

# ELECTRODEPOSICION EN CELDAS LINEALES: EXPERIENCIAS FISICAS Y MODELOS COMPUTACIONALES

Juan Bühler, Guillermo Marshal\*, Simón Tagtachian\*

Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires,  
Ciudad Universitaria, Pabellón 7, 1428 Buenos Aires.

Se generan experimentalmente depósitos arbóreos electrolíticos de cobre en una celda lineal delgada con voltajes de 10-30 V entre electrodos separados 3.8cm, y se analizan la separación, espesor, altura y estadísticas de los árboles obtenidos. Se construye un modelo computacional generalizado, en dos y tres dimensiones espaciales, de agregación por difusión limitada (DLA) para la simulación de los resultados experimentales. El modelo computacional reproduce algunas de las características de la electrodeposición física. Por el contrario, no se ha podido reproducir correctamente el brusco cambio de fase entre agregación fractal DLA (1.7) y agregación densa.

## I. INTRODUCCION

Estudios realizados por distintos investigadores<sup>1,2,7</sup> demuestran que se pueden generar diferentes patrones de crecimiento<sup>8</sup> en fenómenos de electrodeposición de  $\text{CuSO}_4$  con celdas lineales de espesor delgado, variando el voltaje,  $V$ , la concentración de la solución,  $C$  y el espesor  $d$ . En la Ref. 7 se realizan experiencias a espesor y voltaje constantes variando la concentración ( $d=0.2$ ,  $V=2.5$  y  $C$  entre 0.01 y 0.001) y se encuentra que a) la velocidad de crecimiento depende débilmente de la concentración, b) la estructura permanece constante para concentraciones crecientes, c) la separación entre árboles,  $s$  decrece y el espesor de los mismos crece, con concentraciones crecientes, y e) para un valor crítico de la concentración se produce un cambio de fase. En la Ref. 1 se realizan experiencias variando los tres parámetros de control  $d$ ,  $V$  y  $c$ . Se descubre la sensibilidad de la dependencia de la morfología con el espesor,  $d$ , de la celda y se obtienen tres morfologías diferentes: cuerdas, ramificaciones abiertas y dendritas, en una misma celda de distinto espesor, como así también cambio de fase bruscos inducidos por bifurcación o abertura en abanico de los extremos. En general se encuentra que la separación media entre árboles,  $s$ , aumenta para espesores,  $d$ , crecientes (demás parámetros constantes); en forma similar,  $s$ , disminuye para,  $V$ , creciente. También,  $s$ , crece para,  $C$ , creciente.

En este trabajo se describen los resultados experimentales obtenidos con el crecimiento de electrodeposición de  $\text{CuSO}_4$  en una celda lineal basada en la Ref. 1, y los resultados numéricos de un modelo computacional DLA generalizado introducido en las Ref. 3 y 4. En general los resultados experimentales

coinciden con los de otros autores y el modelo computacional permite una descripción razonable de los experimentos físicos.

## II. RESULTADOS EXPERIMENTALES

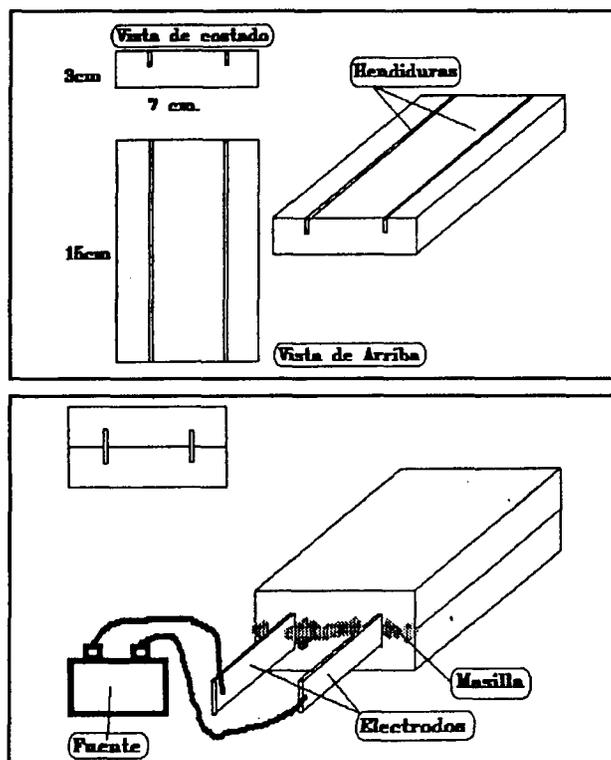


Fig. 1: Esquema de la celda

La celda electrostática, indicada en la Fig. 1 según el diseño original de la Ref. 1, consiste en dos bloques de acrílico transparentes con dos hendiduras paralelas donde se colocan electrodos. El electrolito, compuesto de una solución de cobre, está confinado en un espacio de 150 mm de largo por 38 mm de ancho y espesor  $d$  variable entre 2 y 8 mm, entre los bloques de acrílico.

\* Investigador CONICET y CNEA

Una diferencia de potencial aplicada entre electrodos, genera la agregación electrolítica. Los parámetros de control del experimento son: diferencia de potencial  $V$  entre electrodos, concentración de la solución  $C$  y espesor de la separación  $d$  entre bloques. La celda está ubicada en posición horizontal. Las agregaciones obtenidas variando los parámetros de control fueron fotografiadas en su evolución en el tiempo. Algunas de ellas fueron digitalizadas mediante un scanner manual de 300 dpi y su dimensión fractal calculada mediante el método de "box counting"

La Fig. 2 muestra las imágenes de las agregaciones, su digitalización y el cálculo de la dimensión fractal, obtenidas para  $V=30$ ,  $d=0.4$  y  $C=0.05$ ,  $0.01$  y  $0.005$  M, respectivamente. En las mismas se observa que la morfología del depósito varía fuertemente con la concentración. En particular, la separación media,  $s$ , entre árboles, y sus espesores, aumentan para concentraciones crecientes. La Fig. 2c muestra claramente un cambio de fase. Se observa que la velocidad de crecimiento de la interfase depende débilmente de la concentración (fotos tomadas a tiempos iguales). La Fig. 2d muestra que la dimensión fractal crece con la concentración en forma lineal, salvo para la última figura en donde se observa un cambio de fase.

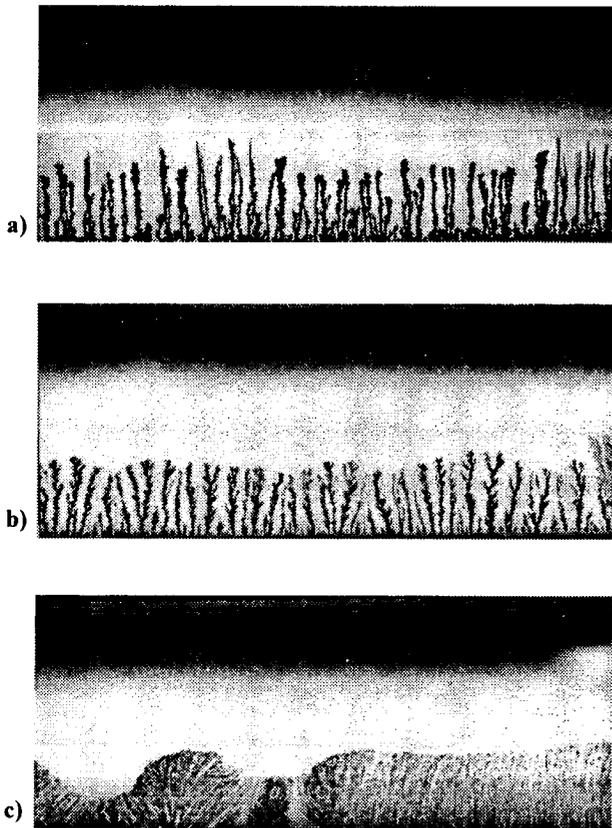
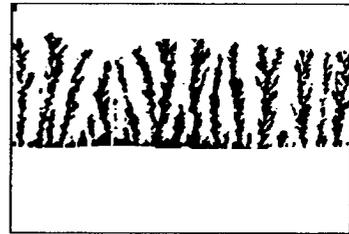


Fig. 2: Agregaciones para diferentes concentraciones  $V=30$  v,  $d=0.4$ mm y a)  $C=0.05$ M, b)  $C=0.01$ M, c)  $C=0.005$ M, d)

df = 1.64



df = 1.59



df = 1.75

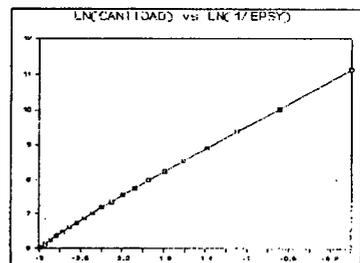
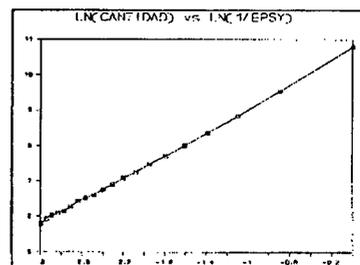
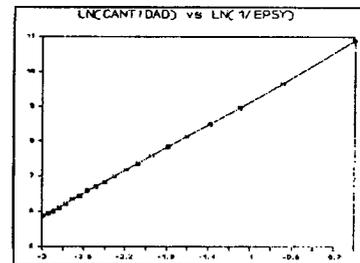
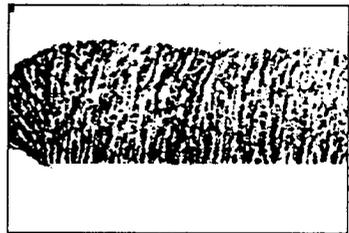
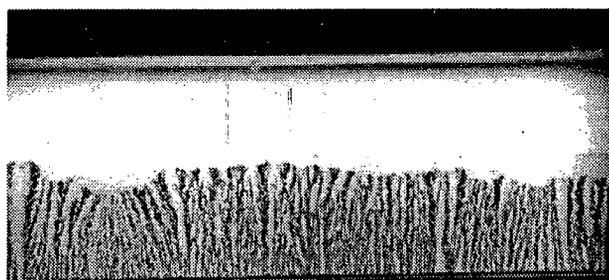
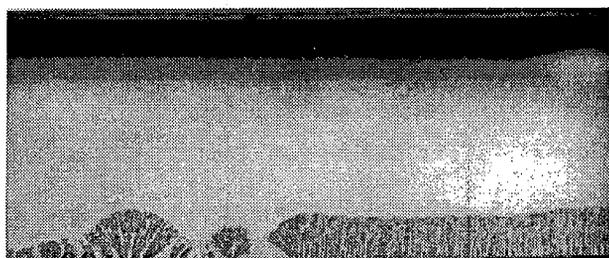


Fig. 2d: Digitalización y dimensiones fractales de las Figs. 2a, 2b y 2c.

La Fig. 3 muestra las imágenes de agregaciones, su digitalización y el cálculo de la dimensión fractal, obtenidas para  $V=30$ ,  $C=0.005$  y  $d=0.6, 0.4$  y  $0.2$  mm, respectivamente. En las mismas se observa que el espesor y la separación media entre árboles,  $s$ , disminuye para espesores decrecientes hasta un  $d>0.2$ ; para  $d=0.2$  y menores,  $s$  crece; se constata aquí un cambio de fase similar al observado en la Ref. 7. La Fig. 3d muestra que para valores de  $d$  mayores de  $0.2$ , la dimensión fractal crece con espesores decrecientes, mientras que para valores de  $d$  menores de  $0.2$ , disminuye.



a)

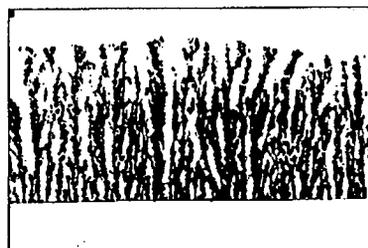


b)

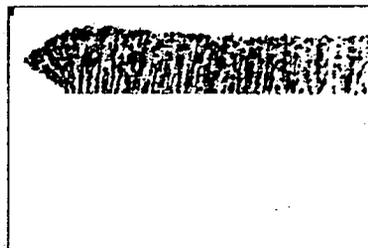


c)

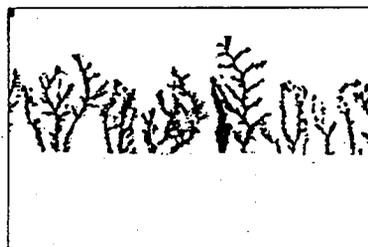
Fig. 3: Agregaciones para diferentes espesores de celda  $V=30$  v,  $C=0.005$  M y a)  $d=0.6$  mm, b)  $d=0.4$  mm, c)  $d=0.2$  mm.



$df = 1.72$



$df = 1.73$



$df = 1.46$

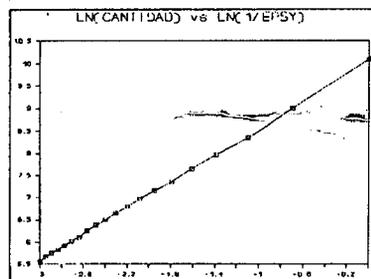
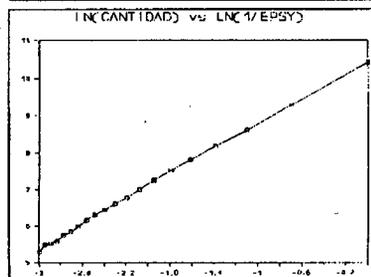
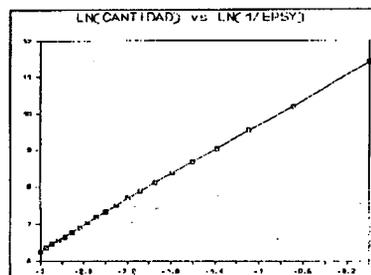


Fig. 3d: Digitalización y dimensiones fractales de las Figs. 3a, 3b y 3c.

La Fig. 4 muestra las imágenes de agregaciones, su digitalización y el cálculo de la dimensión fractal, obtenidas para  $c=0.01$ ,  $d=0.06$  y  $V=30, 20$  y  $10$  V, respectivamente. Se observa que en general el voltaje influye fuertemente en la velocidad de crecimiento (fotos tomadas a tiempos iguales) y débilmente en la morfología; en particular, la separación entre árboles,  $s$ , disminuye cuando  $V$  aumenta. En la Fig. 3d se observa que la dimensión fractal aumenta para voltajes crecientes. La foto 3c muestra perturbaciones debidas a imperfecciones de la celda y que se hacen notorias a bajos voltajes.

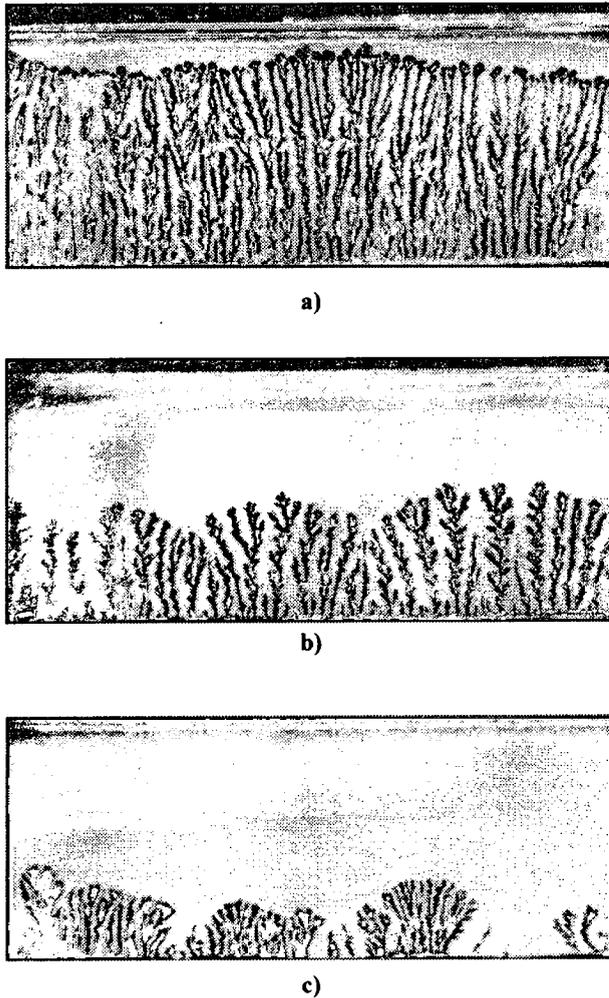


Fig. 4: Agregaciones para diferentes voltajes.  $C=0.01$  M,  $d=0.6$  mm y a)  $V=30$  v, b)  $V=20$  v, c)  $V=10$  v

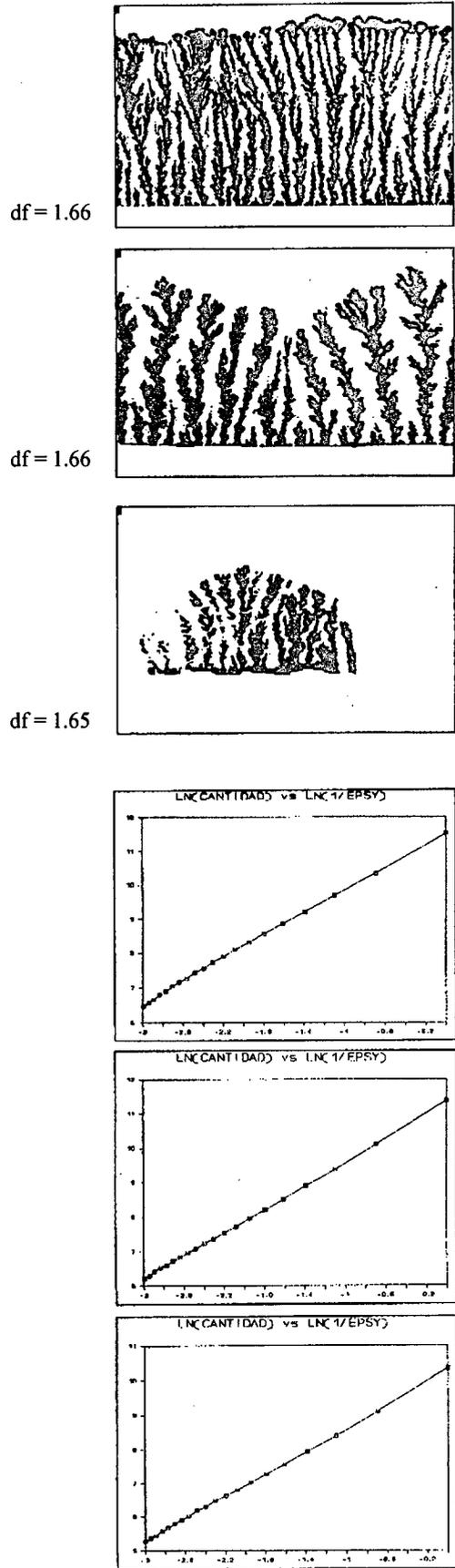


Fig. 4d: Digitalización y dimensiones fractales de las Figs. 4a, 4b y 4c.

La Fig. 5 muestra 3 imágenes de agregaciones, su digitalización y el cálculo de la dimensión fractal, de la evolución temporal del frente de agregación, para  $V=30$ ,  $d=0.6$  mm y  $c=0.01$  M, respectivamente. Se observa un tenue cambio de fase cuando el frente ha alcanzado, aproximadamente, la mitad de la distancia entre electrodos. Esto se refleja en la variación de la dimensión fractal en el tiempo que se observa en la Fig. 4d.

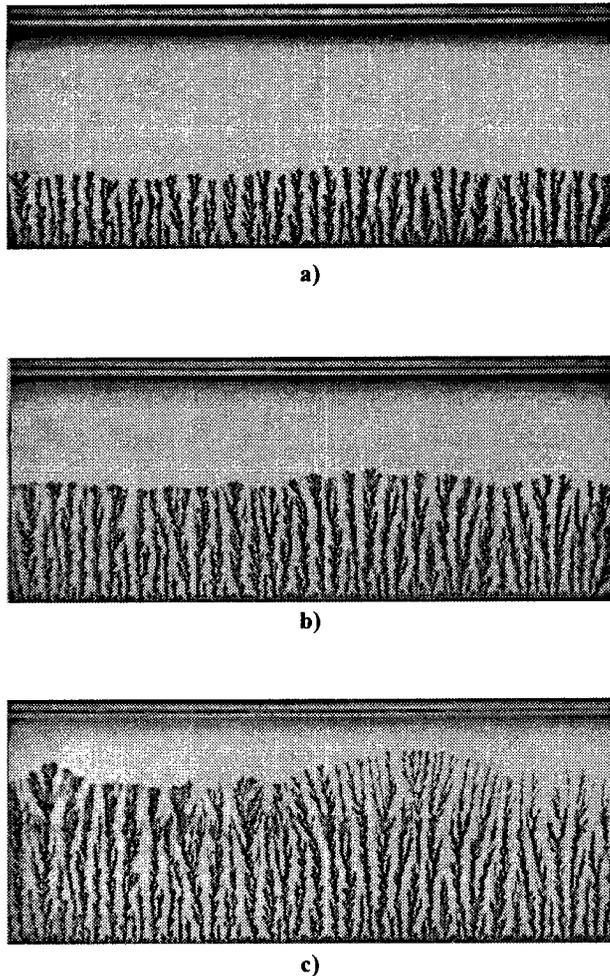


Fig. 5: Secuencia temporal para  $V=30$  v,  $d=0.6$  mm,  $C=0.01$  M a)  $t=5$  min, b)  $t=7$  min y c)  $t=8$  min.

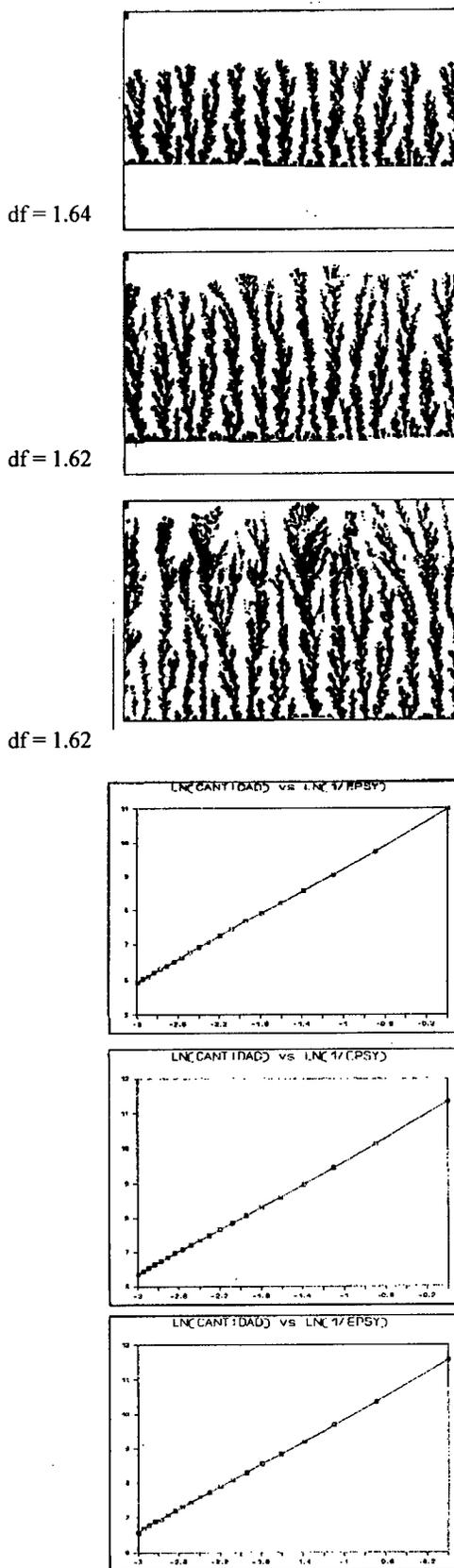


Fig. 5d: Digitalización y dimensiones fractales de las Figs. 5a, 5b y 5c.

### III. RESULTADOS NUMERICOS

Los modelos teóricos más utilizados para el estudio de fenómenos de agregación gobernados por campos lineales sobre el modelo DLA (Diffusion Limited Aggregation)<sup>9</sup> y el modelo DBM (Dielectrical Breakdown Model)<sup>6</sup> (ver también Ref. 5). Estos consisten en la solución de la ecuación de Laplace con un borde con movimiento aleatorio. En la práctica, el modelo DLA clásico consiste en lanzar partículas desde el "techo" del recinto, estas realizan una trayectoria browniana y las que llegan al fondo o se encuentran con otras partículas fijas, se pegan. Aquí se considera que la agregación se produce solamente sobre el electrodo inferior. Las partículas que llegan a los bordes laterales y el techo se pierden o se reflejan. La simulación numérica de la difusión y convección de los iones de cobre en el campo eléctrico y la generación de árboles con un razonable control de su ancho se realiza mediante una generalización del modelo DLA que toma en cuenta, en forma aproximada, los parámetros de control de las experiencias físicas.

Para la simulación numérica se utiliza un modelo generalizado de DLA introducido en las Ref. 2 y 4. Este consiste en la solución por Monte Carlo de la ecuación de convección-difusión con un borde con movimiento aleatorio. La ecuación de convección-difusión se escribe

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} + v \frac{\partial C}{\partial y} + w \frac{\partial C}{\partial z} = D \nabla^2 C \quad (1)$$

donde  $u$ ,  $v$  y  $w$  son las velocidades en las direcciones de los ejes coordenados,  $C$  es la concentración,  $D$  es un coeficiente de difusión,  $x$ ,  $y$  y  $z$  las variables espaciales y  $t$  el tiempo. En la simulación bidimensional

$$u \frac{\partial C}{\partial x} = w \frac{\partial C}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = 0, \quad y = v = 1,$$

en la simulación tridimensional,

$$u \frac{\partial C}{\partial x} = w \frac{\partial C}{\partial z} = 0,$$

Sobre el electrodo inferior se debe cumplir una condición de borde de Fourier

$$(1 - \delta) \frac{\partial C}{\partial y} + \delta C = 0 \quad (2)$$

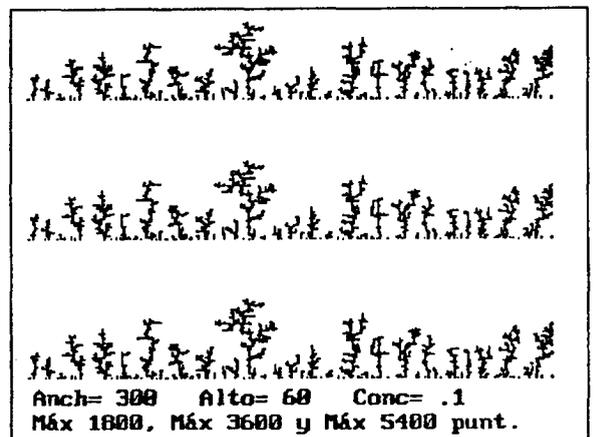
donde  $\delta$  indica la probabilidad de pegado.

El modelo computacional consiste en la simulación de la ecuación (1) en un artículo cuadrado mediante un método de Monte Carlo dado por

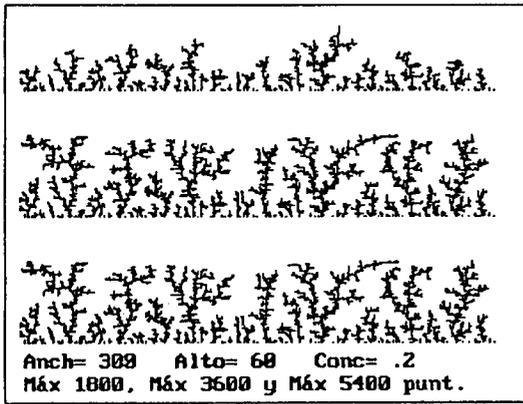
$$C_i^{n+1} = \sum_j a_j C_j^n \quad (3)$$

donde  $j$  representa el sitio vecino más próximo al sitio  $i$ , y la sumatoria es sobre todos los sitios vecinos más próximos. Los coeficientes  $a_j$  contienen las velocidades en el sitio  $i$  junto con el número adimensional y el paso del retículo.

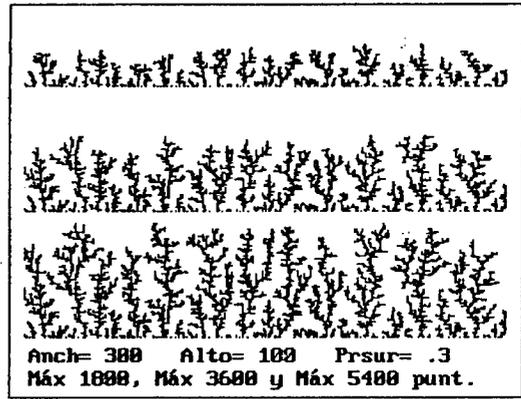
Para introducir los efectos de una variación de la concentración se distribuyen las partículas inicialmente con una densidad determinada. En este caso a partir de la concentración inicial, se toma una partícula al azar y se la mueve una posición, luego se toma otra y se analiza la misma operación, etc. En cada paso se controla si ésta alcanza el depósito, en cuyo caso adhiere al mismo. Si en su nueva posición encuentra una partícula que no pertenece al agregado, vuelve a su posición original (no se mueve). Con esta técnica se simula la concentración inicial con un porcentaje del espacio total disponible. Los resultados de la figura 6 pretenden simular el efecto de distintas concentraciones iniciales de una agregación obtenida con una concentración inicial de 0.1 para un campo de velocidades constante en la dirección vertical de .25. Las Figs. 6b y c muestran resultados similares para concentraciones de 0.2 y 0.4, respectivamente. De la figura 6 se desprende que el espaciamento,  $s$ , entre árboles decrece, con el aumento de la concentración mientras que la dimensión fractal,  $D_f$ , crece.



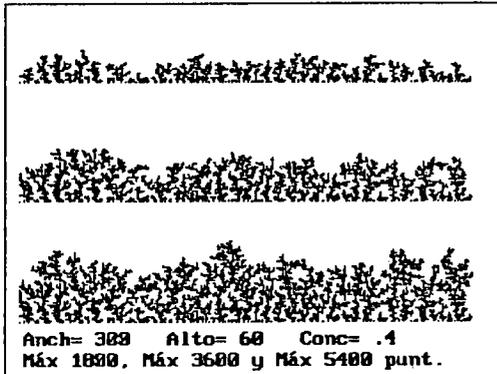
a)  $df=1.45$



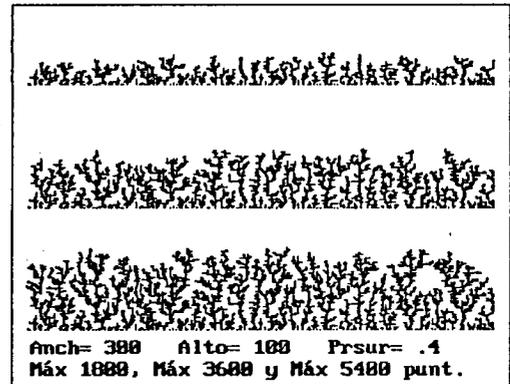
b)  $df=1.56$



a)  $df=1.63$



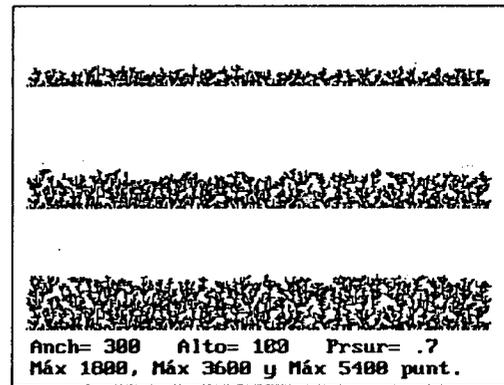
c)  $df=1.82$



b)  $df=1.74$

Fig. 6: Efectos de la variación de la concentración: a)  $C=0.1$ , b)  $C=0.2$  y c)  $C=0.4$ .

En los experimentos físicos se observa que la variación de voltaje produce un aumento de la velocidad de crecimiento y una ligera densificación de los depósitos. Una manera directa de simular este fenómeno consiste en alterar el movimiento browniano de la partícula mediante un sesgo en la dirección del gradiente de potencial. Esto es equivalente a introducir un campo de velocidades convectivo o velocidad de arrastre. En el modelo computacional, entonces, se introduce un campo de velocidades constante en la dirección vertical y las partículas se lanzan desde un cielo que sube a medida que crece el depósito. La Fig. 7 muestra la evolución temporal de agregaciones para un campo de velocidades relativo de 0.3, 0.4 y 0.7, respectivamente. El número de partículas es idéntico en los tres casos y los tiempos empleados en alcanzar el techo del recinto y la correspondiente dimensión fractal, se indican al costado derecho de la figura. Estos resultados muestran que la velocidad de crecimiento de la interfase y la dimensión fractal crecen con el aumento de la convección. Se hace notar la diferencia entre la evolución de las agregaciones de las Figs. 7 y 6, en particular, entre las Figs. 7a y 6a que corresponden a convecciones similares.

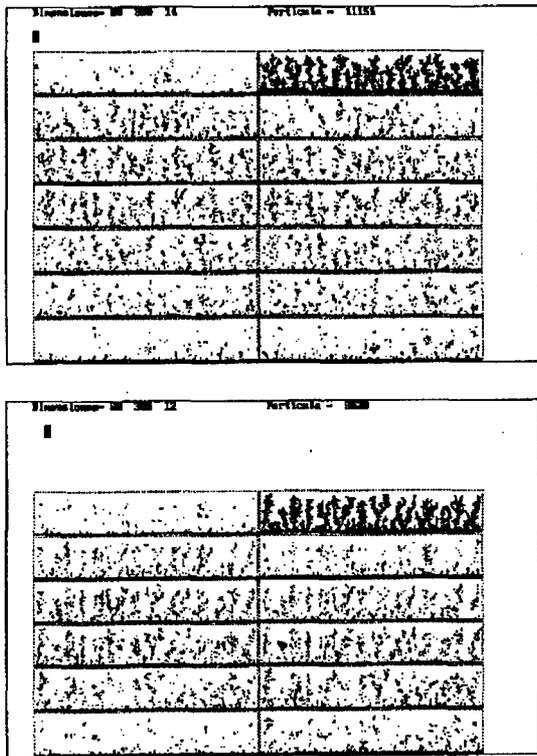


c)  $df=1.80$

Fig. 7: Efectos de la variación de la convección: a)  $v=0.03$ , b)  $v=0.04$  y c)  $v=0.7$

La influencia del espesor se toma en cuenta construyendo un modelo tridimensional en el cual la partícula realiza un camino browniano (o sesgado) en las tres direcciones. Para ello, respetando aproximadamente las proporciones del experimento físico, la celda electrolítica es descrita con una malla prismática de  $300 \times 50 \times d$  nodos, estos últimos respetando el espesor,  $d$ , variable. La Fig. 8 muestra agregaciones en un recinto tridimensional de  $300 \times 50 \times d$ , (estas medidas están indicadas sobre la izquierda en el borde

superior del dibujo). La figura presenta d cortes longitudinales verticales, partiendo del plano del dibujo hacia atrás en profundidad. Estos cortes están representados, en la figura de abajo hacia arriba, en el sentido inverso al lexicográfico. Por ejemplo, la figura 8a muestra cortes para un espesor  $d=14$  (de allí 14 cuadros), el primer cuadro (borde inferior derecha) representa el plano más cercano, el último a la derecha el más alejado; el primero contiene las partículas que yacen sobre el mismo mientras que el último contiene una proyección de todas las partículas de los planos precedentes. En este plano  $xy$ , las agregaciones tridimensionales lucen más espesas que las realizadas, con idénticos parámetros, en dos dimensiones.

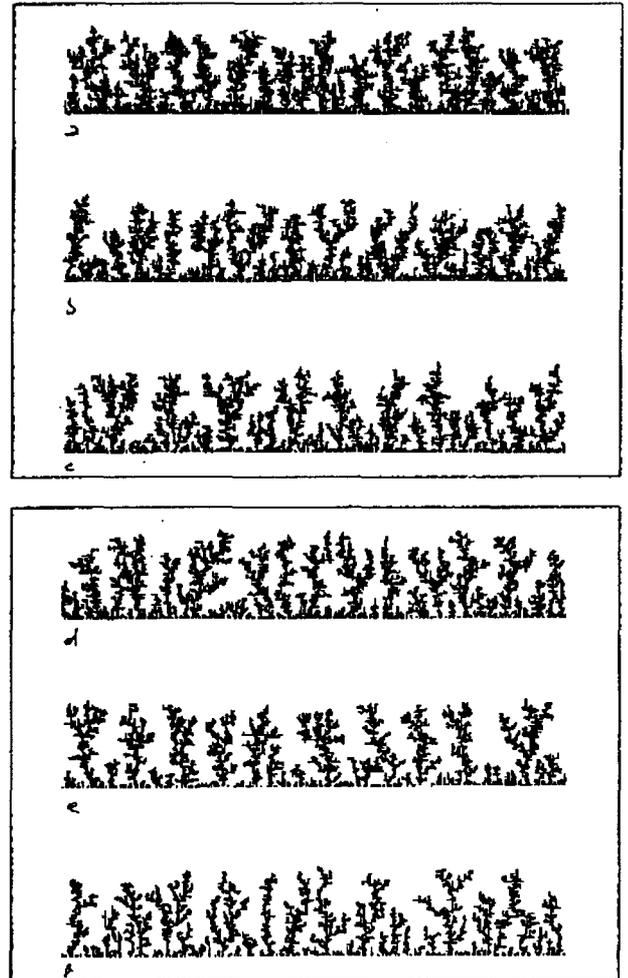


**Fig. 8:** Agregaciones tridimensionales (en cortes longitudinales verticales para distintos espesores: a)  $d=14$  y b)  $d=12$ .

La Fig. 9 muestra la proyección en dicho plano para  $d=14, 12, 10, 8, 6$  y  $4$  (en la figura los espesores decrecen de arriba hacia abajo). Comparando las agregaciones para distintos espesores se puede ver que a medida que éste aumenta, la distancia,  $s$ , entre árboles crece y el espesor de cada árbol aumenta. La Fig. 10 muestra las dimensiones fractales de las agregaciones obtenidas para distintos espesores, que crecen linealmente con el espesor.

En lo que sigue se enuncian algunas reflexiones sobre el grado de realismo del modelo numérico utili-

zado. Con respecto a las variaciones de concentración, la comparación entre la evidencia experimental y el comportamiento del modelo computacional, muestra que éste último es válido solamente para la zona en que la separación,  $s$ , entre árboles aumenta cuando la concentración decrece.



**Fig. 9:** Proyección de las agregaciones tridimensionales sobre el plano longitudinal vertical para a)  $d=14$ , b)  $d=12$ , c)  $d=10$ , d)  $d=8$ , e)  $d=6$  y f)  $d=4$ .

En relación a la variación de voltaje, el pasaje de movimiento browniano a balístico se traduce en agregaciones computacionales que crecen con mayor velocidad, en coincidencia con las agregaciones experimentales que crecen más rápidamente al aumentar el voltaje. Lamentablemente, el movimiento balístico produce una densificación del agregado computacional que no es realista.

En relación a los efectos de un cambio en el espesor de la celda, aparentemente, el modelo computacional sigue la tendencia de los resultados experimentales,

esto es que los espesores de los árboles crecen con espesores,  $d$ , de celda crecientes. En el modelo computacional este comportamiento se puede ajustar variando la probabilidad de transición, en el plano horizontal, en las direcciones  $x$  y  $z$ .

Naturalmente, se puede realizar una calibración dinámica del modelo computacional para que sea más realista, estableciendo una relación cuantitativa entre los parámetros de control del experimento físico: dimensiones espaciales -constante de tiempo, concentración, voltaje y coeficiente de difusión, y los correspondientes parámetros numéricos: tamaño de malla espacio temporal, densidad de partículas, campo de velocidades y probabilidad de transición del camino al azar. No se ha creído necesario realizar dicha calibración hasta no introducir en las ecuaciones los efectos debidos a ciertos procesos físico-químicos subyacentes, tales como el efecto del cambio del  $pH$  en la solución.

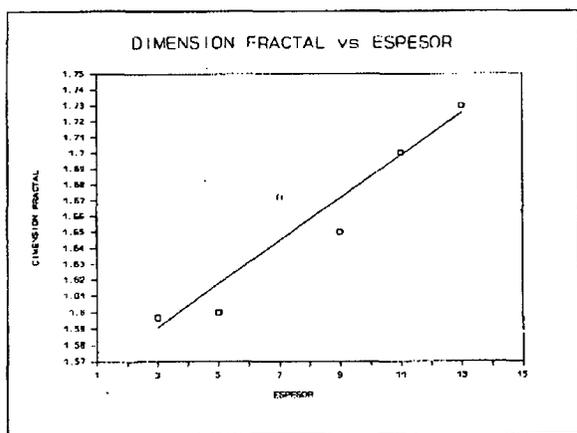


Fig. 10: Variación de la dimensión fractal con el espesor

#### IV. CONCLUSIONES

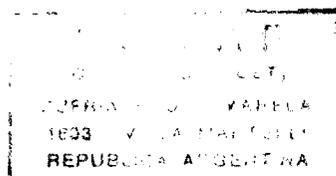
Se han presentado resultados experimentales de agregación en una celda electrolítica plana de espesor delgado que en general coinciden con las experiencias de otros autores.

Se introduce un modelo DLA generalizado que produce agregaciones que tienen un grado razonable de aproximación con los resultados experimentales. En los mismos los parámetros de control del experimento físico: concentración, voltaje y espesor, se presentan por: densidad de partículas, campo uniforme de velocidades y camino al azar de tres dimensiones.

Si bien los resultados numéricos muestran un cambio de fase de dimensión fractal ( $D_f=1.7$ ) a agregación densa, no se ha logrado aún simular correctamente el cambio de fase brusco existente en el experimento físico. En realidad, es un problema abierto explicar dichos cambios y cuantificarlos.

#### REFERENCIAS

1. L. Lam, R. D. Pochy and V. M. Castillo, *Nonlinear Structures in Physical Systems*, eds. L. Lam and H. C. Morris, Springer, New York, 1990.
2. M. A. Guzman, R. D. Freimuth, P. U. Pendse, M. C. Veinot and L. Lam, eds. L. Lam and H. C. Morris, Springer, New York, 1990.
3. G. Marshall, Growth Patterns Driven by a Nonlinear Field, 10th. Int. Conf. on Nonlinear Science, Los Alamos, May 12-25.
4. G. Marshall and E. Arguijo, *Chaos, Solitons and Fractals*, 5 (1992) 531.
5. G. Marshall, E. Perone y P. Tarela, Formación de Patrones de Crecimiento en Flujos Convectivos de Origen Térmico, Reunión Nacional de Física, AFA, Buenos Aires, 13-16 Octubre, 1992.
6. L. Pietronero and H. J. Wiesmann, *J. Stat. Phys.* 36, 909 (1984).
7. Y. Sawada and H. Hyosu, *Physica D* 38, 299 (1989).
8. J. Vicsek, *Fractal Growth Phenomena*, World Scientific, Singapore, (1989).
9. T. A. Witten and L. M. Sander, *Phys. Rev. B* 27 5686 (1983).



Recibido 07/06/96