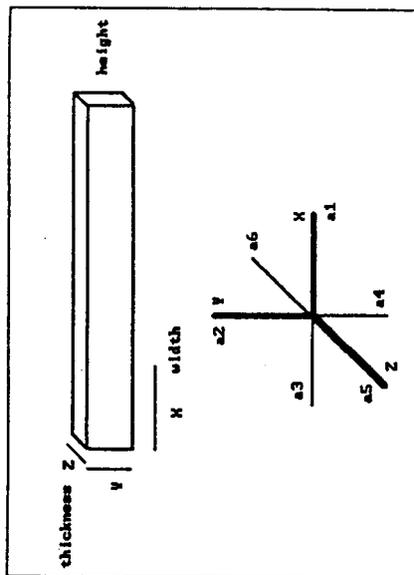


Figura 8

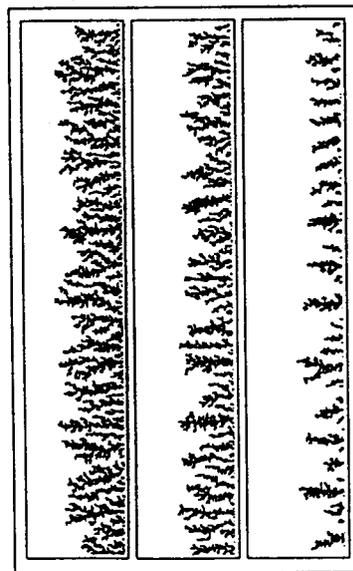


Figura 9

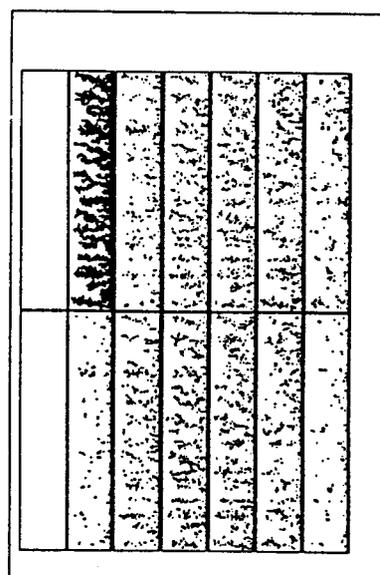


Figura 10

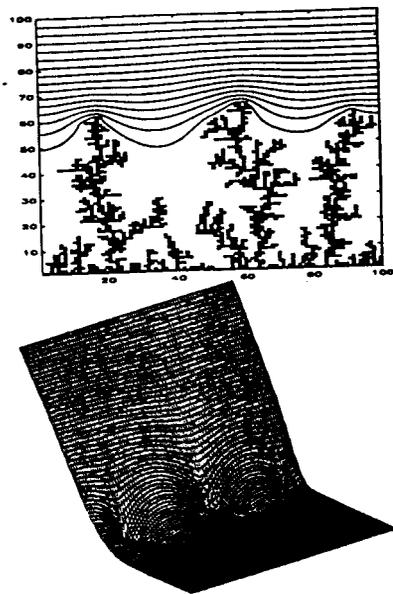


Figura 11

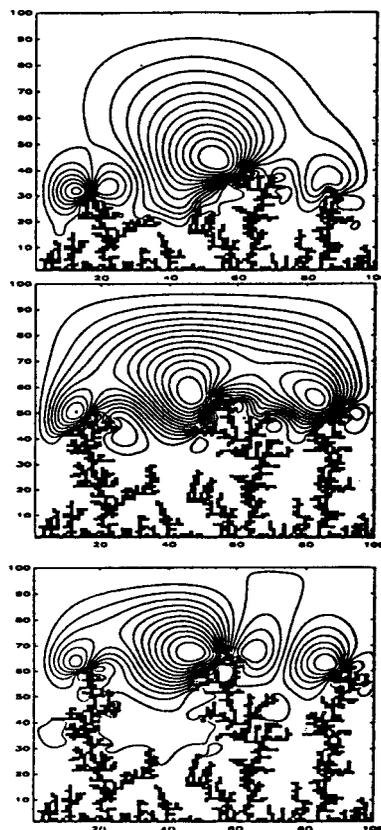


Figura 12