

ANÁLISIS TEÓRICO DEL CRECIMIENTO DE ELECTRO DEPÓSITOS SIMULADOS MEDIANTE EL MÉTODO DE RUPTURA DIELECTRICA

THEORETICAL ANALYSIS OF ELECTRODEPOSITION SIMULATED BY THE DIELECTRICAL BREAKDOWN MODEL

Soba A., Monfort M.

Laboratorio de Sistemas Complejos – Dto. De Computación Científica - FCEyN - UBA
Buenos Aires - Argentina
E-MAIL: SOBA@CNEA.GOV.AR

En este trabajo se presenta un estudio detallado de un modelo estocástico particular de crecimiento de depósitos aplicado a los diferentes aspectos de la electro deposición, conocido como Modelo de ruptura dieléctrica (Dielectric Breakdown Model, DBM). Este modelo presenta una aproximación aleatoria a la morfología de los diferentes patrones de crecimiento que se observan experimentalmente en la literatura, con los que se los compara a lo largo del trabajo. El modelo se aplica al crecimiento de diferentes sistemas experimentales típicos y en particular a los sistemas bipolares. Se realiza un detallado estudio de la morfología fractal de los crecimientos y las curvas de dimensión obtenidas numéricamente se comparan con las predichas por la teoría observándose una gran similitud.

In this work is presented a deep study of a particular stochastic model of growth deposits applied to the different aspect of Electro deposition, known like Dielectric Breakdown Model (DBM). This model present an aleatory approximation to the morfology of the differents patrons of growing observed in the literature, which are compare into the work. The model is applied to several experimental system, in particular to bipolar system. The fractal dimension is analyzed and we arrived to numeric estimation very similar to theoretically predictions.

Palabras Clave: Modelos de agregación, DBM, Electrodeposición, SCBE.

Keywords: Agregation Models, DBM, Electrodeposition, SCBE.

I. INTRODUCCIÓN

El estudio teórico y experimental de crecimientos de agregados en celdas electroquímicas ha despertado un gran interés en diferentes áreas del conocimiento, especialmente en la fisicoquímica. Con el rápido desarrollo de la computación este estudio se ha extendido hacia la simulación numérica con la cual se realizaron aportes teóricos considerables.

Sobre la base experimental [1,11, 12, 13] se procede a la simulación numérica del fenómeno en diferentes aspectos que involucran la resolución de un sistema acoplado de ecuaciones diferenciales como representación matemática de lo que ocurre efectivamente en la celda. Debido a una diferencia de potencial entre los electrodos de la celda, se produce el transporte de los iones dentro de la misma. Los aniones viajan hacia el ánodo y los cationes hacia el cátodo en donde comenzaran a depositarse. El transporte de los iones es producto de una combinación de procesos de migración, difusión y convección todos los cuales influyen en el crecimiento del depósito.

Complementariamente a esos modelos determinísticos se desarrollan diversos modelos estocásticos que intentan explicar la morfología de los crecimientos y las causas y los factores de los que dependen las estructuras, dendríticas o no, que lo componen. Este aspecto del problema es en general tratado en forma independiente a los procesos de transporte anteriormente mencionados por su carácter aleatorio e irrepetible. Por otro lado los modelos estocásticos son en general atemporales, por lo que resulta difícil

aunarlos a los modelos determinísticos que manejan “tiempos” de carácter realista.

II. INTRODUCCIÓN TEÓRICA

En ref. [11] se muestra que la electrodisolución y la electrodeposición pueden ser utilizadas para formar crecimientos de depósitos de cobre entre electrodos que no se encuentran conectados a un circuito externo. Además, los electrodos distorsionan el campo eléctrico de tal forma que focalizan la difusión de los iones de cobre y de esta forma modifican la dirección de crecimiento, permitiendo una conexión controlada. La ventaja de estos procedimientos es que ofrecen la posibilidad de crear contactos en tres dimensiones, que mejorarían la densidad del procesamiento de datos. También es posible direccionar el campo eléctrico apropiadamente para conectar un conjunto de discos en forma arbitraria.

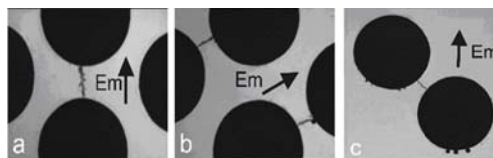


Figura 1: Crecimiento direccionado: a) y b) cuatro discos, y c) 2 discos, en un arreglo en diferentes orientaciones respecto del campo eléctrico medio aplicado, indicado en la figura.

Un campo eléctrico externo al circuito induce la polarización en los discos conductores y, más allá de

un valor crítico, el sobrepotencial en la superficie del disco llega a ser lo suficientemente elevado como para desencadenar las reacciones electroquímicas. Debido a que cada disco se comporta a la vez como cátodo y como ánodo, el proceso se conoce como electroquímica bipolar [6].

La simulación del proceso de electrodeposición es un problema tridimensional en el que es necesario resolver las ecuaciones de transporte de Nernst-Planck sobre todas las especies iónicas involucradas, la ecuación de Poisson para el potencial eléctrico y las ecuaciones de Navier-Stokes para el movimiento del fluido. A todo el modelo debe sumarse una ley de agregación que describa apropiadamente la morfología del depósito. Como el problema es sumamente complejo se lo simplifica para hacerlo tratable analíticamente y numéricamente. La primera simplificación consiste en desacoplar el modelo de agregación de la solución de las ecuaciones involucradas. Por otro lado el problema puede ser tratado con menor dimensionalidad bajo ciertas suposiciones. Un modelo unidimensional simula el movimiento de los iones entre las placas y utiliza solamente los términos difusivos y de movilidad dada por el campo eléctrico. Las ecuaciones reducidas del sistema toman la forma

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_i}{\partial t} &= -\nabla \cdot \mathbf{j}_i \\ j_i &= -M_i C_i \nabla \phi - \frac{1}{Pe_i} \nabla C_i \\ \nabla^2 \phi &= Po \sum_i z_i C_i \end{aligned}$$

Las dos primeras son las ecuaciones de Nernst-Planck para el transporte iónico y la tercera es la ecuación de Poisson para el campo eléctrico, en la que: J_i , C_i y z_i son respectivamente, el flujo, la concentración y la constante de carga de cada especie i , ϕ es el potencial eléctrico. Pe_i , Po_i y M_i son los números adimensionales de Peclet, Poisson y Migración de cada especie.

Esta descripción considera la interacción de la difusión, la migración y el campo eléctrico y presenta especial cuidado en el análisis de las capas límites que se forman tanto en el ánodo como en el cátodo y que desempeñan un rol muy importante en el crecimiento del depósito y fueron analizadas ampliamente en trabajos previos [11,12,13,14].

III DIELECTRIC BREAKDOWN MODEL

Para describir el crecimiento de interfases en celdas electrolíticas es posible utilizar el modelo de ruptura dieléctrica propuesto por Niemeyer, Pietronero y Weismann en 1983. Físicamente, se propone una analogía con la electrostática al suponer que la celda electrolítica actúa como un dieléctrico que, al ser sometido a una diferencia de potencial que supera cierto umbral, produce el crecimiento de un depósito conductor que unirá los dos electrodos. La velocidad, dirección y forma del crecimiento será proporcional a un parámetro del modelo que implica la mayor o menor importancia de la diferencia de potencial entre

electrodos [4]. El movimiento de la interfase es aleatorio en el tiempo.

El modelo DBM propone la superposición de una descripción determinística para la distribución del campo en la celda con una estocástica del crecimiento del depósito y conlleva las siguientes suposiciones:

1) El potencial dentro de la celda se describe mediante la ecuación de Laplace

$$\nabla^2 \phi = 0$$

donde ϕ es el potencial eléctrico y toma el valor $\phi = \phi_0 = 0$ en la fase conductora.

2) La velocidad de crecimiento de la interfase es estocástica y proporcional al campo eléctrico local elevado a un parámetro η que, inicialmente, no presenta ninguna relación con parámetros físicos de la celda

$$E = (-\nabla \phi)^\eta$$

La ecuación de Laplace se reemplaza por su versión discretizada en diferencias finitas y toma la forma

$$\phi_{i,j} = \frac{1}{4} (\phi_{i-1,j} + \phi_{i+1,j} + \phi_{i,j-1} + \phi_{i,j+1})$$

donde $\phi_{i,j}$ es el valor de ϕ en el elemento i, j de la celda. Las condiciones de borde son $\phi_{i,j} = 0$ cuando i, j pertenecen al depósito y $\phi_{i,j} = 1$ en el borde superior.

Para describir el movimiento de la interfase se utiliza el gradiente discreto del potencial en cada sitio i, j adyacente al depósito generando una probabilidad de crecimiento de la forma

$$p_{i,j} = C \nabla \phi_{i,j}^\eta = -C \phi_{i,j}^\eta,$$

con un factor de normalización C correspondiente a la suma de todos los gradientes de los puntos del contorno. El valor de η se transforma en un parámetro fundamental del modelo ya que es determinante en la dimensión y morfología del crecimiento.

La simulación comienza con una partícula en el punto medio del electrodo negativo. El potencial para cada sitio de la malla se calcula usando métodos de relajación. Posteriormente se utiliza el gradiente de potencial en cada punto vecino al borde de potencial nulo para generar la distribución de probabilidades. El modelo genera un número aleatorio r entre 0 y 1 y comienza a compararlo con la sumatoria de las probabilidades de los vecinos al depósito. Cuando r supera en algún punto a esa sumatoria ese sitio del perímetro se anexa al depósito. El proceso se repite, hasta que el depósito alcanza el borde superior, generando el contacto entre ambos electrodos.

La esencia de este modelo determinístico-estocástico es que la probabilidad de crecimiento depende del campo eléctrico local, determinado por el equipotencial del árbol eléctrico. Si bien se desconoce el significado físico del parámetro η , Chang et al [5] proponen una relación entre éste y la constante dieléctrica del medio. Los cambios en este parámetro se manifiestan en una variación no trivial de la dimensión fractal del depósito y de su morfología, lo que hace que el modelo sea particularmente interesante desde el punto

de vista teórico. Teniendo en cuenta el efecto del parámetro η , la expresión para esa dimensión puede generalizarse mediante

$$D(\eta) = \frac{d^2 + \eta(D_w - 1)}{d + \eta(D_w - 1)}$$

Donde D_w es la dimensión de la trayectoria con la que se aproxima la partícula; para difusión en mallas euclidianas, $D_w = 2$. [5]

III. SIMULACION DEL AGREGADO EN SCBE POR DBM

Para una mayor simplicidad en los cálculos computacionales, el DBM se realizó sobre una malla rectangular uniforme para lo cual, inicialmente, se realiza una transformación conforme del dominio a considerar sobre el cuadrado unitario. Para ello los bordes de los discos se proyectaron sobre los diámetros de los mismos [4]. Una vez realizada la simulación se recuperó el resultado de la geometría original.

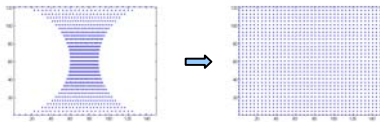


Fig.2: El sector entre los discos mapeado a una malla rectangular

Los cálculos se realizaron sobre una malla de 100x100 nodos. En el modelo de agregación propuesto, la velocidad de avance de la fase conductora es determinada estocásticamente proporcional al módulo del campo eléctrico elevado a un exponente η . Dicho parámetro gobierna la morfología y la velocidad de crecimiento del depósito.

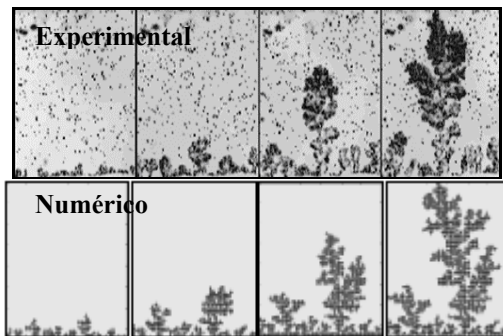


Figura 3 Comparación entre resultado experimental y numérico en 4 estadios del crecimiento del electrodepósito

Con el objetivo de determinar las características de esos depósitos con respecto al parámetro η se realizaron numerosas simulaciones numéricas variando dicho valor. En las figuras 4 se muestran algunos de los electrodepósitos simulados para diferentes parámetros η . Se observa claramente cómo la densidad del crecimiento varía al pasar de una estructura de depósito densa, que ocupa prácticamente todo el espacio entre los discos para valores pequeños de η , a transformarse simplemente en una línea única y fina de unión para valores tendiendo a infinito. Debe destacarse que los resultados son comparables a los observados experimentalmente cuando η se encuentra en un rango

comprendido entre 0.5 y 10. Casos fuera de ese rango de estudio no han sido observados y representan idealizaciones de la simulación.

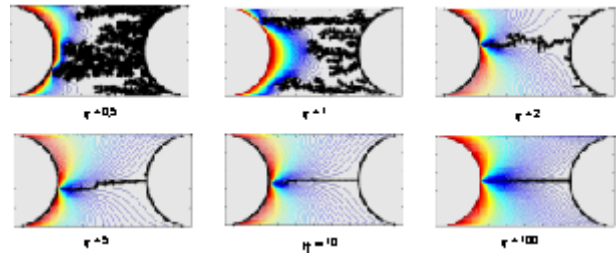


Figura 4: Variación de la morfología para distintos valores del parámetro η

Para calcular la dimensión fractal del agregado se utilizó el método de box counting [4]. En la figura 5 se grafica la dimensión obtenida en función de η . La curva se aproxima a la unidad a medida que el valor de η aumenta ya que el electrodepósito se transforma en un segmento, disminuyendo su ramificación; en cambio, cuando η tiende a cero la dimensión se aproxima a 2 ya que el electrodepósito tiende a ocupar todo el espacio entre los discos.

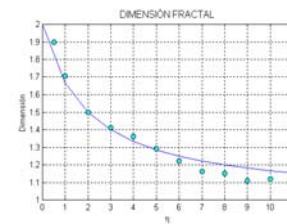


Figura 5. Dimensión fractal en función de η . Resultado numérico vs analítico

Para analizar estas morfologías particulares utilizamos la función densidad y la función densidad de correlación. La función densidad se define a una dada altura h medida desde la base de crecimiento, para un depósito que crece sobre un sustrato de largo L .

$$\rho(h) = \frac{1}{L} \sum_x \rho(h, x)$$

donde $\rho(h, x) = 1$ si el sitio de la malla se encuentra ocupado o 0 si está vacío. La función densidad escala con un exponente que se relaciona con la dimensión del fractal generado. Así en el gráfico de $\ln \rho(h) - \ln(h)$ se observa que se comporta como $\rho(h) \approx h^{-\alpha_{||}}$ con $\alpha_{||} \cong 0.29$ para $h \ll L$ y $\eta = 1$. ($||$ indica la dirección paralela al crecimiento).

Por otro lado, la función correlación densidad-densidad, que se define a lo largo de la dirección lateral paralela a la línea del depósito, provee información relevante acerca de la estructura. Una expresión característica de esta función está dada por [5]

$$c_h(x) = \frac{1}{L} \sum_x \rho(h, x + x') \rho(h, x')$$

Las curvas obtenidas muestran un mínimo pronunciado que depende de la profundidad en donde se calcule la correlación (h). Un análisis detallado de la función $c_h(x)$ nos indica que su comportamiento de no

trivial para $x \ll h$. La pendiente de la curva para ese caso se aproxima al valor límite $\alpha_{\perp} \cong 0.42$, que indica que el decaimiento de la correlación en la dirección lateral es mayor que en la dirección paralela al crecimiento y

$$c_h(x) \approx x^{-\alpha_{\perp}}$$

resultado que sugiere la anisotropía existente en las estructuras ramificadas. En la fig. 6 se muestran los resultados obtenidos para $h=1, 6, 13$ y 21 , donde puede observarse la presencia del mínimo mencionado.

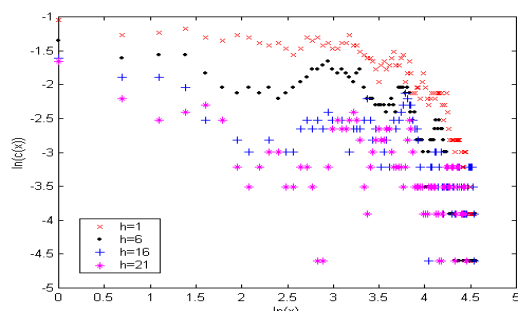


Figura 6 Densidad de correlación en la dirección x para valores de $h=1, 6, 16$ y 21 . ($\eta = 1$).

Para valores de $x \ll h$ se verifica que $c_h(x)$ se comporta como $x^{-\alpha_{\perp}}$ con $\alpha_{\perp} \cong 0,429$. El resultado para $h=50$ se muestra en la fig 7. Variando el coeficiente η se obtienen diferentes valores de α_{\parallel} y α_{\perp} . En la tabla I se presenta una muestra para un rango de η entre 0.5 y 2. A pesar de la dispersión, es posible observar cómo la creciente anisotropía se expresa en el aumento de la separación entre los coeficientes α_{\parallel} y α_{\perp} .

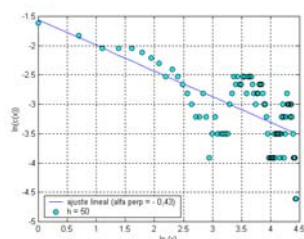


Figura 7 Función densidad de correlación $h=50$ ($\eta = 1$).

η	α_{\parallel}	α_{\perp}
0.5	-0.10	-0.12
0.7	-0.28585008	-0.36695745
1	-0.29	-0.42
1.3	-0.46635542	-0.5474839
1.6	-0.36477799	-0.63040413
1.8	-0.57963779	-0.70721731
2	-0.59370475	-0.88

Tabla I: valores de α_{\parallel} y α_{\perp} para distintos valores de η

IV. DISCUSIÓN

El estudio detallado del DBM demuestra que su inclusión en modelos numéricos de electrodeposición para complementar la descripción estructural de los depósitos no sólo es posible, sino que las imágenes numéricas obtenidas a partir del mismo poseen una alta correlación con las experimentales. En particular, la utilización del modelo en SCBE es muy satisfactoria y

nos brinda una idea de la forma de los depósitos generados, la distribución del campo eléctrico dentro de la celda y posibles orientaciones de los crecimientos.

El análisis numérico de la estructura y morfología del depósito presenta resultados compatibles con las predicciones teóricas y da cuenta de las asimetrías existentes en el depósito. Si bien el parámetro estocástico η no puede correlacionarse con algún elemento experimental de la descripción, los resultados hallados claramente permiten señalar una relación empírica entre dicho parámetro y los elementos de la descripción experimental.

Referencias

- [1] D. Barkey, *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, vol. 7, Alkire and Kolb, Eds., Wiley-VCH (2000).
- [2] B. Mandelbrot, *Los objetos fractales*. (Tusquets Ed., 2000).
- [3] Spinadel et al, *Geometría fractal* (Ed. N. Librería, 1994).
- [4] T. Vicsek, *Fractal Grow Phenomena* (W. Scientific, 1989).
- [5] F.Chang et al, *Phase transition for dielectric breakdown model*, *Communications in nonlinear science & numerical simulations*, vol.2, N°4(1997) 201- 204
- [6] I.M.Irurzun et al, *Dielectrik breakdown in solids modeled by DBM and DLA*. *Chaos, Solitons and Fractals* 13 (2002).
- [7]V. Fleury et al, *Mechanism of a morphology transition in ramified electrochemical grow* *Letters to nature*, vol. 367, (1994), 435-438.
- [8] J. C. Bradley et al, *Creating electrical contacts between metal particles using directed electrochemical grow* *Nature* 389 (1997) 268-271.
- [9] S. Dengra et al, *Front tracking in thin layer electrodeposition*. *Jour. Phys.I Soc. Japan*, vol. 69, N°3(2000) 963-971.
- [10] J.C.Bradley et al, *Ion transport and deposit growth in spatially coupled bipolar electrochemistry* *Electroanalytical Chemistry* 478 (1999).
- [11] G. González, *Transporte iónico y patrones de crecimiento en electrodeposición ramificada*, Tesis de doctorado, Universidad de Buenos Aires, 2003.
- [12]V. Fleury et al, *Experimental aspects of dense morphology in copper electrodeposition* *Physical Review E*, vol. 44, N°10(1991)6693-6705
- [13] G.Marshall et al, *Buoyancy and electrically driven convection models in thin-layer electrodeposition*, *Physical Review E*, vol. 59, N°2(1999)2157-2167
- [14] G.Marshall et al, *Ion transport in thin cell electrodeposition: modelling three-ion electrolytes in dense branched morphology under constant voltage and current conditions*. *Electrochimica Acta*. Jan, 2005.