

# **Caracterización de nanoestructuras generadas mediante electrodeposición**

Alumno: Ayarzabal Ezequiel

DNI: 35410237

Matrícula: 12354

Carrera: Ingeniería en Materiales

Director: Dr. Celso M. Aldao

Co-Director: A.S. Daniel Mirabella

**21/10/2014**



RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-  
NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

# Contenido

---

<b>1. RESUMEN</b> .....	<b>3</b>
<b>2. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>4</b>
2.1 Objetivos generales .....	9
<b>3. MARCO TEÓRICO</b> .....	<b>10</b>
3.1 Rugosidad .....	12
3.2 Scaling .....	12
3.3 Scaling dinámico .....	14
<b>4. DESARROLLO EXPERIMENTAL: ELECTRODEPOSICIÓN</b> .....	<b>17</b>
4.1 Conceptos generales .....	17
4.2 Materiales y equipos utilizados .....	19
<b>5. SIMULACIÓN DEL PROCESO DE CRECIMIENTO</b> .....	<b>27</b>
<b>5.1 MODELOS DISCRETOS</b> .....	<b>28</b>
5.1.1 Deposición aleatoria RD (Random deposition) .....	29
5.1.2 Ecuación de Edwards-Wilkinson y Modelo de Family-Vicsek .....	31
5.1.3 Ecuación de Mullins-Herring y Modelo de Wolf-Villain .....	38
5.1.4 Interpretación del proceso de electrodeposición como modelo de crecimiento lineal .....	44
5.1.4.1 Modelo propuesto por VSA .....	44
5.1.4.2 Modelo de crecimiento lineal inestable .....	52
5.1.4.3 Modelo de crecimiento lineal propuesto para reproducir la morfología obtenida por electrodeposición de Cu-Cu .....	53

6. CONCLUSIÓN..... 60

7. REFERENCIAS..... 63

---

# 1. Resumen

---

Se obtuvieron muestras mediante la electrodeposición de Cu sobre Cu, en presencia de Tiourea, ácido sulfúrico y sulfato de cobre. Estas muestras fueron observadas bajo microscopio electrónico de barrido para analizar la morfología producidas bajo las condiciones de operación propuestas. Se encontró que bajo las condiciones de obtención de las muestras, se generaron cúmulos sobre la superficie.

Se desarrolló un modelado numérico en computadora con el objetivo de reproducir correctamente lo encontrado de manera experimental. Se estudiaron modelos atomísticos que responden a las clases de universalidad de Mullins-Herring y Edwards-Willkinson, y se implementaron ecuaciones para caracterizar los parámetros característicos de cada modelo. Se enfocó el análisis sobre un trabajo realizado anteriormente por un grupo de investigadores, L. Vázquez, R. C. Salvarezza y A. J. Arvia (modelo VSA) y se encontró que dicho modelo no reproducía correctamente lo obtenido experimentalmente. Se propuso modelar el problema mediante una ecuación de crecimiento lineal similar a la del modelo de VSA que reproduce mejor la física del fenómeno de electrodeposición y las morfologías superficiales obtenidas concuerdan mejor con los resultados experimentales. Se estableció una correlación cuantitativa entre el tamaño de los cúmulos y el tiempo de crossover. Se considera que el modelo va en la dirección correcta de reproducir lo observado experimentalmente, más allá de haber sido analizado en una dimensión y sin considerar el efecto retardador de la Tiourea.

## 2. Introducción

---

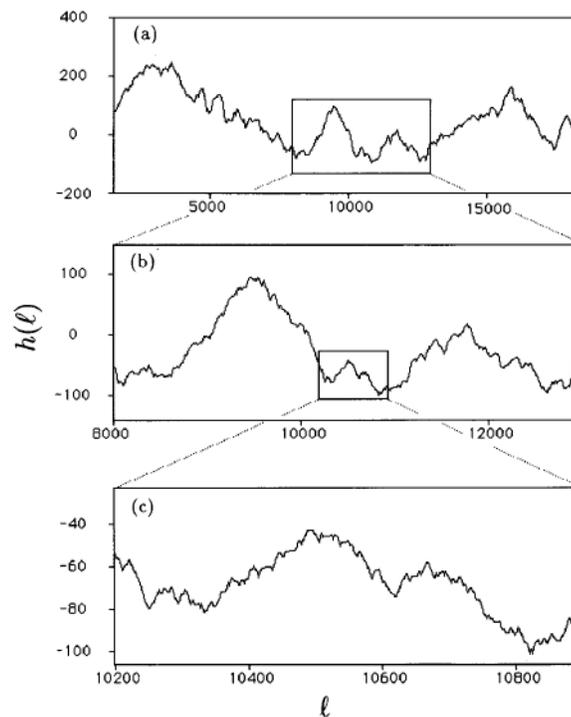
La mayoría de nuestras vidas tiene lugar sobre alguna superficie. Todos caminamos sobre la superficie de la Tierra y muchos de nosotros lo hacemos sin saber que su interior se encuentra fundido. Incluso cuando nos preocupamos por el interior de las cosas, hay que tener en cuenta que para llegar a éste primero hay que atravesar una superficie [1].

Sin que nos demos cuenta, estamos rodeados de tecnologías que dependen de propiedades superficiales. Los componentes electrónicos, que equipan la mayoría de nuestros electrodomésticos, vehículos, teléfonos y computadoras funcionan como resultado de fenómenos que tienen lugar en las interfaces formadas entre los distintos materiales. Además, el noventa por ciento de los productos químicos esenciales se obtienen mediante procesos catalíticos heterogéneos que involucran fenómenos que tienen lugar en una superficie. Es por eso, que estas interfaces deben ser estudiadas minuciosamente por el importante rol que cumplen. Así, detalles morfológicos, como defectos a escala nanométrica o atómica, influyen crucialmente, por ejemplo en las respuestas de los dispositivos electrónicos y en la rapidez de las reacciones catalíticas.

Estamos acostumbrados a las formas de las superficies que encontramos, pero podría llegar a sorprendernos las formas que éstas muestran según la escala en la que las observamos. Por ejemplo, un astronauta en el espacio ve la Tierra como una esfera lisa, sin embargo si estamos sobre ella sabemos que está llena de picos y valles. Podemos concluir, entonces, que las superficies pueden ser suaves como el Himalaya visto desde el espacio, o bien ser rugosas como las mismas montañas vistas desde la Tierra. Vemos así que, en general, el detalle de la morfología de una superficie depende de la escala de observación.

Sin embargo, en la naturaleza existen otros tipos de objetos, llamados fractales, que poseen una característica muy particular, su morfología no depende de la escala de observación. Por otro lado, hay que mencionar que muchas interfaces y superficies de la naturaleza se “sitúan” entre objetos fractales y no fractales, se denominan auto-afines. En este tipo de superficies, la característica fractal depende de la dirección en que se realice el cambio de escala. En otras palabras, si el cambio de escala se realiza con igual magnitud en todas las direcciones, el objeto

auto-afín cambiará su morfología. Por lo contrario, si el cambio de escala es realizado con diferente magnificación en cada dirección el objeto se mostrará como un fractal, es decir, no cambiará su morfología. Existen sistemas con una aleatoriedad inherente y que son auto-afines sólo en un sentido estadístico, estos son llamados estadísticamente auto-afines (**Figura 1**).



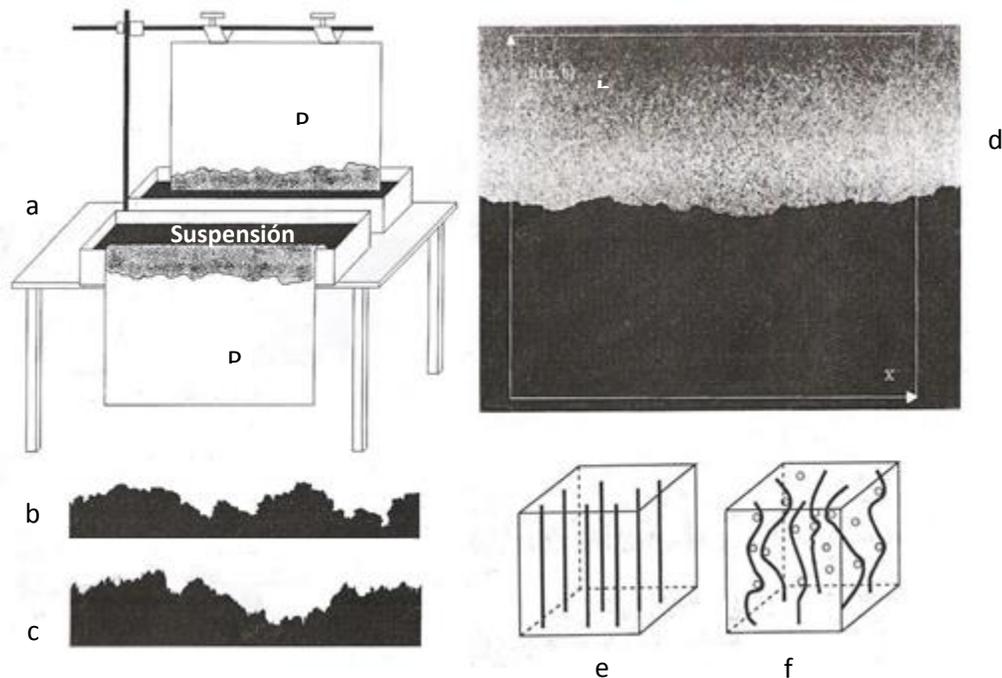
**Figura 1.** Re-escalando una función estadísticamente auto-afín. Sólo si los factores de escala en las dos direcciones tienen el valor correcto, la porción agrandada tendrá las mismas propiedades estadísticas de la función original.

En nuestra vida cotidiana solemos observar interfaces que se forman accidentalmente y que pueden incluso ser similares más allá del fenómeno físico que está detrás. Inclusive, aunque no los veamos con frecuencia, existen otros fenómenos que pueden ser observados y que poseen una gran importancia, como es el caso de la electrónica.

Una interfaz que vemos a menudo es la que se forma cuando un papel poroso se pone en contacto con un líquido (**Figura 2 (a)**). Lo que sucede es que el líquido sube por el papel marcando una línea que delimita el papel húmedo del seco. Esta línea, que no es más que una interface,

toma una forma que podría ser caracterizada al igual que la superficie de un material (**Figura 2 (b)**).

Otro típico fenómeno que se presenta en nuestras vidas cotidianas es el que tiene lugar cuando un papel es quemado. Si iniciamos el fuego por uno de los extremos del papel, la llama avanzará dejando, al igual que el papel en contacto con un líquido, una línea que podrá ser caracterizada como una interfaz que se observa mejor si se utiliza un papel que se queme sin llama (**Figura 2 (d)**).



**Figura 2.** (a) Ilustración esquemática de un experimento de inmersión de un papel poroso en un líquido. (b) Interface formada luego de la inmersión del papel en el líquido. (c) Resultado típico de un modelo discreto que imita el resultado experimental. (d) Trozo de papel a través del cual propagó el fuego de abajo hacia arriba. (e) Líneas de flujo de campo magnético en superconductor libre de impurezas a baja temperatura. (f) Superconductor con impurezas a una alta temperatura.

Un caso que se presenta, aunque no lo veamos en la vida cotidiana, es el que puede ser observado en los superconductores cuando se los expone a un campo magnético externo. El campo penetra en el material y genera la formación de líneas de flujo o vórtices. Cuando no hay impurezas en el superconductor y la temperatura es baja, las líneas de flujo toman la forma de un arreglo de líneas rectas (**Figura 2 (e)**). Si existen impurezas en el superconductor, las líneas de flujo

de campo magnético tienden a curvarse, acercándose a las impurezas presentes (**Figura 2 (f)**). Cada línea toma una forma rugosa, de forma similar a las que se forman en un papel húmedo o en el frente dejado por el avance del fuego.

Los ejemplos hasta aquí presentados nos permiten entender que en la naturaleza las interfaces dependen de condiciones específicas que determinan su morfología o aspecto. En este contexto vale preguntarnos ¿Cuál sería la morfología de una superficie si depositamos átomos sobre ella? Y ¿cómo luciría el aspecto de ésta conforme cambien las reglas de cómo los átomos se incorporan a la superficie? Las respuestas a estas preguntas son cruciales dado que muchos de los procesos anteriormente descritos que se manifiestan a escala macroscópica surgen como resultado de procesos atomísticos discretos que ocurren a escala microscópica.

Existen diversas formas de depositar átomos en una superficie. Una tecnología muy utilizada en la fabricación de chips de computadoras y de otros dispositivos semiconductores, es el denominado MBE (Molecular Beam Epitaxy - crecimiento epitaxial por haces moleculares). Un ejemplo del tipo de superficie que se obtiene puede observarse en la **Figura 3** en la que el elemento depositado es silicio, el más utilizado en la fabricación de microchips.



**Figura 3.** Superficie de silicio analizada con STM. Pueden observarse átomos y vacancias. Las líneas corresponden a escalones que poseen igual altura que el diámetro de los átomos de Si.

Otro método muy usado en experimentos de deposición de film es el llamado *sputtering*. Durante el proceso de erosión por *sputter* el material es bombardeado con un haz de iones que golpea la superficie arrancando átomos. Este método es usado en general para limpiar superficies o para llevar los átomos extraídos hacia otra superficie por un proceso llamado deposición por *sputtering*.

Aunque existen muchas otras maneras de depositar átomos en una superficie, una muy usada es la electrodeposición. La electrodeposición, o galvanoplastia, es un proceso electroquímico en el que los cationes metálicos contenidos en una solución acuosa se depositan sobre un objeto conductor. Este proceso se basa en el paso de la corriente eléctrica entre dos metales diferentes (electrodos) que están inmersos en un líquido conductor (electrolito). Debemos resaltar que más allá de las diferentes formas de depositar átomos, hay que tener la posibilidad de estudiar y predecir las propiedades de la interfaz formada.

Lo interesante es que las propiedades de los materiales varían mucho en función de su tamaño. Cuanto más pequeño es un objeto, una mayor fracción de sus átomos son superficiales, de tal modo que en el rango de la nanoescala, estos pueden ser inclusive mayoritarios. Durante las últimas décadas se han realizado significativos esfuerzos, tanto experimentales como teóricos, para entender e interpretar las propiedades de objetos en la nanoescala y su formación. Es aquí donde la simulación y el modelado de las propiedades físico-químicas constituye un aporte crucial en el desarrollo de la ciencia de materiales en cuanto a la predicción de las propiedades emergentes en esta nueva escala.

Gracias a nuevas técnicas de observación, como la microscopía de efecto túnel, se dispone de amplia información sobre los procesos que tienen lugar durante la deposición a nivel atómico y el rol que estos desempeñan en la micro- y nano-tecnología. La habilidad de controlar las morfologías superficiales tiene un rol fundamental, por ejemplo como ya dijimos, en la fabricación de microdispositivos.

La formación de interfaces y superficies se ve afectada por un gran número de factores y es difícil distinguir entre todos ellos. Sin embargo, es deseable encontrar un reducido conjunto de leyes básicas que determinen la morfología y la dinámica del crecimiento. El efecto de estas leyes puede ser descrito con detalle microscópico a través de modelos discretos, que imitan la física fundamental del crecimiento pero pasan por alto los detalles menos esenciales. El *scaling* es uno

de los conceptos modernos utilizados para estudiar los procesos responsables de la evolución de la morfología de una superficie. Tiene el poder de predecir cómo fenómenos que en principio son diferentes macroscópicamente son gobernados por mecanismos básicos similares. El estudio de las relaciones de *scaling* permite definir clases de universalidad. Éste es un concepto desarrollado por la mecánica estadística y codifica el hecho de que solamente son necesarias unas pocas reglas locales para determinar el comportamiento global del sistema.

Un área muy activa dentro de las aplicaciones de la deposición electroquímica es la tecnología de semiconductores. La continua miniaturización de los circuitos integrados ha llevado las dimensiones de las interconexiones por debajo de los 50 nm. Por esta razón, la industria de semiconductores basada en silicio ha cambiado el uso de aluminio por cobre para sus interconexiones. Esto se debe a su menor resistividad y mayor resistencia a la electromigración.

## 2.1 Objetivos generales

Se llevarán a cabo experimentos de electrodeposición y se analizarán las superficies resultantes mediante microscopía electrónica. Mediante el uso de simulaciones por computadora, se desarrollarán y analizarán modelos de deposición de material en una superficie con el fin de caracterizar la evolución de la topografía observada. Las tareas incluyen el análisis del estado del arte de los modelos básicos y el estudio del método de Monte Carlo y sus aplicaciones a fin de proponer y analizar nuevos modelos de interés para los experimentos que se lleven a cabo.

### 3. Marco teórico

---

La formación de interfaces y superficies se ven influenciadas por un gran número de factores y resulta imposible distinguirlos a todos. Sin embargo, los científicos siempre buscan un pequeño número de leyes básicas que determinen la morfología y la dinámica de crecimiento. La acción de estas leyes básicas pueden ser descritas a nivel microscópico mediante el uso de modelos discretos que copian la física esencial pero dejan de lado detalles de menor importancia.

Uno de los modelos más simples y de los más utilizados es el de deposición balística (DB). Este modelo genera una interfaz mediante la deposición al azar de partículas que siguen una trayectoria vertical hasta llegar a la superficie de la muestra (**Figura 4**). Las partículas que comienzan a depositarse se pegan en la superficie y forman una geometría característica. La **Figura 5** muestra la estructura generada por el modelo luego de depositar 35 mil partículas. La unidad de tiempo incrementa en uno cuando es depositada una monocapa, es decir,  $L$  partículas.  $L$  corresponde al tamaño del sistema, o bien, el número de columnas [1].

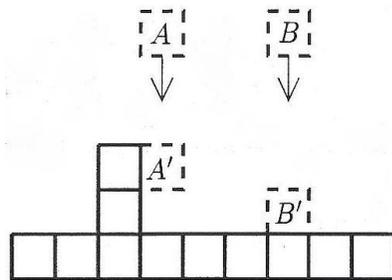


Figura 4. Modelo de deposición balística.

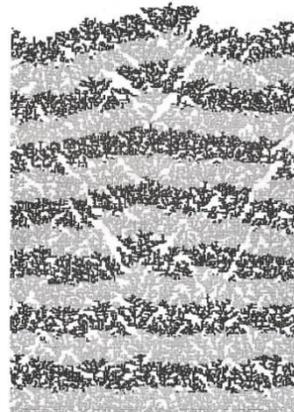


Figura 5. Cluster obtenido por deposición balística tras depositar 35 mil partículas en un sustrato de  $L=200$ .

Por otro lado, las partículas pueden ser depositadas al azar y quedar “pegadas” en el mismo lugar en donde hicieron contacto con la superficie (**Figura 6 A**), o bien, relajarse una vez depositadas (**Figura 6 B**). Ambos casos conllevarán a una morfología superficial diferente ya que el mecanismo básico es diferente.

El proceso de relajación puede tener lugar de diferentes maneras y consta básicamente de una serie de reglas que indican hacia donde debe moverse la partícula una vez depositada. Una regla sencilla, por ejemplo, es ir al sitio más bajo comparando la altura entre el sitio en donde cayó la partícula y sus primeros vecinos (Figura 6 B).

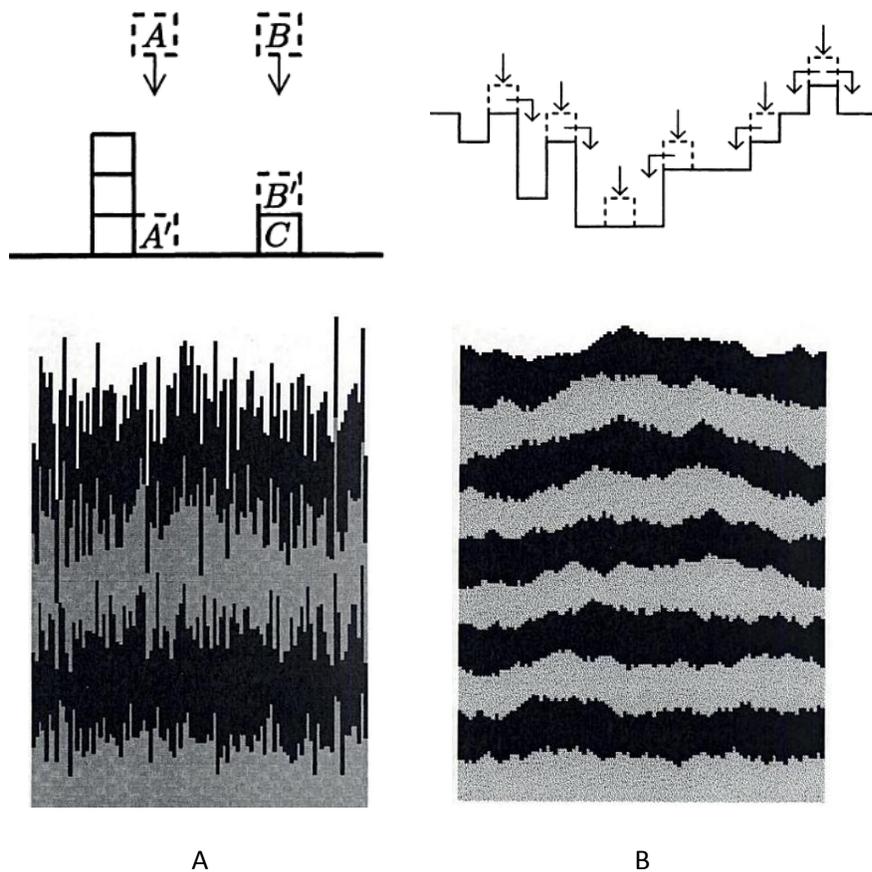


Figura 6. A- Deposición al azar. B- Deposición al azar seguida por una relajación.

## 3.1 Rugosidad

Definimos la superficie como el conjunto de partículas del agregado con mayor altura en cada columna. Para describir el crecimiento de una superficie definimos la altura media y el ancho de la interface.

La altura media de la superficie viene dada por:

$$\bar{h}(t) = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L h(i, t) \quad \text{Ec. 1}$$

El ancho de la interface  $W$ , o rugosidad, se define como las fluctuaciones de la altura  $h$ :

$$w(L, t) \equiv \sqrt{\frac{1}{L} \sum_{i=1}^L [h(i, t) - \bar{h}(t)]^2} \quad \text{Ec. 2}$$

Para monitorear un proceso en el que aumenta la rugosidad se registra como varía el ancho de la interfaz en función del tiempo. Si se parte de una superficie lisa  $h(i)=0$  para todo  $i$ , se puede observar que  $W(L, t)$  es cero cuando el tiempo es cero ya que la superficie es totalmente plana. Luego, al comenzar a depositar partículas la rugosidad crece de forma gradual.

## 3.2 Scaling

Uno de los conceptos utilizados en la actualidad para estudiar diversos procesos de formación de superficies rugosas es el *scaling*. El *scaling* posee un sorprendente poder de predicción y permite relacionar de forma simple exponentes y variables aparentemente independientes.

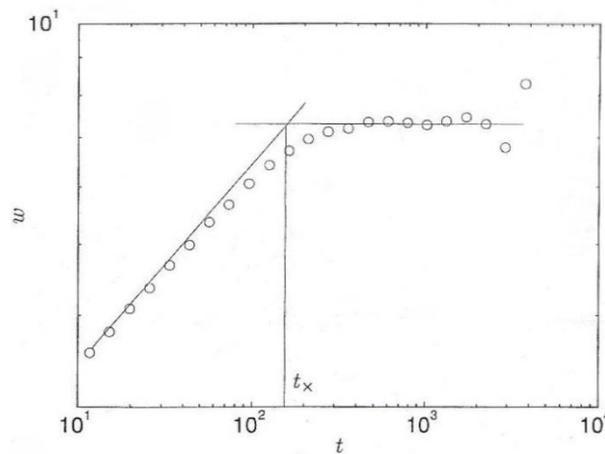
Muchas variables medibles presentan un *scaling* simple. Por ejemplo, para un gran número de sistemas podemos encontrar que el ancho de la interfaz,  $W(t)$ , se incrementa como la potencia del tiempo,

$$w(L, t) \sim t^\beta$$

$$[t \ll t_x]$$

Ec. 3

$t_x$  es el tiempo de saturación (**Figura 7**) y  $\beta$  es llamado exponente de crecimiento porque caracteriza la rugosidad dependiente del tiempo en forma dinámica.



**Figura 7.** Crecimiento del ancho de la interfaz en función del tiempo para el modelo deposición balística con un  $L=200$ .

Asimismo, el ancho de la interfaz eventualmente saturará en un valor que se incrementa con la potencia del tamaño del sistema,

$$w_{sat}(L) \sim L^\alpha$$

$$[t \gg t_x]$$

Ec. 4

$\alpha$  es llamado exponente de rugosidad y corresponde al segundo exponente crítico que caracteriza la rugosidad de saturación de una interface.

El tiempo de saturación,  $t_x$ , al cual el sistema satura, depende del tamaño de éste de la siguiente forma:

$$t_x \sim L^z$$

Ec. 5

$z$  es el denominado exponente dinámico.

Estudiar las relaciones de scaling permite definir las denominadas clases de universalidad. El concepto de clase de universalidad es producto de la mecánica estadística y muestra el hecho de que no son más que unos pocos factores esenciales que determinan los exponentes que caracterizan el scaling. Más aun, sistemas que a primera vista no parecen tener relación entre sí pueden comportarse de una manera muy similar.

Los valores de los exponentes  $\alpha$  y  $\beta$  son independientes de los detalles del sistema. Por ejemplo,  $\alpha$  y  $\beta$  no dependen del medio líquido en el que el papel poroso sea inmerso, o si en lugar de éste usamos una toalla o un mantel. De hecho, los valores de los exponentes para el problema del frente de flujo coinciden con los hallados para el caso de un frente de llama que avanza sobre un papel, más allá de la diferencia entre los mecanismos que actúan en la formación de estas interfaces.

### 3.3 Scaling dinámico

Los exponentes de scaling,  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $z$  no son independientes y existe una sencilla forma de “colapsar” la información para distintos  $L$  en una única curva (**Figura 8**).

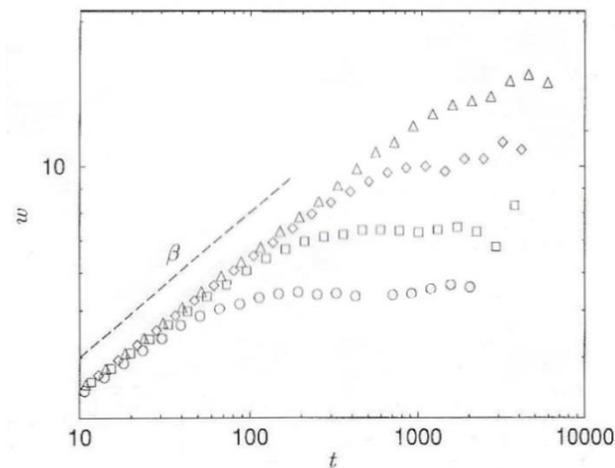
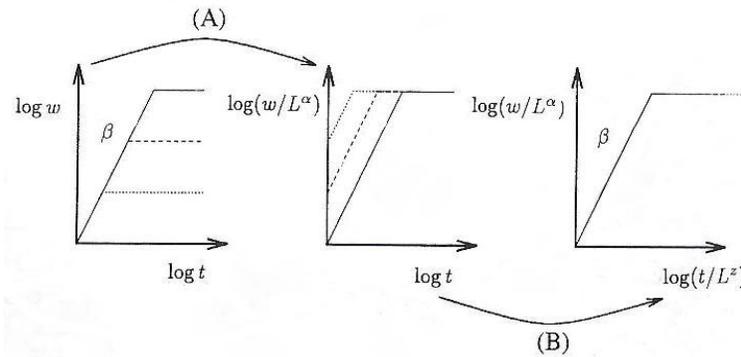


Figura 8. Evolución en el tiempo de la rugosidad de la superficie.  $\circ$   $L=100$ ;  $\square$   $L=200$ ;  $\diamond$   $L=400$ ;  $\triangle$   $L=800$ .

Modelo de Family-Vicsek [1].

Si graficamos  $w(L, t)/w_{sat}(L)$  como función del tiempo, se puede observar que las curvas saturan en un mismo valor, independizándose del tamaño L del sistema (**Figura 9**, paso A).

Luego, si se toma el gráfico anterior y se reemplaza el eje x por  $t/t_x$  las curvas saturan a igual tiempo característico (Figura 9, paso B). Se debe destacar que el hecho de solapar las curvas es muy importante puesto que de esta manera es posible analizar sistemas de gran tamaño sólo analizando una serie de ellos con menores dimensiones.



**Figura 9.** Ilustración esquemática de los pasos a seguir para rescalar la dependencia de la rugosidad de una superficie con el tiempo.

Las dos observaciones mencionadas sugieren que  $w(L, t)/w_{sat}(L)$  es sólo función de  $t/t_x$ ,

$$\frac{w(L, t)}{w_{sat}(L)} \sim f(t/t_x) \tag{Ec. 6}$$

$f(u)$  es llamada función de scaling. Al reemplazar  $w_{sat}$  y  $t_x$  por lo expresado en las **Ec. 4 y 5** se obtiene la relación de scaling de *Family-Vicsek*,

$$w(L, t) \sim L^\alpha f(t/L^\beta) \tag{Ec. 7}$$

Como ya se ha dicho, los valores de  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $z$  no son independientes y puede encontrarse una relación entre ellos. Si en la Figura 7 aproximamos el punto de saturación por el lado izquierdo con  $w(t_x) \sim t_x^\beta$  y por el lado derecho con  $w(t_x) \sim L^\alpha$ , entonces  $t_x^\beta \sim L^\alpha$ . Lo que implica, según la **Ec. 5** que

$$z = \frac{\alpha}{\beta} \qquad \text{Ec. 8}$$

Esta ecuación relación los tres exponentes y es válido para aquellos procesos de crecimiento que obedecen a la relación de scaling de la **Ec. 7**.

## 4. Desarrollo experimental: electrodeposición

### 4.1 Conceptos generales

En el presente trabajo, se estudiará el proceso de electrodeposición de cobre sobre cobre a partir de una solución de sulfato de cobre con el fin de analizar la morfología final de la superficie formada bajo determinadas condiciones.

La electrodeposición es un proceso electroquímico mediante el cual se logra cubrir una pieza con una fina capa metálica. Para esto, es necesario sumergir la pieza por cubrir en una solución electrolítica que contenga los iones metálicos que formarán la capa superficial. La electrodeposición de cobre se produce sumergiendo dos electrodos en una solución electrolítica de sulfato de cobre. En la electrodeposición, el ánodo debe ser inerte de manera que éste no contamine la solución electrolítica [2].

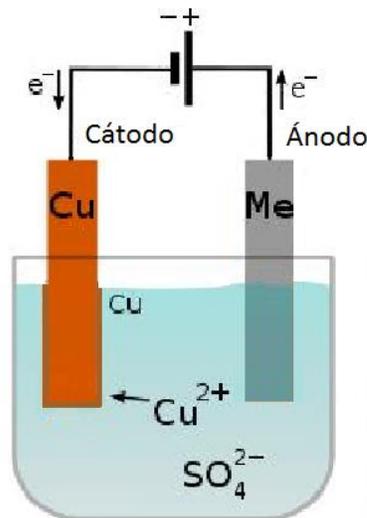


Figura 10. Esquema de los electrodos y sentido de circulación de la corriente.

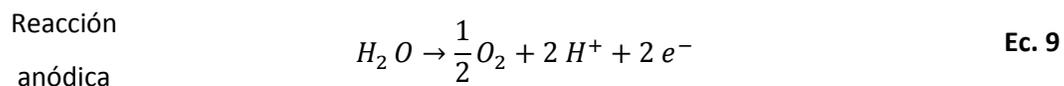
Para dar comienzo al proceso de electrodeposición es necesario aplicar corriente entre los electrodos. Cuando la corriente comienza a circular, el cobre presente en la solución en forma iónica se reduce sobre el cátodo y se deposita, mientras que en el ánodo el agua se descompone

dando lugar a burbujas de oxígeno ( $O_2$ ) e iones  $H^+$ . La corriente continua se aplica por medio de una fuente de alimentación externa que se conecta a ambos electrodos y el circuito se cierra mediante el paso de la corriente a través de la solución electrolítica.

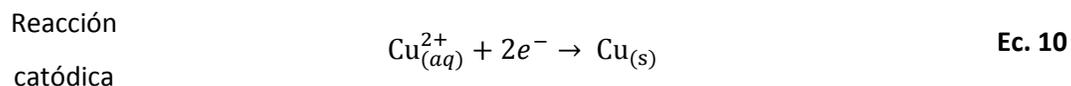
Al suministrar energía eléctrica al sistema por medio de una fuente, se produce una reacción redox en la que los electrones son generados en el ánodo y consumidos en el cátodo. Los cationes presentes en la solución se dirigen al polo negativo, mientras que los electrones liberados en el proceso de oxidación lo hacen hacia el ánodo. Luego, y puesto que los electrones son enviados al cátodo por la batería, el ánodo se convierte en el polo positivo.

La cantidad de material depositado se puede conocer midiendo la cantidad de carga que pasa por el sistema utilizando una simple relación entre dichas magnitudes ya que éstas son directamente proporcionales (ley de electrólisis de Faraday). En general, durante la electrodeposición se observa lo siguiente.

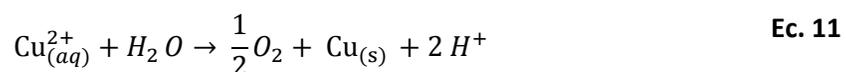
- El oxígeno gaseoso se desprende en las cercanías del ánodo como:



- El ión hidrógeno enriquece al electrolito en ácido.
- El  $Cu^0$  se deposita en el cátodo como:



Puesto que en realidad ambas reacciones ocurren en simultáneo, lo que se obtiene realmente en la celda electroquímica es una suma de las **Ec. 9** y **10**:



Para que estas reacciones se lleven a cabo en la dirección adecuada es necesario establecer una diferencia de potencial entre los electrodos utilizados. El valor teórico de diferencia de potencial puede ser calculado utilizando la ecuación de Nerst (**Ec. 12**).

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \left( \frac{a_{prod.}^m}{a_{react.}^n} \right) \quad \text{Ec. 12}$$

T: temperatura en K, F: constante de Faraday, R: constante de gases ideales, a: concentración de productos/reactivos involucrados, z: cantidad de electrones puestos en juego en la reacción.

Para el caso específico en cuestión, la ecuación de Nerst se transforma en la siguiente:

$$E_{celda} = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 - E_{H_2O/H^+}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{(a_{O_2})^{1/2} \cdot (a_{H^+})^2}{a_{Cu^{2+}}} \right) \quad \text{Ec. 13}$$

Además de este potencial de descomposición teórico, la producción de oxígeno gaseoso en el ánodo hace que deba aplicarse una sobretensión significativa. De igual modo, se requiere un potencial extra debido a la caída de tensión en el electrolito, polarización y conexiones en el ánodo y cátodo. La tensión total de celda para electrodeposición está en el rango de 2 - 2.5 voltios, según la densidad de corriente y la temperatura del electrolito.

## 4.2 Materiales y equipos utilizados

El trabajo experimental se llevó a cabo en la División Catalizadores y Superficies del Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA). Se prepararon las soluciones y se construyeron los equipos necesarios para la obtención de las muestras mediante electrodeposición. Cabe destacar que los equipos fueron contruidos previamente por la Dra. Patricia Suárez, a quien se agradece por permitir su uso y ayuda en el desarrollo experimental.

Las soluciones utilizadas para llevar a cabo las deposiciones de cobre requieren sulfato de cobre, ácido sulfúrico y Tiourea ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ ) (**Figura 11 y 12**). El sulfato de cobre fue necesario para incorporar cationes de Cu al sistema, el ácido sulfúrico para incorporar cargas positivas ( $\text{H}^+$ ), y la Tiourea fue la encargada de homogeneizar la velocidad de crecimiento de la superficie, evitando la formación de picos. Las cargas positivas que incorpora el ácido sulfúrico se encargan de homogeneizar las cargas sobre la superficie de los electrodos, por su alta velocidad de difusión, y por ende produciendo un estado cuasi estacionario. La solución final fue preparada con una concentración de 0,3 M de sulfato de cobre, 1,2 M de ácido sulfúrico (**Figura 12**, izquierda) y 20 mM de Tiourea (**Figura 12**, derecha).



**Figura 11.** Soluciones utilizadas para la realización de los experimentos. De izquierda a derecha se observa: solución de sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4$ ) 0,3 M y 1,2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; solución de Tiourea 1,4 M; agua destilada.

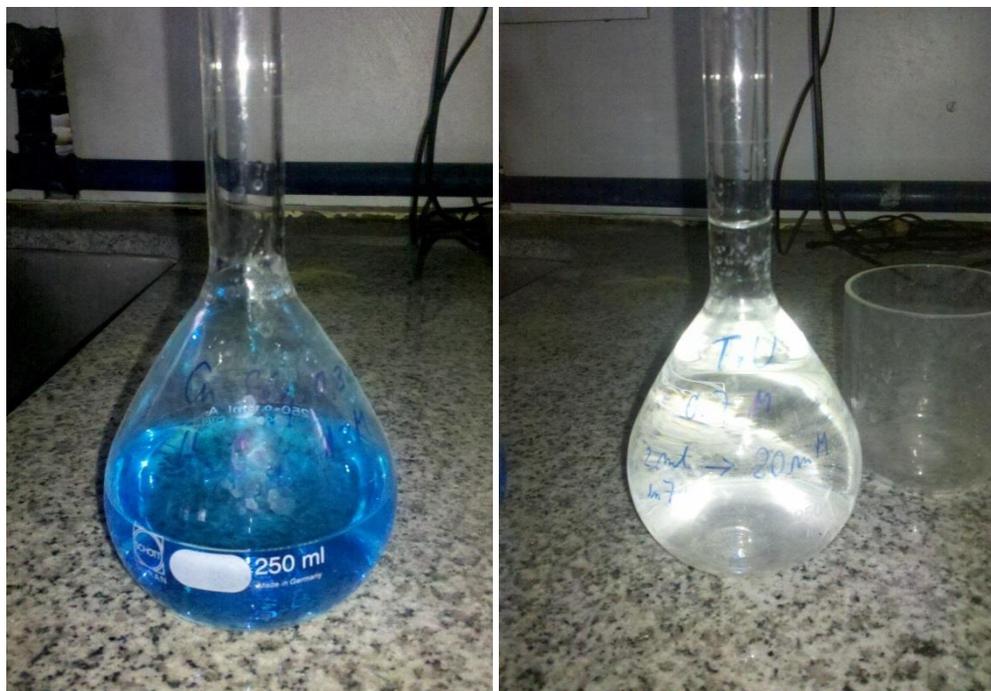


Figura 12. Soluciones utilizadas para la realización de los experimentos. Izquierda: solución de sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4$ ) 0,3 M y 1,2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; Derecha: solución de Tiourea 1,4 M.

Por otro lado, fue necesario diseñar un recipiente polimérico capaz de contener la mezcla de las soluciones sin afectar ni interferir en el proceso de electrodeposición. El recipiente contenedor, de forma cilíndrica y con unas dimensiones de 40 mm de diámetro y una altura de 70 mm aproximadamente, poseía dos tapas, en una de las cuales se encontraba el ánodo de platino y en la otra, el cátodo, constituido por una fina lámina de cobre (**Figura 13**).



Figura 13. Recipiente utilizado para contener la solución. A la izquierda se observan las tapas del recipiente contenedor. A la derecha, recipiente contenedor.

Para cerrar el circuito, se requirió colocar una placa de cobre debajo de la tapa inferior sobre la cual se colocaron pinzas que fueron utilizadas principalmente como elemento de fijación pero además con la función de borne. En la **Figura 14** se observa la lámina de cobre en su posición con la solución colocada dentro del recipiente contenedor.



Figura 14. Recipiente utilizado para contener la solución. A la izquierda, contenedor sin solución; A la derecha, recipiente que contiene la solución utilizada.

Una vez colocada la solución en el recipiente fue necesario colocar la tapa superior y conectar ambos electrodos a la fuente de alimentación para que comience la reacción. Al sistema completo, además del recipiente y la fuente de alimentación fue adosado un voltímetro y un amperímetro para controlar las variables operativas (**Figura 15**). En la **Figura 16** se observa un esquema del circuito utilizado para desempeñar las tareas experimentales.

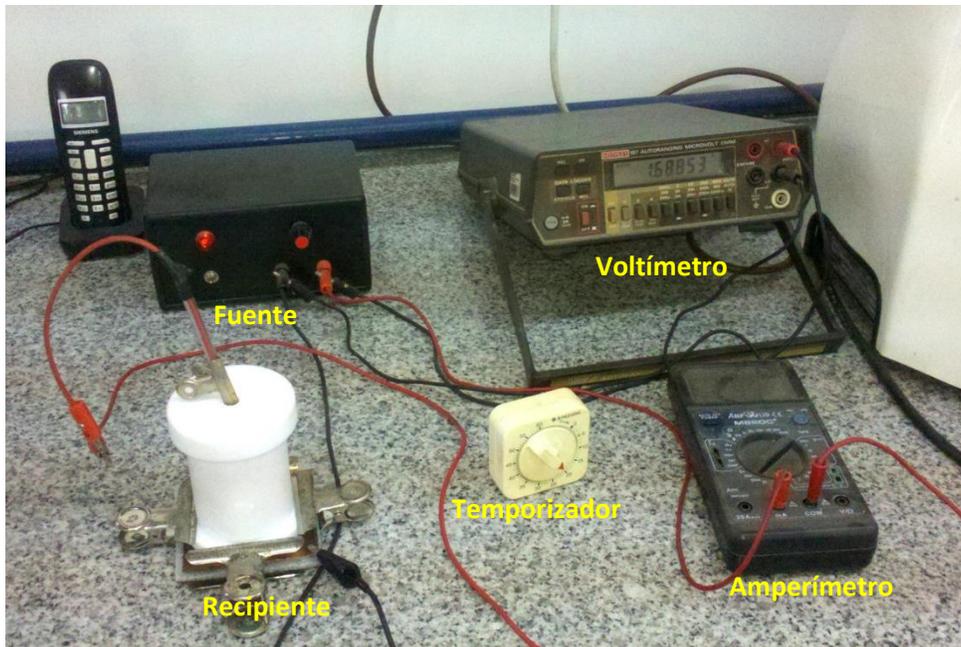


Figura 15. Equipamiento utilizado para desempeñar las tareas experimentales.

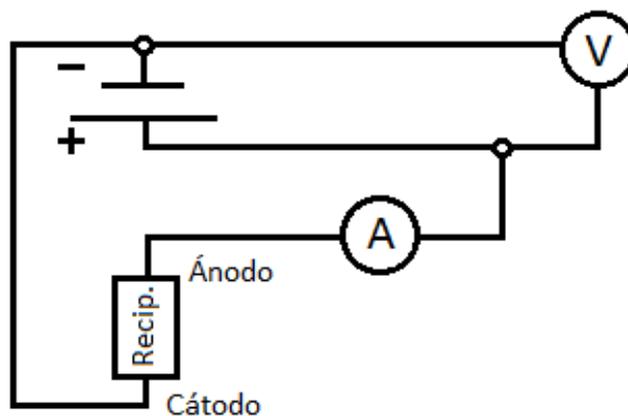


Figura 16. Esquema del circuito utilizado para desempeñar las tareas experimentales.

Con respecto a las variables operativas, hay que aclarar que la corriente utilizada para el experimento fue de 2,5 mA y la diferencia de potencial medida fue 1,8 V (**Figura 17**). Cabe destacar que todos los experimentos fueron realizados a temperatura ambiente y que los valores de corriente, potencial, tiempo y composiciones químicas de las soluciones comenzaron a realizarse tomando datos de partida de experimentos similares. Si bien se tomaron como guía valores utilizados previamente, se variaron a fin de explorar cómo era afectada la morfología resultante. En la Figura 17 se resumen los valores de cada variable operativa utilizados para la realización de los ensayos que se reportan en este trabajo.



Figura 17. Valores de corriente y diferencia de potencial utilizado experimentalmente.

Tabla 1. Variables operativas utilizadas experimentalmente.

Variables operativas						
I (mA)	$\Delta V$ (V)	T (°C)	Composición de la Solución			Tiempo (min)
			CuSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Tiurea	
2,5	1,8	24	0,3 M	1,2 M	20 mM	40

Un ejemplo de las muestras obtenidas con los valores correspondientes a la **Tabla 1** se muestra en la **Figura 18**, donde se observa la fina lámina de cobre utilizada como cátodo con un centro de color oscuro que corresponde al material depositado durante el ensayo.



**Figura 18.** Muestras obtenidas con las condiciones indicadas en la **Tabla 1**.

Finalmente, las muestras obtenidas fueron observadas en un microscopio electrónico de barrido (SEM) para analizar la morfología final de la superficie formada bajo las condiciones impuestas. En las **Figura 19** y **20** se puede apreciar una muestra obtenida observada con un aumento de 10000 y 20000 X en las que se puede observar la presencia de cúmulos con un tamaño promedio del orden de 1  $\mu\text{m}$ .

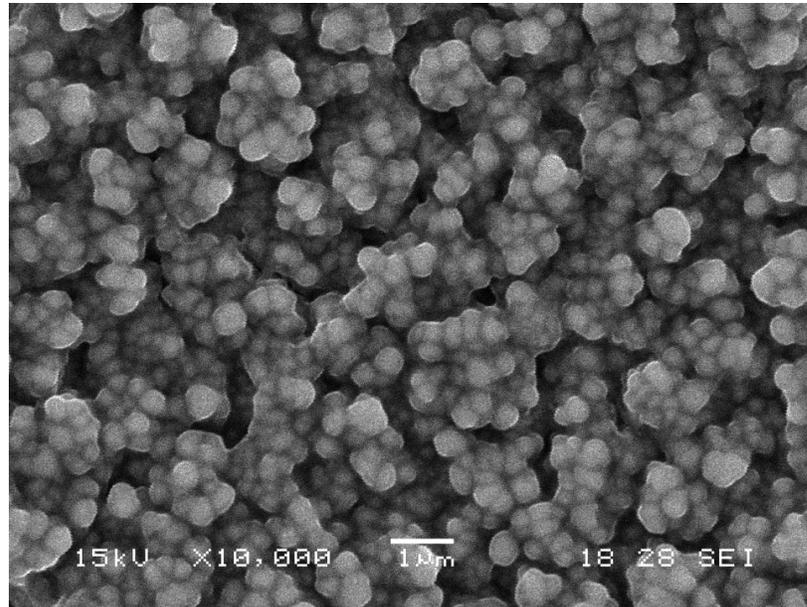


Figura 19. Muestras obtenidas con las condiciones indicadas en la Tabla 1. Microscopía electrónica. 10000X.

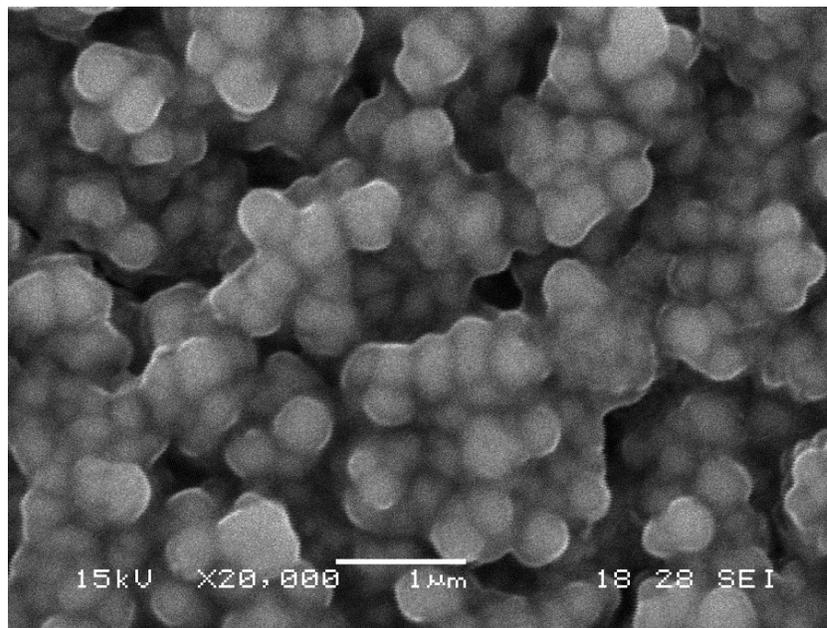


Figura 20. Muestras obtenidas con las condiciones indicadas en la Tabla 1. Microscopía electrónica. 20000X

## 5. Simulación del proceso de crecimiento

---

Las simulaciones fueron realizadas utilizando el método de Monte Carlo en el lenguaje Fortran 95 y compiladas en Geany, ambos de distribución libre. A su vez, cabe destacar que el código que se utilizó fue de desarrollo propio en su totalidad y realizado específicamente con el fin de resolver el problema planteado en el presente trabajo.

Para introducirse en los modelos computacionales de crecimiento de superficies es necesario presentar los modelos existentes para comprender la física que describen.

La ecuación más general que representa la evolución temporal de una superficie es la **Ec. 14**.

$$\frac{\partial h(x, h, t)}{\partial t} = G(x, h, t) + \phi(x, t) \quad \text{Ec. 14}$$

Según se aprecia en la Ec. 14, la variación local de la altura depende de dos términos,  $G(x, h, t)$  y  $\phi(x, t)$ . El último de los términos, en el caso de crecimiento, representa el flujo no uniforme de partículas que cae sobre la superficie. La no uniformidad en  $\phi(x, t)$  puede ser generada incorporando el flujo,  $F$ , que representa el promedio de partículas que caen en el punto  $x$ , un término extra,  $\eta(x, t)$ , que refleja las fluctuaciones aleatorias en el proceso de deposición.

El primer término, en el segundo miembro de la Ec. 14, es una función general que depende de la posición, la altura y el tiempo. La dependencia con la altura da lugar a la aparición de las diferentes derivadas que determinan la curvatura local de la superficie, y con esto la capacidad de captura (adsorción) o pérdida (desorción) de partículas. La forma funcional más general para escribir  $G(x, h, t)$  es:

$$\begin{aligned} G(x, h, t) = & v_0(\nabla^2 h) + v_1(\nabla^4 h) + \dots + v_n(\nabla^{2n} h) + \lambda_0(\nabla h)^2 \\ & + \lambda_1(\nabla h)^4 + \lambda_m(\nabla h)^m + \dots + (\nabla^2 h)(\nabla h)^2 + \dots \\ & + (\nabla^{2k} h)(\nabla h)^{2j} \end{aligned} \quad \text{Ec. 15}$$

$G(x, h, t)$  tiene términos lineales que involucran potencias pares de  $\nabla^{2n} h$  y términos no-lineales  $(\nabla h)^{2n}$ .

La ecuación de evolución debe respetar las siguientes simetrías.

- Invariancia traslacional en la dirección de crecimiento. Esto es, no debe depender de donde se define  $h=0$ . Esto significa que no debemos notar cambio si pasamos de  $h \rightarrow h + \delta h$ . Entonces  $G(x, h, t)$  no puede depender de  $h$ , de modo que sólo se puede cumplir esta condición  $\nabla h, \nabla^2 h, \dots, \nabla^{2n} h$ .
- Invariancia traslacional en la dirección perpendicular a la de crecimiento. Esto significa que si hacemos una traslación espacial en la dirección de  $x$  ( $x \rightarrow x + \delta x$ ), la superficie debe ser invariante. Esto implica que  $G(x, h, t)$  no puede tener una dependencia explícita de  $x$ .

## 5.1 Modelos Discretos

En este trabajo vamos a estudiar el crecimiento de la superficie mediante una simulación por computadora. Por lo tanto debemos discretizar la Ec. 15 con el fin de implementarla algorítmicamente. Sin embargo, es importante notar que dicho proceso de discretización no surge sólo como un artificio de la implementación computacional, sino que de manera natural ocurre en la naturaleza, dado que el proceso de crecimiento ocurre de a un átomo por vez. A pesar de que la incorporación de un átomo a la superficie pueda representar un cambio infinitesimal, esto muestra que hay una cota mínima para el incremento de la altura que corresponde a un átomo.

Además, cabe destacar que se consideró el problema en una sola dimensión y con primeros vecinos. Se consideró de esta manera por una cuestión de simplicidad, pero de todas formas se cree que al encontrar la física que gobierna el sistema en una dimensión, en 2D se debería ir también en la dirección correcta. Esto debería ser así ya que se está analizando la física independientemente de la dimensión en cuestión, puesto que más allá de que se activen caminos que no están disponibles en una dimensión, se debería ir en la dirección correcta.

### 5.1.1 Deposición aleatoria RD (Random deposition)

El modelo de crecimiento más simple surge cuando todos los coeficientes  $\nu_i$ ,  $\lambda_i$ , de  $\mathbf{G}(\mathbf{x}, \mathbf{h}, t)$  en Ec. 15 son nulos, esto es  $\mathbf{G}=\mathbf{0}$ . En este caso, la Ec. 14 describe el crecimiento de una superficie bajo un flujo no uniforme de partículas  $\Phi(\mathbf{x}, t)$ . La discretización de la Ec.14 se reduce a generar una deposición aleatoria análoga a la lluvia. Con esta finalidad fue necesario crear una función que fuera capaz de generar ruido aleatorio ( $\eta$ ) con una alta confiabilidad para evitar introducir posibles errores en los resultados obtenidos posteriormente. El procedimiento consiste en generar un número al azar para elegir el sitio en el que se deposita la partícula. A fin de evaluar la confiabilidad del generador de números aleatorios que provee la herramienta de programación utilizamos la función de correlación. Basados en este algoritmo evaluamos cómo evoluciona la rugosidad con el tiempo. Se encuentra que la rugosidad crece indefinidamente con el tiempo sin alcanzar la saturación siguiendo una ley de potencias. En las **Figura 21** a **23** se muestra la correlación, la distribución de las partículas arrojadas y la rugosidad vs. el tiempo para un tamaño  $L=512$ , un tiempo  $t=1000$  y 30 repeticiones<sup>1</sup>.

Al utilizar las ecuaciones de scaling dinámico Ecs. 4 a 6, los coeficientes de scaling, poseen un valor de  $\beta=1/2$  y  $\alpha=\infty$ , consistente con los encontrados en la literatura. En cuanto a la función de correlación de alturas se puede observar que la pendiente de la curva es cercana a cero ( $-0,020 \pm 0,008$ ) por lo que se puede decir que no existe correlación alguna entre los distintos sitios (**Figura 21**) y, como era de esperar, la morfología de la superficie no sigue ningún patrón en particular (**Figura 22**). Por otro lado, se obtuvo un valor del coeficiente  $\beta$  de  $0,50089 \pm 0,00016$  (**Figura 23**), lo que confirma que el generador de números aleatorios es confiable.

---

<sup>1</sup> La cantidad de repeticiones hace referencia a la cantidad de veces que se repitió la simulación con los mismos parámetros con el fin de mejorar estadísticamente la solución.

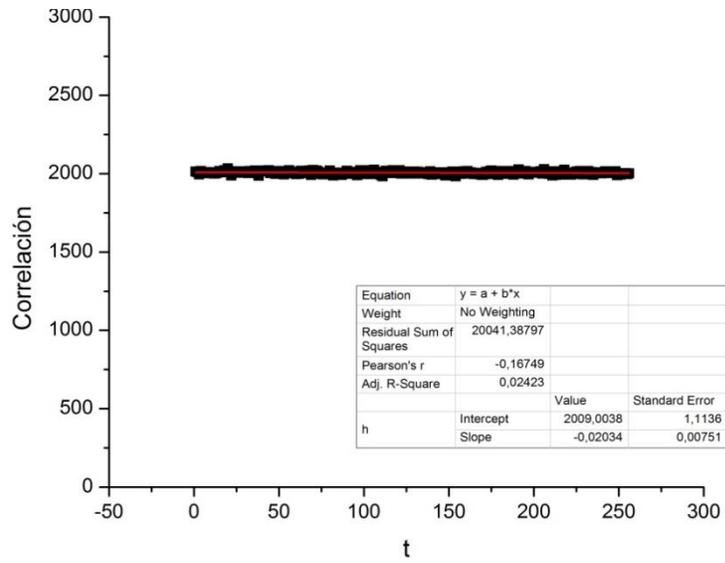


Figura 21. Deposición al azar. Correlación obtenida para para un tamaño L=512, un tiempo t=1000 y 30 repeticiones. Pendiente=-0,020±0,008.

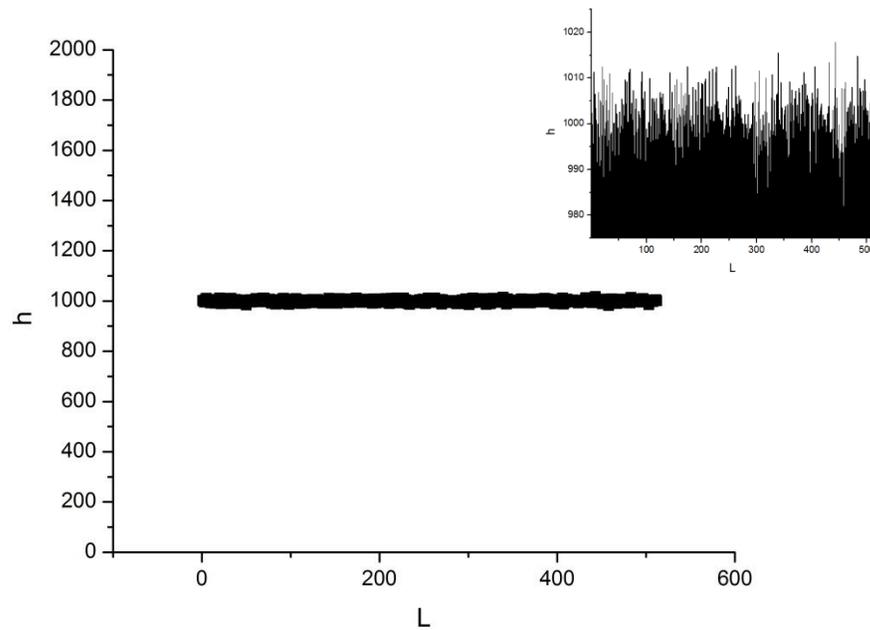


Figura 22. Deposición al azar. Altura de cada sitio obtenida para para un tamaño L=512, un tiempo t=1000 y 30 repeticiones. Se muestra la morfología de la superficie en escala ampliada.

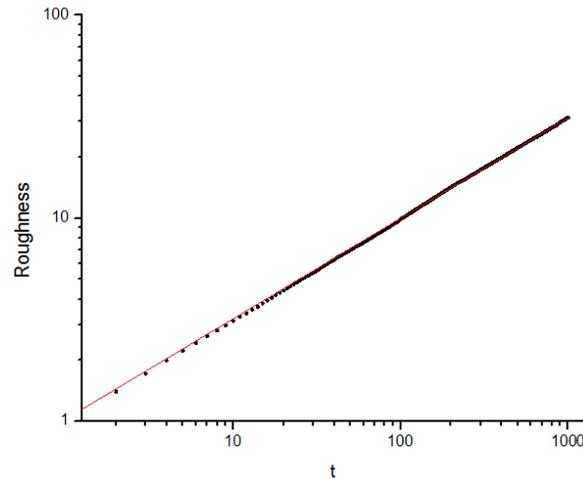


Figura 23. Deposición al azar. Rugosidad vs. tiempo en escala logarítmica.  $B=0,50089 \pm 0,00016$ .

### 5.1.2 Ecuación de Edwards-Wilkinson y Modelo de Family-Vicsek

En nuestro empeño por poner de manifiesto la relevancia de la Ec. 15 en la descripción del proceso de crecimiento de superficies, analizamos los efectos del primer término despreciando el resto. Bajo esas condiciones la Ec. 15 se reduce a

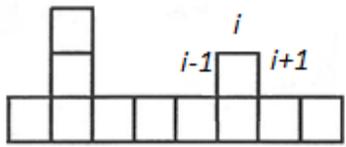
$$\frac{\partial h(x, t)}{\partial t} = \nu \nabla^2 h + \eta(x, t) \quad \text{Ec. 16}$$

donde  $\eta(x, t)$  refleja las fluctuaciones aleatorias en el proceso de deposición.

La Ec. 16 se conoce como la ecuación de Edwards-Wilkinson (E-W) y fue presentada por primera vez en 1982 para explicar fenómenos de sedimentación. Es importante notar que el término de la derivada segunda actúa suavizando la superficie, ya que regiones con curvatura local positiva (agujeros) tienden a ser llenados, en tanto que en sitios con protuberancias (con derivada segunda negativa) la tendencia es a ser removidos.

La ecuación de Edwards-Wilkinson puede ser reescrita de manera de interpretar el proceso de suavizado en términos de un proceso difusivo local a lo largo de la superficie, responsable de la relajación superficial.

La forma discretizada del Laplaciano en una dimensión se puede escribir en función de las alturas de tres sitios próximos como se muestra en la **Ec. 17**.



$$\begin{aligned} \nabla^2 h &= h_{i+1} - 2h_i + h_{i-1} = (h_{i+1} - h_i) - (h_{i-1} - h_i) \\ &= \nabla \cdot (\nabla \phi) = \nabla \cdot (-J) = \nabla \cdot (\nabla h) \end{aligned}$$

**Ec. 17**

$$\frac{\partial h(x,t)}{\partial t} = -\nu \nabla \cdot J + \eta(x,t)$$

Al observar en mayor detalle la Ec. 17, se puede deducir que en definitiva la derivada segunda puede ser interpretada como un flujo de partículas J. De aquí surge de forma directa que las partículas van en la dirección de menor altura, lo que conlleva a un suavizado de la superficie. El modelo de Family-Vicsek (FV) [3], es un modelo atomístico en el que se impone a las partículas buscar el sitio menor de altura del entorno en el que es depositada. En decir, en el caso en que sólo se consideran los primeros vecinos, una partícula depositada, en 1D, en el sitio i se incorporará finalmente al sitio con menor altura entre i-1, i, e i+1. Bajo estas condiciones, los coeficientes de scaling que caracterizaban este modelo de crecimiento corresponden con los que presenta la clase de universalidad de Edwards-Willkinson,  $\beta=1/4$  y  $\alpha=1/2$ . En la **Figura 24** se muestran las curvas de rugosidad vs. tiempo obtenidas para diferentes valores de L, considerando el modelo de FV teniendo en cuenta sólo los primeros vecinos.

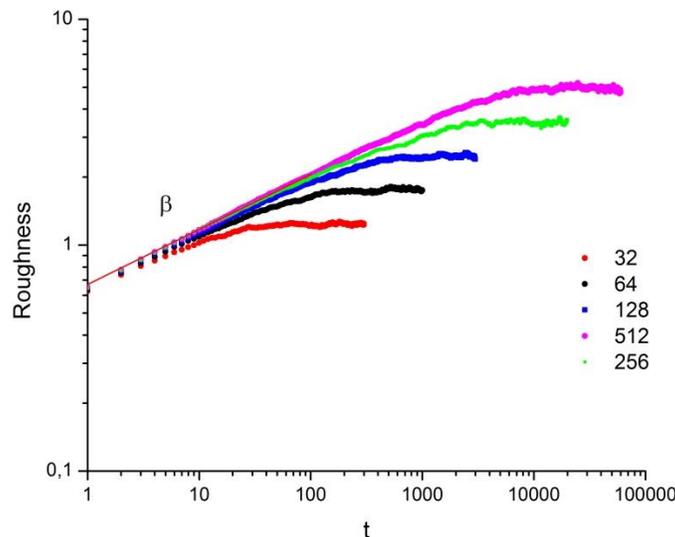
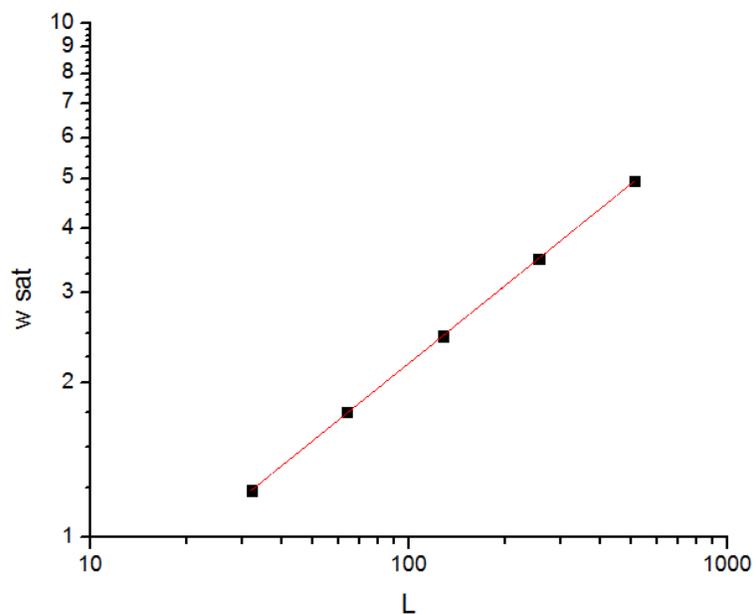


Figura 24. Rugosidad vs. tiempo en escala logarítmica. L=32 a 512. Modelo de FV.

En la **Tabla 2** se encuentran los valores de  $\beta$ , rugosidad de saturación ( $w_{sat}$ ) y tiempo de saturación ( $t_{sat}$ ) para los valores de L que se muestran en las Figura 24 a 28. A partir de los valores reportados en la Tabla 2 se graficó  $w_{sat}$  en función de L para obtener  $\alpha$  (**Figura 25**), el cual tomó un valor de  $0,4997 \pm 0,0015$ .

**Tabla 2. Valores de  $\beta$ , rugosidad de saturación ( $w_{sat}$ ) y tiempo de saturación ( $t_{sat}$ ) para los valores de L utilizados. Modelo de FV.**

L	$\beta$	$w_{sat}$	$t_{sat}$
32	$0,239 \pm 0,005$	$1,2367 \pm 0,008$	17,27
64	$0,238 \pm 0,002$	$1,759 \pm 0,001$	70,89
128	$0,239 \pm 0,003$	$2,4735 \pm 0,0007$	263,20
256	$0,243 \pm 0,001$	$3,4919 \pm 0,0006$	929,70
512	$0,2411 \pm 0,0003$	$4,9479 \pm 0,0004$	3894,60



**Figura 25.  $w_{sat}$  en función de L. Valores correspondientes a la Tabla 2.  $\alpha = 0,4997 \pm 0,0015$ . Modelo de FV.**

Para corroborar la fiabilidad del valor de  $\alpha$  obtenido, se utilizó otro método en el que se evalúa la rugosidad local considerando ventanas de distintos tamaños. En primer lugar, se selecciona un sitio al azar para luego definir una ventana de tamaño determinado,  $l < L$ , sobre la que se calcula la rugosidad aplicado la Ec. 2. Este procedimiento se repite  $N$  veces sobre una ventana de igual dimensión para promediar el valor de rugosidad. Finalmente, se realiza este cálculo para todo  $1 < l \leq L$  y de esta manera se obtiene el valor de rugosidad de cada una de las ventanas seleccionadas. El valor de alfa se obtiene como la pendiente del gráfico de  $W$  vs.  $L$ . Para diferenciar el valor de alfa obtenido de esta forma, se lo llamará de aquí en más  $\alpha_{wL}$ .

A continuación se muestra el gráfico de la rugosidad local y el valor de  $\alpha_{wL}$  (correspondiente a la pendiente del gráfico log-log) (**Figura 26**). Se observa que el valor de  $\alpha$  tomó el mismo valor al ser calculado por los dos métodos utilizados tal como lo predice la teoría de scaling dinámico.

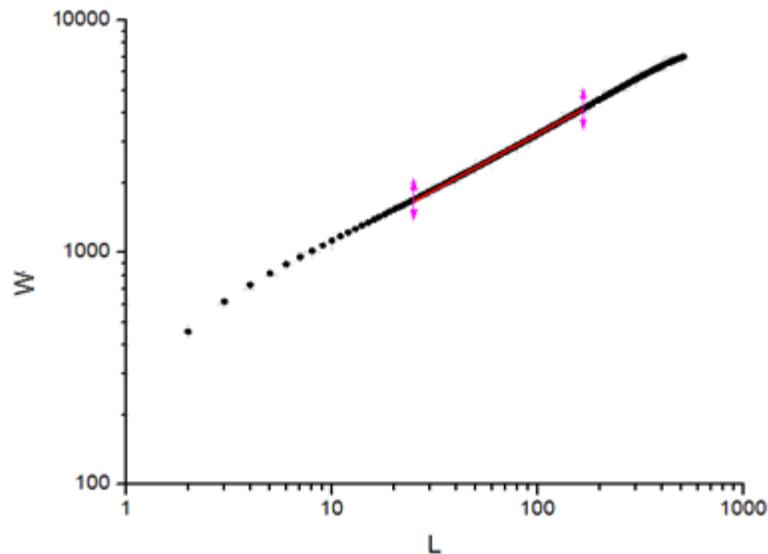


Figura 26.  $L = 512$ .  $W_{sat}$  vs.  $L$  obtenido con la función.  $\alpha_{wL} = 0,4819 \pm 0,0006$ . Modelo de FV.

Por último, se utilizaron los valores de  $\alpha$  y  $\beta$  obtenidos para solapar las curvas de rugosidad en función del tiempo para diferentes valores de  $L$  (**Figura 28**). Para la confección del gráfico de la Figura 28 se utilizó  $\beta = 0,252$  y  $Z = 2,04$  (**Figura 27**). Como se puede observar, las curvas reescalan perfectamente y se independizan del tamaño de  $L$ .

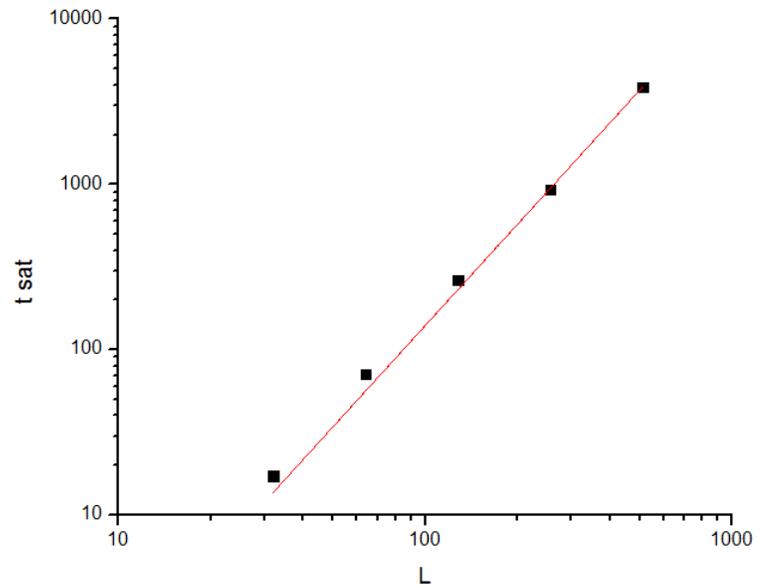


Figura 27. Gráfico de t sat vs. L. Cálculo de Z.  $Z = 2,04 \pm 0,03$ . Modelo de FV.

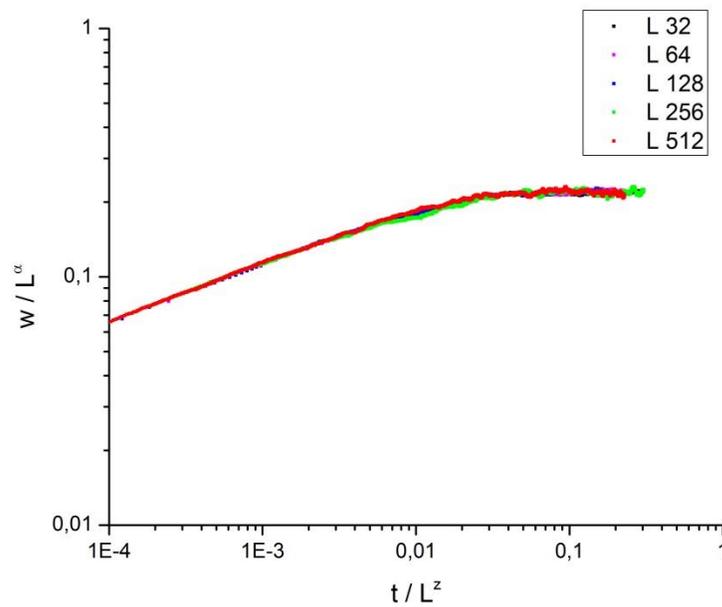


Figura 28. Reescaleo de las curvas.  $B=0,5$ ,  $Z=2,04$ . Modelo de FV.

Al incluir un término difusivo que actúa suavizando la superficie, se obtiene una morfología menos rugosa que la observada para la deposición de partículas al azar. En la **Figura 29** se grafica

la morfología resultante para una muestra de  $L=512$ , para un tiempo posterior a la saturación del sistema. Se puede observar que la superficie obtenida es muy distinta a la obtenida para deposición al azar (Figra 22).

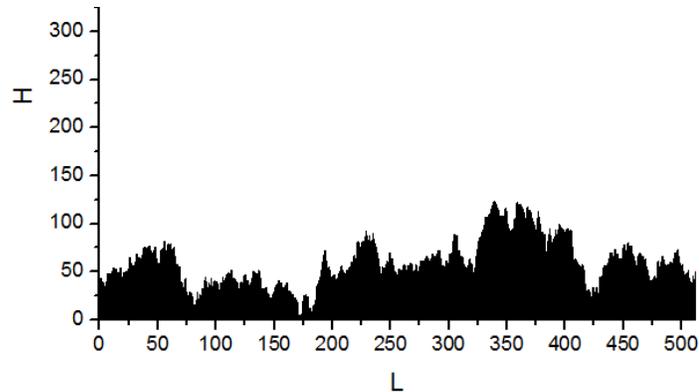
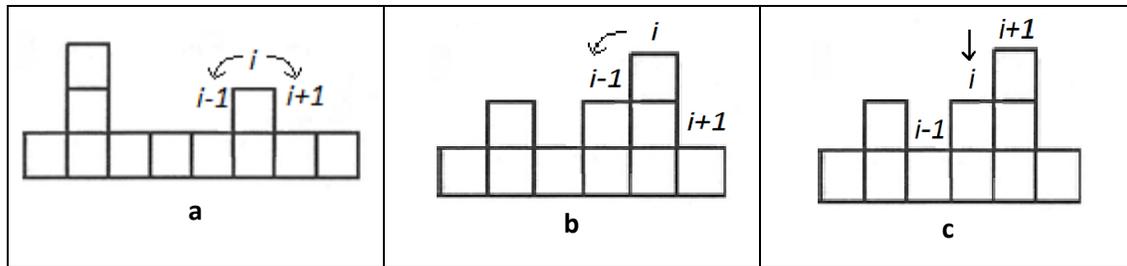


Figura 29. Morfología de la superficie generada con FV para  $L=512$ .

A fin de evaluar la robustez de la clase de universalidad de Edwards-Willkinson, se analizaron los efectos de introducir ciertas modificaciones en el proceso de relajación durante la deposición. Para esto, se consideró modificar la relajación de las partículas depositadas para que relajen a primeros vecinos yendo en la dirección de bajar, pero no necesariamente al sitio con menor altura, tal como indica el modelo de Family-Vicsek. En este caso, se realizó un análisis con valores de  $L$  entre 32 y 256. Para todos los valores de  $L$  se calcularon los coeficientes de scaling y el tiempo de *crossover*.

Bajo las condiciones impuestas por este modelo, se observó que la superficie resultante era más rugosa que la correspondiente al modelo de FV. Esto se debe a que no se aplica un mecanismo de relajación en el que las partículas van estrictamente hacia el sitio de menor altura, y por ende el suavizado de la superficie es menos eficaz. Como consecuencia, el tiempo de saturación se desplaza a tiempos mayores y la rugosidad final de la superficie toma un valor mayor. Sin embargo, los coeficientes de scaling no se vieron afectados por este cambio en el mecanismo de relajación ya que tomaron los mismos valores que los correspondientes a FV,  $\alpha=1/2$  y  $\beta=1/4$ . Por último se verificó el caso en el que las partículas luego de ser depositadas, difunden hacia abajo pero hacia el sitio con mayor altura. En la **Figura 30** se ejemplifican algunos casos que pueden presentarse y se indica la dirección en la que difunden las partículas depositadas en el sitio

*i*. Cabe destacar que las partículas no van hacia el sitio más alto, ya que siempre bajan, pero a diferencia del modelo de FV no van al más bajo.



**Figura 30.** Dirección en la que se dirige la partícula depositada en el sitio  $i$ . En el caso c, la partícula no difundirá ya que si fuera hacia el sitio  $i-1$  estaría yendo al más bajo. Modelo en el que se consideró que las partículas sólo bajen.

Al igual que en los casos anteriormente analizados, se obtuvieron los mismos valores de  $\alpha$  y  $\beta$  que los correspondientes al modelo de FV. Y como es esperable, el tiempo de saturación y los valores de rugosidad final fueron aún mayores que en el caso anterior.

Esto prueba que con sólo disminuir la altura se favorece la deposición en lugares de mayor curvatura, donde la derivada segunda es mayor, tal como lo indica la clase de universalidad de EW, y como resultado los exponentes son los mismos.

Además, se propuso analizar qué sucede al combinar dos de los modelos analizados anteriormente ya que en definitiva, se cree que en la morfología encontrada experimentalmente existen procesos que se combinan y que dan lugar a la necesidad de evaluarlos en forma conjunta.

En primer lugar, se propuso sólo dejar relajar un porcentaje de las partículas depositadas y se evaluó el efecto sobre los coeficientes de scaling y el valor de crossover en función de esta probabilidad impuesta. Cabe destacar, que en este caso en el que existen dos mecanismos que compiten entre sí, aparece un nuevo tiempo de crossover que tiene que ver con el intervalo de tiempo en el que predomina cada uno de ellos. Es decir, este nuevo tiempo de crossover es aquel en el que el mecanismo que predomina sobre la deposición cambia denotando un cambio en el valor del exponente de crecimiento,  $\beta$ . En este modelo combinado, el parámetro de control es  $P$ , y representa la probabilidad de que la partícula sea depositada y relaje. Así,  $P=0$ , corresponde al caso donde todas las partículas se depositan al azar, y  $P=1$  cuando la totalidad de las partículas

relajan siguiendo la regla del modelo de FV. Las características del modelo fueron evaluadas para valores de  $L$  entre 32 y 1024 variando la probabilidad  $P$  entre 0 y 1 con paso de 0,1.

La idea es que los dos mecanismos, deposición al azar y deposición al azar con relajación, actúen simultáneamente a fin de evaluar qué consecuencias se observan en los exponentes de scaling dinámicos. Por ejemplo, se observó que a bajos tiempos  $\beta$  tomaba el valor de  $1/2$ , lo que muestra que a tiempos cortos predominaba la deposición al azar, mientras que a tiempos largos, el sistema adoptó la pendiente  $\beta = 1/4$  conforme a lo encontrado en el modelo de Family-Vicsek e indicando que la relajación finalmente se impone controlando la rugosidad de la superficie. Esto revela que la presencia de un mecanismo de relajación resulta ser dominante y determina la evolución del sistema a tiempos largos.

Por otra parte, se puede observar cómo se modifica el tiempo de crossover, donde se produce el cambio en la pendiente de la rugosidad, que determina cuándo un mecanismo empieza a dominar sobre el otro. Como es de esperar el tiempo de crossover disminuye conforme  $P$  aumenta dado que el número de partículas que relajan es mayor y con esto la eficacia del suavizado. Esto es lógico, si se tiene presente que para el caso en que ninguna partícula relaja la muestra no llega a la saturación y que por el otro extremo, en el que relajan todas las partículas, la saturación es la del modelo de FV. Por otro lado, se notó que el valor del exponente de rugosidad,  $\alpha$ , para todo valor de  $P$ , tomó el valor de  $1/2$  tal como lo hizo en el modelo de Family-Visek.

### 5.1.3 Ecuación de Mullins-Herring y Modelo de Wolf-Villain

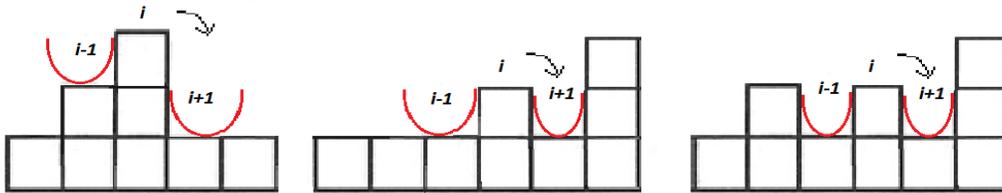
Otro modelo que fue analizado es aquel que surge de considerar el segundo término de la Ec. 15. Este modelo, al igual que el propuesto por Family-Vicsek, considera un término del tipo  $\nabla^{2n}h$  despreciando los demás. Bajo estas condiciones, y un valor de  $n$  igual 2, la Ec. 14 se reduce a

$$\frac{\partial h(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = -\nu \nabla^4 h + \eta(\mathbf{x}, t) \quad \text{Ec. 18}$$

$$\nabla^4 h = \nabla^2(\nabla^2 h) = \nabla^2[(h_{i+1} - h_i) - (h_i - h_{i-1})]$$

donde se observa que la derivada cuarta puede ser escrita como un campo de alturas determinado por la diferencia de alturas.

La **Ec. 18** se conoce como ecuación de Mullins-Herring (M-H). Se debe notar que el término de la derivada cuarta actúa en el sentido de suavizar la superficie, ya que los sitios con mayor derivada segunda serán ocupados prioritariamente. En la **Figura 31** se muestra esquemáticamente los sitios hacia los que se dirigirá la partícula una vez que se depositen en el sitio  $i$ .



**Figura 31.** Esquema en el que se muestra la difusión de la partícula depositada en el sitio  $i$  al aplicar el modelo de Wolf-Villain. Se esquematiza la derivada segunda evaluada en el sitio.

El modelo de Wolf-Villain (WV) propone una relajación en la que la partícula una vez depositada busca el sitio con mayor coordinación de manera de maximizar la energía de enlace. Esto reproduce lo que se puede esperar experimentalmente ya que, a nivel atómico, los átomos que se depositan se incorporarán tratando de reducir la energía de enlace. Para lograr dicho cometido, se ubicarán en un lugar en el que el número de vecinos sea mayor. Cabe destacar, que el modelo de Wolf-Villain [4] no fue derivado de las ecuaciones sino que fue propuesto y luego se encontró que pertenecía a la clase de universalidad de Mullins-Herring.

Para comprender con más detalle la Ec. 18 y su relación con el modelo de WV tal como se muestra en la **Figura 31**, los sitios con mayor número de vecinos se corresponden con los de mayor derivada segunda. Esta equivalencia en el comportamiento hace que el modelo de WV responda en principio a la clase de universalidad de MH. Sin embargo, cabe señalar, que si se hace un análisis más detallado hay condiciones en las que el modelo de WV no da lugar a que la partícula difunda en la dirección estrictamente predicha por la ecuación de MH. Estos casos se muestran en la **Figura 32**. En el primer ejemplo, según el modelo de WF, la partícula tiene la misma probabilidad de pegarse a los sitios  $(i-1)$  e  $(i+1)$ . Sin embargo, MH indica que la partícula se debe pegar en  $(i+1)$  dado que la derivada segunda en  $i+1$  es  $h''(i+1) = 2$  en tanto que en  $i-1$  es  $h''(i-1) = 0$ . Esto muestra que los sitios a los que pueden difundir las partículas poseen igual número de vecinos (igual probabilidad para WV), y que, sin embargo, las derivadas segundas no poseen igual valor (MH). En otras palabras, esto ocurre puesto que al sólo tener en cuenta el número de

vecinos, no se analiza la altura de los sitios próximos, consideración que sí es tomada en cuenta en el caso de evaluar las derivadas segundas. A pesar de esto, y tal se muestra en los resultados, en el modelo de WV se obtienen los mismos coeficientes de scaling que para la clase de universalidad de MH,  $\beta=3/8$  y  $\alpha=3/2$ . La razón por la cual el modelo de WV en principio presenta la clase de universalidad de MH es porque va en la dirección correcta ya que, al buscar la mayor coordinación las partículas tienden a elegir un valor mayor de la derivada segunda. Cabe mencionar que la diferencia que se encontró al utilizar el modelo de WV, por sobre la versión discreta de la Ec.18, es que el tiempo de saturación es mayor ya que la última es más efectiva en el suavizado, evitando la formación de saltos pronunciados. Es importante notar que a consecuencia de las discrepancias antes mencionadas, actualmente se sabe que el modelo de WV no pertenece a la clase de universalidad de MH sino a la clase de universalidad de EW.

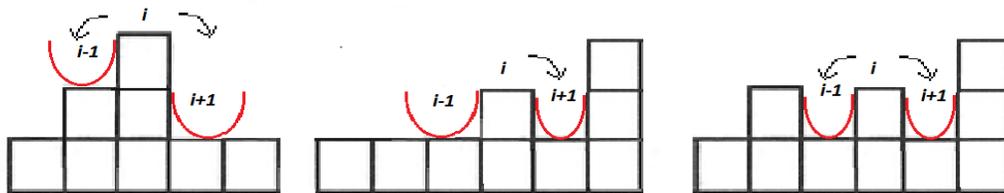


Figura 32. Dirección en la que se dirige la partícula depositada en el sitio con el modelo de maximizar el número de vecinos. Se esquematiza la derivada segunda evaluada en el sitio.

En la **Figura 33** se muestran las curvas de rugosidad vs. tiempo obtenidas para diferentes valores de  $L$ . Fueron considerados valores de  $L$  entre 16 y 64 puesto que en este modelo los tiempos de saturación son proporcionales a  $L$  a la cuarta, en lugar de ir con  $L$  al cuadrado como en el caso de FV.

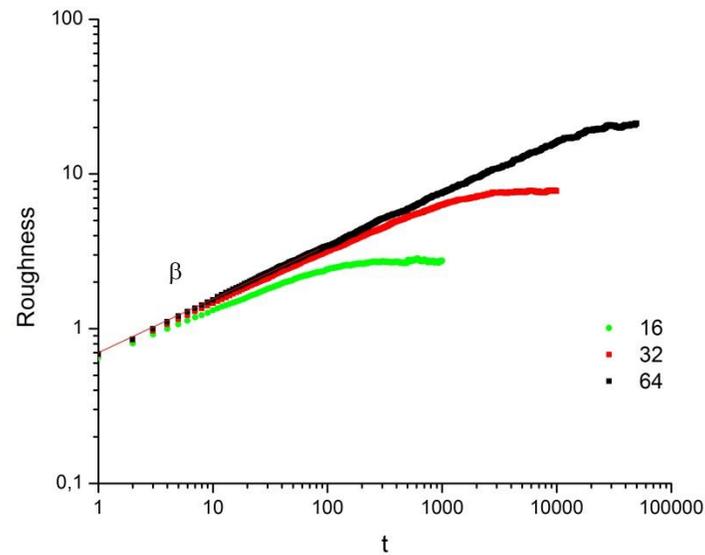


Figura 33. Rugosidad vs. tiempo en escala logarítmica. L=16 a 64. Modelo de Wolf-Villain.

En la **Tabla 2** se encuentran los valores de  $\beta$ , rugosidad de saturación ( $w_{sat}$ ) y tiempo de saturación ( $t_{sat}$ ) para los valores de L que se muestran en las Figura 33 a 40. A partir de los valores reportados en la Tabla 2 se graficó  $w_{sat}$  en función de L para obtener  $\alpha$  (**Figura 34**), el cual tomó un valor de  $1,41 \pm 0,03$ .

Tabla 3. Valores de  $\beta$ , rugosidad de saturación ( $w_{sat}$ ) y tiempo de saturación ( $t_{sat}$ ) para los valores de L utilizados. Modelo de Wolf-Villain.

L	$\beta$	$w_{sat}$	$t_{sat}$
16	$0,309 \pm 0,003$	$2,7327 \pm 0,0014$	105,09
32	$0,337 \pm 0,001$	$7,811 \pm 0,001$	1488,10
64	$0,336 \pm 0,001$	$20,484 \pm 0,003$	20647,51

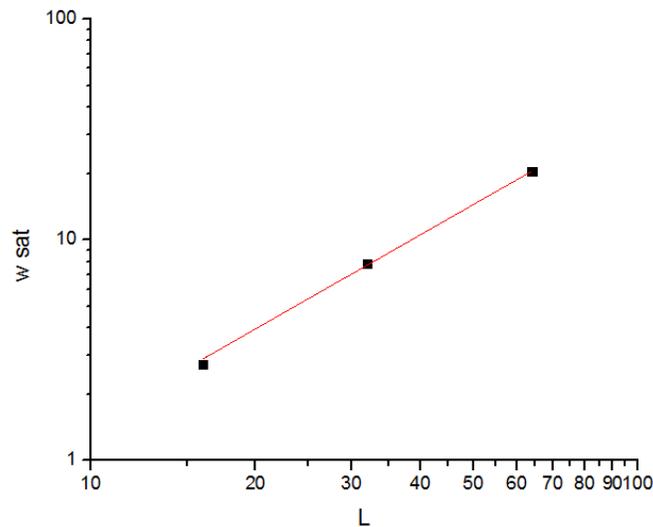


Figura 34.  $w_{sat}$  en función de  $L$ . Valores correspondientes a la Tabla 3.  $\alpha = 1,41 \pm 0,03$ . Modelo de Wolf-Villain.

Por otro lado, se calculó  $\alpha_{wI}$  para la muestra de  $L=64$ , el cual tomó el valor de  $0,5809 \pm 0,0011$ . Como se puede apreciar, no se obtuvo un mismo valor de  $\alpha$  por los dos métodos utilizados, sino que el calculado como  $\alpha_{wI}$  dio menor. Esto se adjudica a que aquellos sistemas que poseen un coeficiente de scaling de rugosidad mayores que 1, denominados superrugosos, muestran una rugosidad local que es mayor que la observada a escala global. Y puesto que la rugosidad local es monitoreada con  $\alpha_{wI}$  y la global con  $\alpha$ , es esperable que en este caso ambos no presenten el mismo valor.

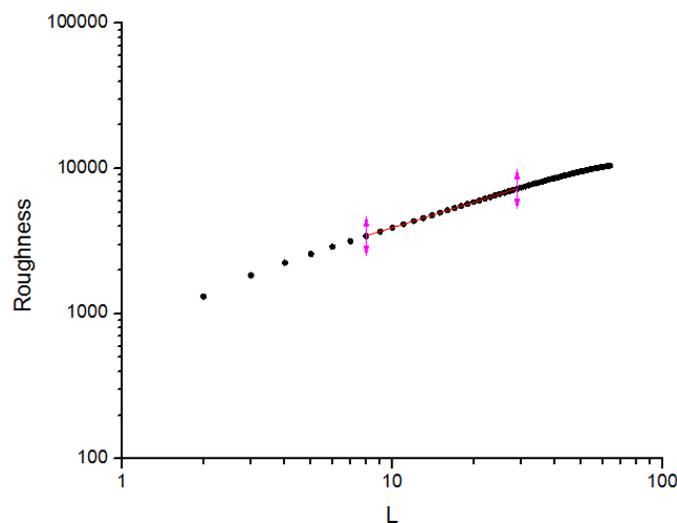


Figura 35.  $L=64$ .  $w_{sat}$  vs.  $L$  obtenido con la función.  $\alpha_{wI} = 0,5809 \pm 0,0011$ . Modelo de Wolf-Villain.

Por último, se utilizaron los valores de  $\alpha$  y  $\beta$  obtenidos para solapar las curvas de rugosidad en función del tiempo para diferentes valores de L (**Figura 37**). Para la confección del gráfico de la Figura 37 se utilizó  $\alpha = 1,41 \pm 0,03$  y  $Z = 3,795$ . Al igual que para el modelo de FV, las curvas solapan entre sí con los valores de  $\alpha$  y Z utilizados.

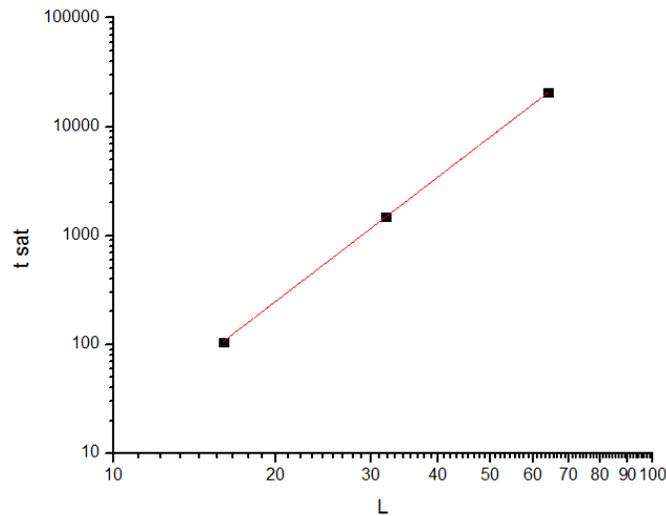


Figura 36. Gráfico de t<sub>sat</sub> vs. L. Cálculo de Z.  $Z = 3,795 \pm 0,003$ . Modelo de Wolf-Villain.

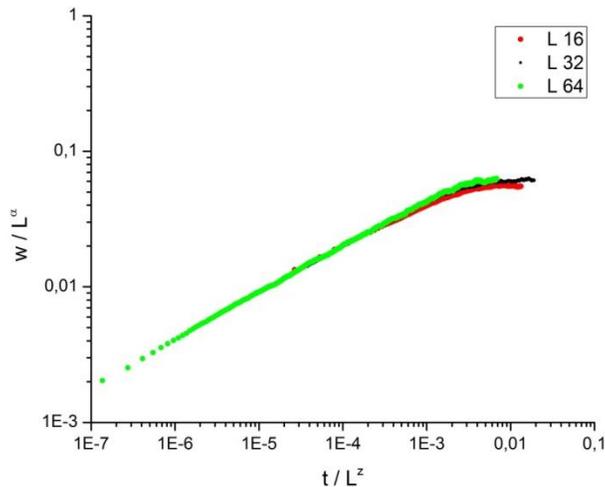


Figura 37. Reescalado de las curvas.  $\alpha = 1,41$ ,  $Z = 3,795$ . Modelo de Wolf-Villain.

Por otro lado, ya que el mecanismo de suavizado es diferente al del modelo de FV, la morfología de la superficie debería verse modificada. La morfología resultante para una muestra

de  $L=128$ , luego de la saturación del sistema, se aprecia en la **Figura 38**. Se puede observar que la superficie obtenida es muy distinta a la obtenida con deposición al azar y con el modelo de FV (Figura 22 y Figura 29).

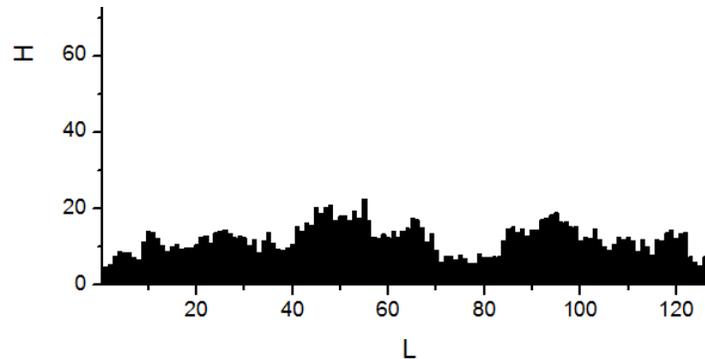


Figura 38. Morfología de la superficie obtenida con WV para  $L=128$ .

#### 5.1.4 Interpretación del proceso de electrodeposición como modelo de crecimiento lineal

Se decidió combinar los modelos anteriormente analizados a fin de reproducir lo observado experimentalmente. Para esto, los modelos fueron combinados teniendo en cuenta las condiciones de operación que llevaron a obtener las morfologías superficiales obtenidas.

En adelante nos concentraremos en reproducir el modelo propuesto por *L. Vázquez, R. C. Salvarezza y A. J. Arvia* [5], al que referenciamos como VSA, y mostrar por qué, en principio, no resulta adecuado a la hora de contrastarlo con las morfologías experimentales obtenidas. Asimismo, presentaremos un modelo alternativo que entendemos reproduce adecuadamente la física a nivel atómico y que, en principio, reproduce más adecuadamente los resultados experimentales.

##### 5.1.4.1 Modelo propuesto por VSA

En la Referencia [5] los autores estudian el crecimiento por electrodeposición de cobre sobre cobre en presencia de aditivos orgánicos y tratan de testear la validez de la teoría lineal de

crecimiento. Entendemos por crecimiento lineal el crecimiento de la interfaz descrita por las Ecs. 14 y 15. Basados en los resultados experimentales los autores encuentran que la rugosidad local de la interfaz presenta distinto comportamiento a corto y largo alcance respectivamente. Encontraron que a corto alcance la pendiente correspondía a la clase de universalidad de Mullins-Herring mientras que para largo alcance correspondía a la clase de Edwards-Willkinson. Por esta razón, los autores propusieron modelar la electrodeposición de cobre sobre cobre considerando sólo los dos primeros términos de la Ec. 15 que representa lo que en la literatura se conoce como un crecimiento combinado. Fueron aún más allá e identificaron que a corto alcance el fenómeno estaba gobernado por la difusión representada por la derivada cuarta (MH). En su versión atomística esto puede verse como en el modelo de WV, en el que la partícula cae y difunde localmente en busca de aumentar la coordinación (enlaces con los vecinos). En tanto que a largo alcance el proceso estaría controlada por el pegado y despegado que corresponde al modelo de EW. La ecuación de crecimiento resulta en este caso:

$$\frac{\partial h(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = v_1 \nabla^2 h - v_2 \nabla^4 h + \eta(\mathbf{x}, t) \quad \text{Ec. 19}$$

Con la finalidad de implementar la simulación correspondiente a la Ec. 19 propuesta en la Referencia [5] notemos que en esta ecuación los coeficientes  $v_1$  y  $v_2$  permiten estudiar cómo la morfología resultante depende de cada uno de los procesos involucrados. Si se escribe la Ec. 19, discretizando el primer término,  $\nabla^2 h$ , de igual forma que como se hizo para el caso de Family-Vicsek y el segundo de ellos,  $\nabla^4 h$ , como se lo hizo en la Ec. 18, es posible escribir la Ec. 20 de manera que se obtenga un campo que determina en qué sitio se incorpora la partícula teniendo en cuenta la derivada segunda y la altura:

$$y_i = v_1 \cdot h_i - v_2 \cdot (h_{i+1} - 2h_i + h_{i-1}) \quad \text{Ec. 20}$$

En el caso en que ambos  $v_1$  y  $v_2$  son positivos, la partícula se dirigirá al sitio de menor altura y mayor derivada segunda. Note que en el caso en que  $v_2=0$  y  $v_1 \neq 0$  la Ec. 19 se reduce a la clase de universalidad de Edward-Wilkinson, y que en el caso en que  $v_1=0$  y  $v_2 \neq 0$  a la clase de Mullins-

Herring. En la Referencia [5] se consideraron  $v_1$  y  $v_2$  positivos. En dicho trabajo, se prepararon muestras mediante electrodeposición de Cu sobre Cu bajo las siguientes condiciones:

**Tabla 4. Variables operativas utilizadas experimentalmente en el trabajo realizado por L. Vázquez, R. C. Salvarezza y A. J. Arvia, en el año 1997, y denominado "Validity of the Linear Growth Equation for Interface Evolution for Copper Electrodeposition in the Presence of Organic Additives".**

Variables operativas						
I (mA)	$\Delta V$ (V)	T (°C)	Composición de la Solución			Tiempo (min)
			CuSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Tiurea	
20	1,8	24	0,9 M	0,5 M	0,3-0,4 mM	1-40

En la Referencia [5] se presenta el perfil de la superficie obtenida, mediante AFM, en función del tiempo y del tamaño de la muestra. En base a estos resultados, se realizaron curvas de rugosidad vs. L y rugosidad vs. tiempo. El análisis de las curvas de W vs L demuestra que el sistema presenta un *crossover* que indica que el sistema posee un escaleo distinto a nivel local que al observado en forma global. Con respecto a la evolución temporal del sistema, se observó que no se llega al estado estacionario sino que la rugosidad crece en todo momento y nunca se alcanza la saturación. En base a estos resultados, y teniendo en cuenta que el primer término de la Ec. 20 representa la adsorción/desorción y el segundo la difusión local de los átomos, se propuso, en dicho trabajo, considerar  $v_1 > 0$  y  $v_2 > 0$  para reproducir lo encontrado experimentalmente.

Para analizar este caso,  $v_1 > 0$  y  $v_2 > 0$ , se consideraron dos valores de  $v_2$ ,  $v_1=1$  y  $v_2=100$  y  $v_1=1$  y  $v_2=1000$ . Al igual que en los modelos analizados anteriormente, se evaluaron los coeficientes de scaling, el tiempo de saturación, la rugosidad de saturación y la morfología de la superficie. A continuación se muestran los resultados obtenidos para  $v_1=1$  y  $v_2=100$  y  $v_1=1$  y  $v_2=1000$  para muestras realizadas con un L de 32 a 256 (**Figura 39**).

Se aprecia que al variar el valor de  $v_2$  los valores de  $\beta$  no varían. Esto se debe a que el primer término de la Ec. 19 predomina fuertemente sobre el segundo y por lo tanto  $\beta$  no se ve afectado incluso al tomar el peso del segundo término 1000 veces el del primero. Si bien no se observa ningún cambio en los parámetros analizados al pasar de  $v_2=100$  a 1000, sí se lo observa cuando  $v_2$

toma el valor 0. Si se compara el caso de FV ( $v_2=0$ ) con cualquiera de los casos del presente análisis, se observará que los parámetros más afectados son el tiempo de saturación y la rugosidad final. Esto puede observarse en forma numérica en la **Tabla 5**. No se observó un crossover en la rugosidad vs. tiempo, sino que se obtuvo un único valor de  $\beta$ .

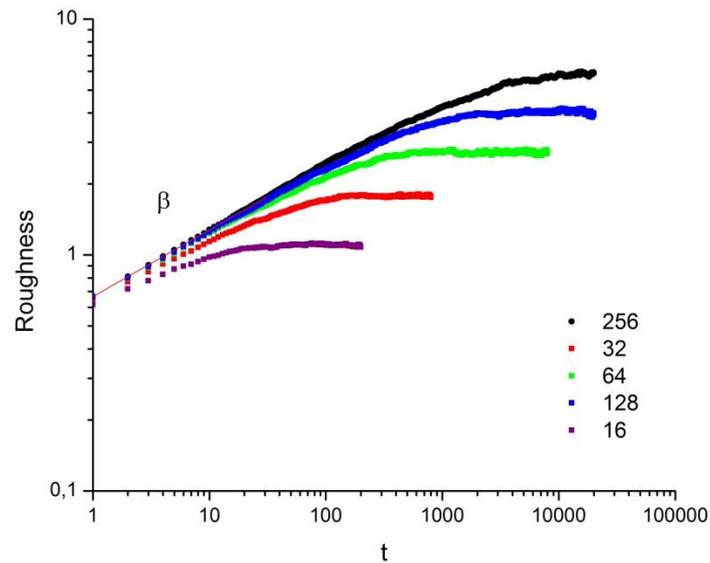


Figura 39. Rugosidad vs. tiempo en escala logarítmica.  $v_1=1$  y  $v_2=100$ . Modelo correspondiente a la Ec. 19.

Tabla 5. Valores de  $\beta$ , rugosidad de saturación ( $w_{sat}$ ) y tiempo de saturación ( $t_{sat}$ ) para los valores de L,  $v_1$  y  $v_2$  utilizados. Modelo correspondiente a la Ec. 19.

L	$v_1=1, v_2=0$	$v_1=1, v_2=100$	$v_1=1, v_2=1000$
	$\beta$		
32	0,239 $\pm$ 0,005	0,248 $\pm$ 0,002	0,240 $\pm$ 0,003
64	0,238 $\pm$ 0,002	0,257 $\pm$ 0,005	0,259 $\pm$ 0,003
128	0,239 $\pm$ 0,003	0,272 $\pm$ 0,001	0,271 $\pm$ 0,001
	$w_{sat}$		
32	1,2367 $\pm$ 0,008	1,779 $\pm$ 0,001	1,778 $\pm$ 0,001
64	1,759 $\pm$ 0,001	2,7015 $\pm$ 0,0006	2,7028 $\pm$ 0,006
128	2,4735 $\pm$ 0,0007	4,0449 $\pm$ 0,0005	4,0435 $\pm$ 0,0005
	$t_{sat}$		
32	17,27	70,51	73,60
64	70,89	203,05	199,30
128	263,20	550,3	555,7

Puesto que no se observó diferencia entre los parámetros analizados para los distintos valores de  $v_2$  (100 y 1000), se procedió a continuar el análisis considerando un valor 1000 para  $v_2$  y un L de 16 a 256. A continuación se muestran los valores de  $\alpha$ ,  $\alpha_{wl}$ , Z, y el solapamiento de las curvas. Se puede observar que el valor de  $\alpha$  y  $\alpha_{wl}$  coinciden. Esto da lugar a destacar que no se observó un crossover en el valor de  $\alpha_{wl}$ , lo que indica que este modelo no presenta un cambio en la rugosidad a escala local frente a la global. Por ende, sin la necesidad de analizar la morfología superficial, es posible adelantar que este modelo no reproduce los cúmulos observados experimentalmente.

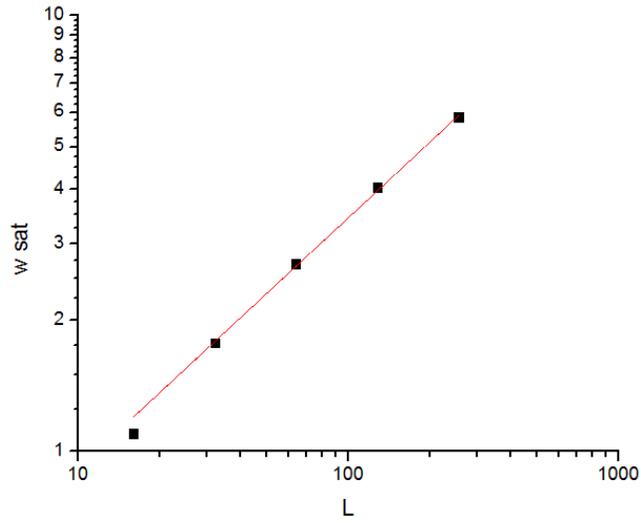


Figura 40. Wsat en función de L. Valores correspondientes a la Tabla 3.  $\alpha = 0,574 \pm 0,015$ . Modelo correspondiente a la Ec. 19.

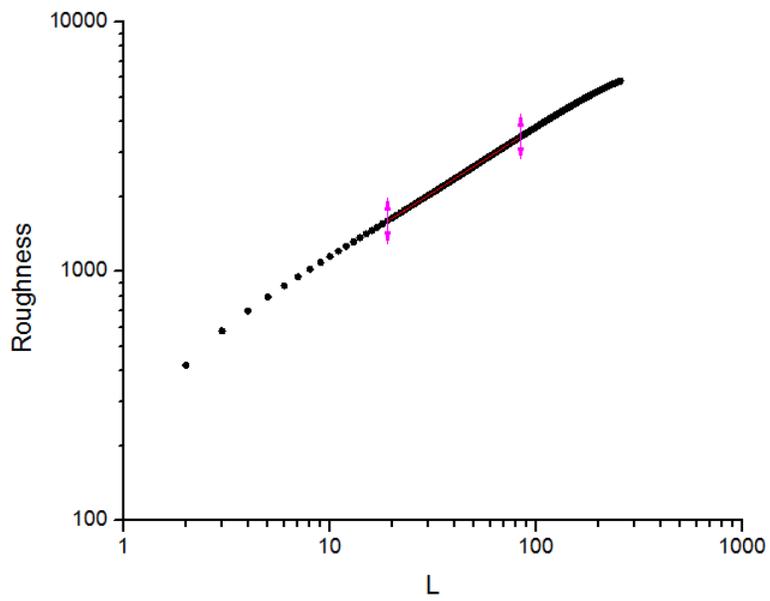


Figura 41. L= 128. W vs. L obtenido con la función.  $\alpha_{WI} = 0,5250 \pm 0,0003$ . Modelo correspondiente a la Ec. 19.

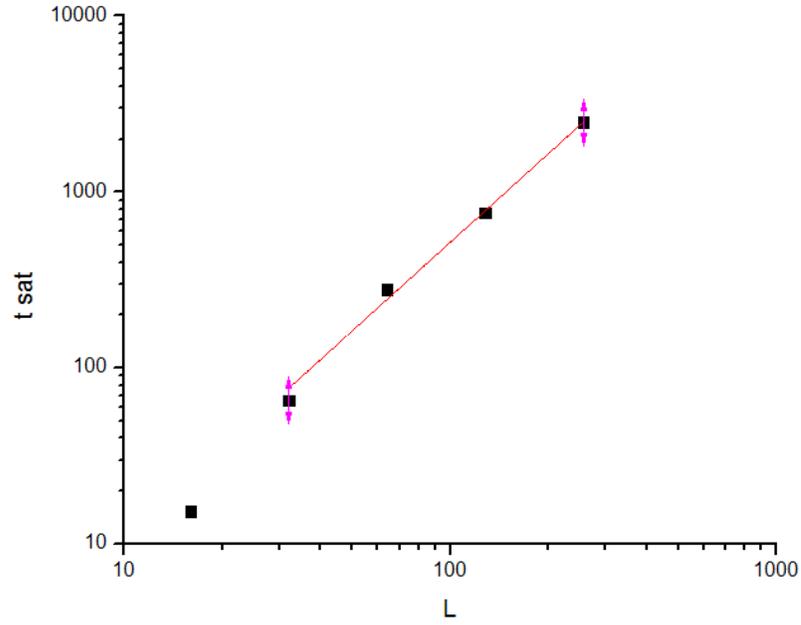


Figura 42. Gráfico de t sat vs. L. Cálculo de Z.  $Z = 1,67 \pm 0,05$ .\* El tiempo de saturación correspondiente a L=16 fue descartado ya que posee un gran error debido a la discretización. Modelo correspondiente a la Ec. 19.

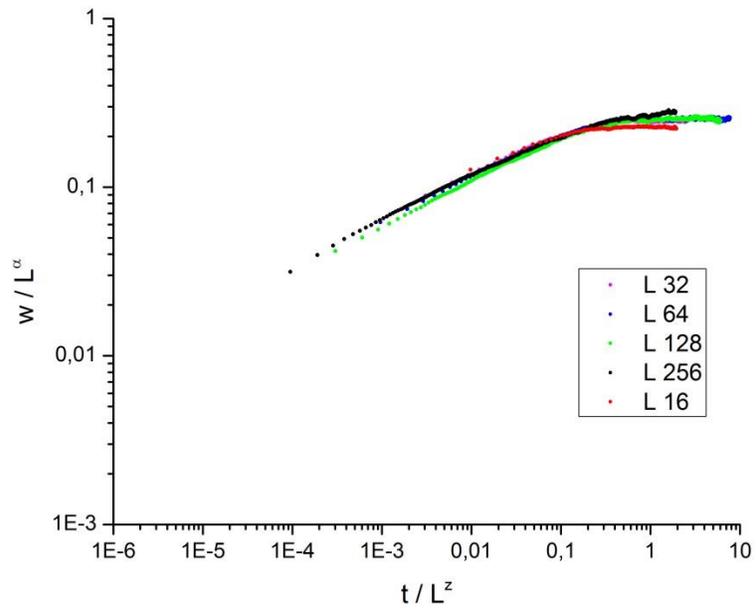


Figura 43. Reescalo de las curvas.  $\alpha=1,41$ ,  $Z=1,67$ . Modelo correspondiente a la Ec. 19.

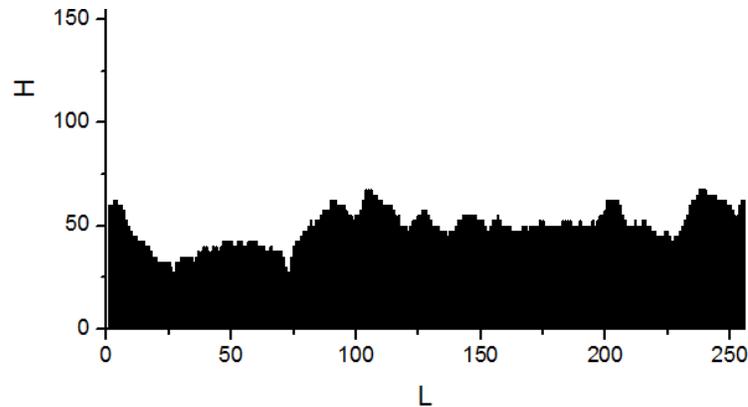


Figura 44. Morfología de la superficie obtenida con  $v_1=0$ ,  $v_2=1000$  para  $L=256$ . Modelo correspondiente a la Ec. 19.

Si bien la morfología de la superficie se vio modificada por el efecto de considerar el suavizado generado por el segundo término de la Ec. 19 (**Figura 44**), no se logró reproducir lo observado experimentalmente. Esto se debe a que el modelo propuesto en la Referencia [5] hace supuestos que no reproducen los mecanismos relevantes.

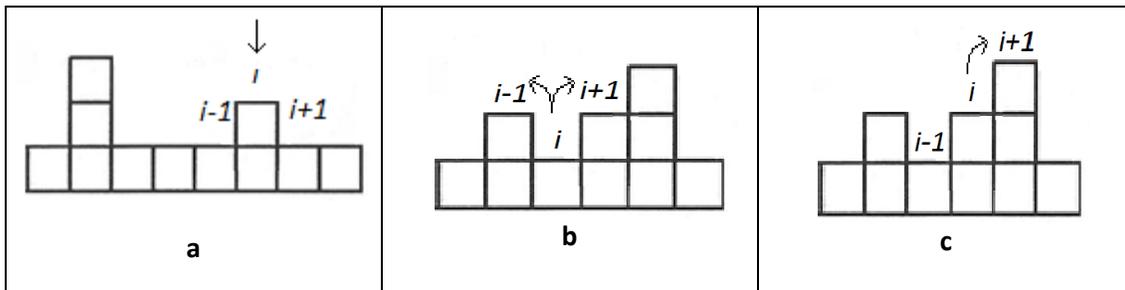
- ✚ Se considera el término  $\nabla^2 h$  con signo positivo, lo que representaría la adsorción/desorción de los átomos. Sin embargo, bajo las condiciones a las que se lleva a cabo la electrodeposición, los propios autores admiten que este proceso no tiene lugar.
- ✚ Segundo, experimentalmente se observa un crossover en  $\alpha$ , al graficar  $W$  vs  $L$ , que dicho modelo no reproduce.

Concluimos que el modelo propuesto en la Referencia [5] no representa adecuadamente la física del fenómeno estudiado. Se decidió analizar en mayor detalle las condiciones experimentales para reconocer las variables de relevancia. Es así, que se planteó un nuevo modelo que fuera capaz de reproducir lo observado teniendo en cuenta los principios físicos presentes.

Una consideración importante por tener en cuenta es el hecho de que las partículas depositadas se ven afectadas por campos eléctricos locales cerca de la superficie. Esto nos lleva a pensar que las partículas al depositarse tienen tendencia a hacerlo preferencialmente en las protuberancias de la superficie, en donde la intensidad de campo es mayor.

### 5.1.4.2 Modelo de crecimiento lineal inestable

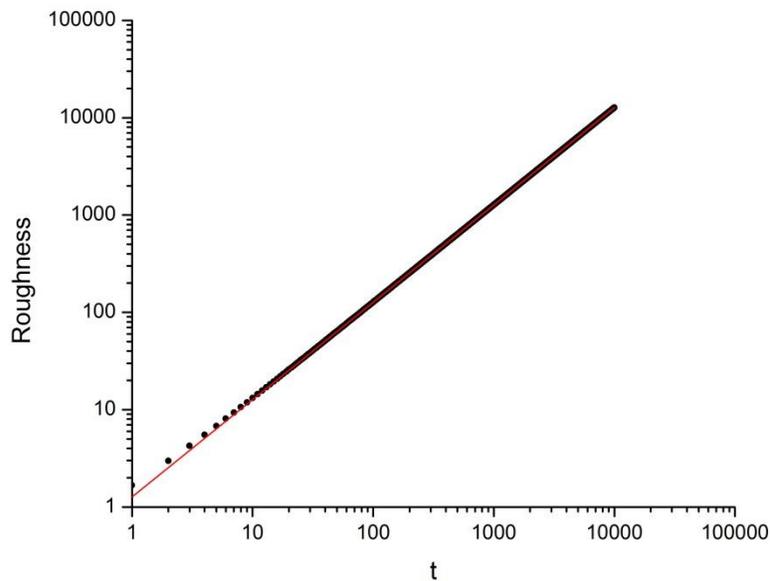
La razón que proponemos para tal comportamiento radica en que difundir localmente hacia un sitio de mayor altura representa de manera correcta la deposición en sitios en los que convergen más líneas de campo eléctrico, favoreciendo así, una mayor deposición sobre las puntas. Esto se debe a que la presencia del campo local que se genera con mayor intensidad sobre las puntas hace que las partículas tiendan a pegarse con mayor facilidad sobre los picos que sobre los valles. A continuación se analiza un modelo al que denominaremos Anti Family-Vicsek (AFV) en el que las partículas una vez depositadas al azar difunden con el gradiente de alturas hacia el sitio más alto de su entorno; justamente lo opuesto al modelo de FV. Entendemos que bajo estas condiciones, el sistema evolucionará en el sentido de formar puntas y que estas puntas conforme crezcan lo harán cada vez más, dando lugar a un comportamiento inestable en el sentido de que la rugosidad crecerá indefinidamente y en principio, más violentamente que un RD debido al *feedback* positivo del mecanismo de captura de las puntas. En la **Figura 45** se presenta un esquema del proceso propuesto, marcando la dirección en la que se dirigirán las partículas una vez que son depositadas en el sitio  $i$ .



**Figura 45.** Dirección en la que se dirigen las partículas depositadas en el sitio  $i$ . En el caso a, la partícula no difunde ya que iría al sitio más bajo. Modelo AFV.

A continuación se muestran los resultados obtenidos para  $L=512$  (**Figura 46**). Se puede apreciar que el valor del coeficiente  $\beta$  es 1, mayor que el correspondiente a una deposición al azar ( $\beta=1/2$ ). Es esperable que el valor de  $\beta$  se vea afectado y que supere al registrado para el caso de la deposición al azar ya que se ve favorecido el crecimiento de los picos. Esto ocurre porque los sitios que crecen, colectan un mayor número de partículas, tal como si en ellos hubiera una mayor

probabilidad de deposición. Tal como lo habíamos adelantado, debido a esto, la interfaz crece más rápido que en el caso de deposición al azar, lo que se ve reflejado en el exponente de crecimiento. Se distingue claramente que la rugosidad en la superficie generada por el modelo AFV es mayor que la observada con deposición al azar (RD). Además, se debe notar que bajo las condiciones impuestas en este modelo, el sistema no satura por lo que nunca llega a estado estacionario, comportamiento que era de esperar.



**Figura 46. Rugosidad vs. tiempo en escala logarítmica.  $L=512$ , 300 repeticiones.  $B=1$ . Rugosidad de saturación= $\infty$ . Tiempo de saturación= $\infty$ . Modelo AFV.**

#### 5.1.4.3 Modelo de crecimiento lineal propuesto para reproducir la morfología obtenida por electrodeposición de Cu-Cu

En el modelo que proponemos, los términos presentes de la ecuación de evolución temporal fueron considerados luego de analizar en detalle los fenómenos físicos involucrados en el experimento. Como se mencionó anteriormente, debemos considerar que la deposición se ve fuertemente afectada por la presencia del campo eléctrico localizado, que posee mayor intensidad

en las puntas de la superficie. El campo eléctrico hará que la deposición se vea favorecida en las protuberancias que se generen, y por ende, un mecanismo que favorezca este proceso debería ser tenido en cuenta. Esta consideración se incorpora con un  $v_1 < 0$ , puesto que de esta manera se lleva a las partículas al sitio de mayor campo eléctrico, tal y como se analizó en el modelo AFV. Por otro lado, debe considerarse que el hecho de maximizar el número de vecinos hace que la partícula difunda, y esa difusión es equivalente a la derivada cuarta que está presente en la Ec. 19. Esta otra condición, fue tomada con un valor de  $v_2$  mayor que 0, de modo que en el sitio se considere la mayor derivada segunda. En resumen, en este modelo se consideró negativo el valor de  $v_1$  y positivo el valor de  $v_2$  ( $v_1 < 0$  y  $v_2 > 0$ ).

Para analizar este caso,  $v_1 < 0$  y  $v_2 > 0$ , adoptamos  $v_1 = -1$  y  $v_2 = 1000$ , y se analizó el valor del coeficiente  $\alpha_{wl}$ . Cabe destacar que el valor de  $v_2$  surgió luego de una serie de pruebas que determinaron que éste debía tener un valor mucho mayor que  $v_1$  para lograr predominar sobre el anti mecanismo. Por otro lado, y para no perder de vista lo observado experimentalmente, se analizó visualmente la morfología de la superficie obtenida en cada uno de los tiempos evaluados.

Uno de los logros obtenidos con el modelo propuesto es que se reprodujeron los cúmulos observados experimentalmente, que no se han podido obtener utilizando el modelo propuesto en la Referencia [5]. Dado que en nuestro modelo el mecanismo de feedback negativo hace que las puntas crezcan, conforme el sistema evoluciona temporalmente el tamaño de los cúmulos aumenta y su cantidad disminuye.

En la Tabla 6 se observan los valores de  $\alpha_{wl}$  para los tamaños de muestras 256, 512 y 1024, respectivamente. Es claro que existe una tendencia que indica que a mayores tiempos el L de crossover aumenta. Esto se debe a que al aumentar el tiempo, la cantidad de cúmulos disminuye ya que al aumentar su tamaño tienden a sobrevivir aquellos que crecen con mayor rapidez. Es de esperar, que en un tiempo mayor, que depende del tamaño de la muestra, el crossover en  $\alpha$  desaparezca. Esto ocurre debido a que llega un momento en el que sólo existe un cúmulo y por ende no se observa un mecanismo a escala local que difiera del global.

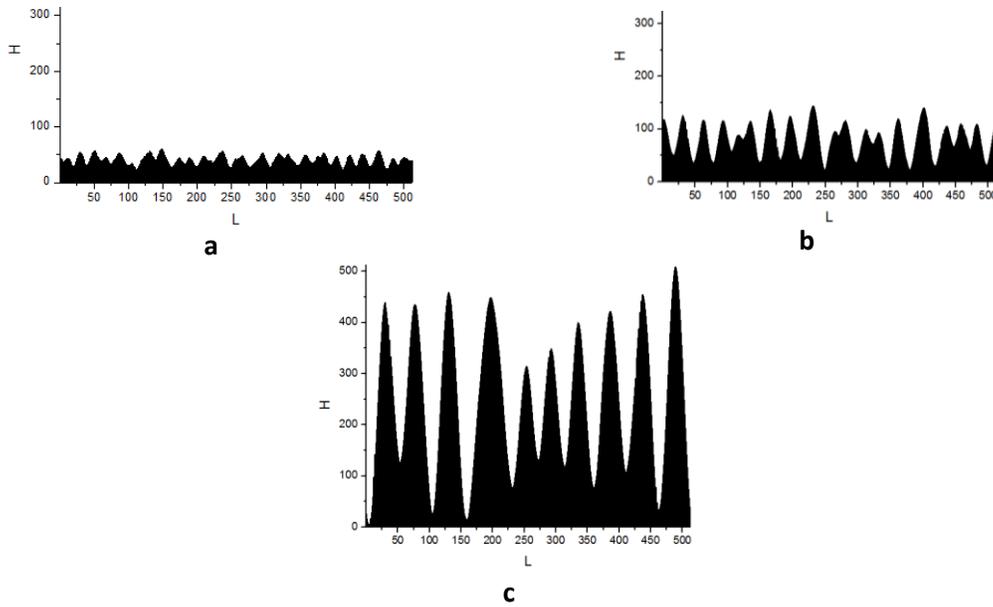


Figura 47. Morfología de la superficie suavizada con  $v_1=-1, v_2=1000$  para  $L=512$ . a- Tiempo igual a 200; b- Tiempo igual a 2000; c- Tiempo igual a 20000.

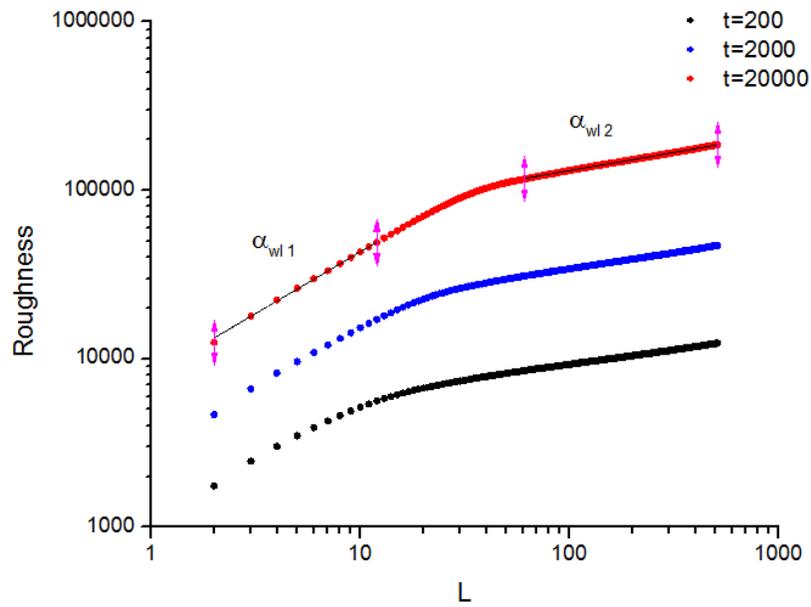


Figura 48. Roughness vs. L. Cálculo de  $\alpha_{wl}$ .  $v_1=-1, v_2=1000$  para  $L=512$ .

Tabla 6. Coeficientes  $\alpha_{wl}$  para L=256, 512 y 1024. Referencia Figura 48. L de crossover.

$t_{\text{ensayo}}$	$\alpha_{wl 1}$	$\alpha_{wl 2}$	$L_{\text{crossover}}$	Tamaño medio de los cúmulos
<b>L=256</b>				
100	$0,75 \pm 0,05$	$0,1982 \pm 0,004$	8,36	13
1000	$0,660 \pm 0,006$	$0,2226 \pm 0,003$	17,82	22,5
10000	$0,7104 \pm 0,008$	$0,2445 \pm 0,0001$	28,41	35
<b>L=512</b>				
200	$0,77 \pm 0,04$	$0,1756 \pm 0,002$	10,10	13
2000	$0,688 \pm 0,009$	$0,1947 \pm 0,0002$	20,07	30
20000	$0,716 \pm 0,001$	$0,2158 \pm 0,0001$	34,20	50,5
<b>L=1024</b>				
400	$0,75 \pm 0,03$	$0,1584 \pm 0,001$	12,54	20
4000	$0,693 \pm 0,006$	$0,1727 \pm 0,0001$	24,06	31,5
40000	$0,729 \pm 0,001$	$0,1931 \pm 0,0001$	40,55	57

Además del análisis cualitativo, se logró establecer una correlación cuantitativa entre el tamaño de los cúmulos y el tiempo de crossover en  $\alpha_{wl}$ . Para esto, se confeccionó un gráfico de L de crossover vs. tamaño medio de cúmulo. Se encontró que la relación entre ambas variables analizadas es lineal y que el valor de la pendiente varía entre 0,75 y 0,90. Esta relación muestra que conforme el tiempo aumenta, el tamaño de los cúmulos también lo hace y que a su vez, el L de crossover incrementa proporcionalmente con una relación cercana a 1. Esto indica que es claro que a tiempos altos, cuando sólo haya un cúmulo, no se observará el L de crossover puesto que este valor de L será mayor o igual al tamaño de la muestra. El hecho de que el crossover posea una relación lineal con pendiente 1 con el tamaño de los cúmulos, muestra que el punto de crossover es un muy buen indicador del tamaño de los cúmulos. Más específicamente, significa que al analizar la rugosidad a una escala menor que el tamaño del cúmulo, se está observando la rugosidad dentro de ellos.

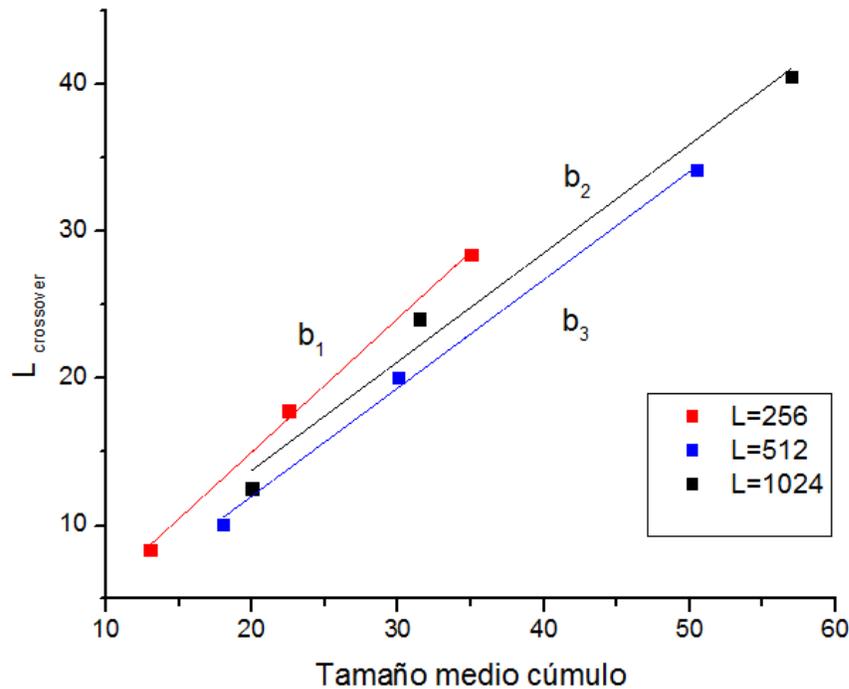


Figura 49. L crossover vs. Tamaño medio de cúmulo. Modelo propuesto para simular el proceso de electrodeposición. Valores correspondientes a la Tabla 6.  $b_1=0,90$ ,  $b_2=0,75$ ,  $b_3=0,75$ .

Por último, se calcularon los valores de  $\beta$  para cada uno de los tamaños de muestras analizadas considerando aquellas en las que se depositaron partículas por un mayor periodo de tiempo (**Figura 50**). Se observó que al inicio el coeficiente  $\beta$  tomó un valor menor que  $1/2$  ( $0,425 \pm 0,014$ ) para luego, a mayores tiempos, tomar un valor de  $0,62 \pm 0,01$  (**Tabla 7**). Cabe destacar que el hecho de que este coeficiente tome valores mayores a  $1/2$  es esperable ya que el sistema está siendo afectado por un antimecanismo que a su vez, es el responsable de que no exista una saturación en el sistema. Debido a esto, no fue posible calcular el valor del coeficiente  $\alpha$  utilizando las rugosidades de saturación, así como tampoco el valor de  $z$ . Es importante aclarar que se cree que la existencia de dos valores de  $\beta$  se debe a que inicialmente el sistema es gobernado por un mecanismo al azar, en el que no predomina aún el antimecanismo. Una vez que el antimecanismo comienza a gobernar la deposición, la inestabilidad de las puntas aumenta ya que éstas capturan un mayor número de partículas y la pendiente es mayor que la observada inicialmente.

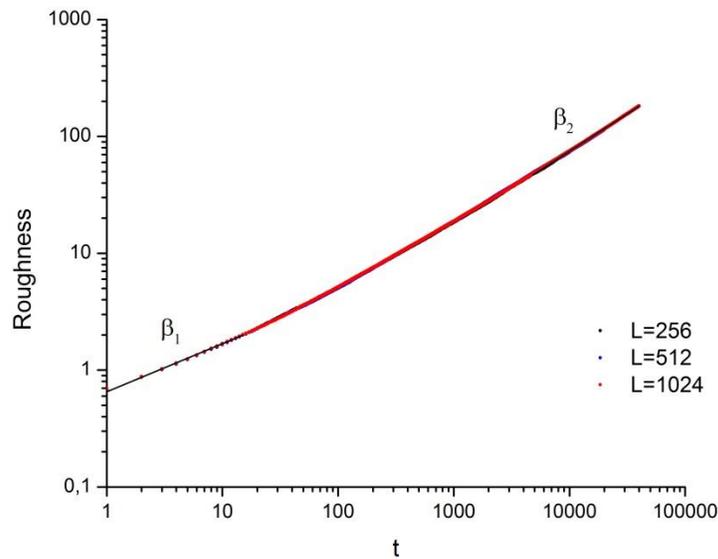


Figura 50. Rugosidad vs. tiempo en escala logarítmica. a- L=256, 50 repeticiones. b- L=512, 50 repeticiones. c- L=1024, 50 repeticiones.

Tabla 7. Valores de  $\beta$  para los diferentes tamaños de muestras.

L	$\beta_1$	$\beta_2$
256	$0,410 \pm 0,005$	$0,6060 \pm 0,0001$
512	$0,416 \pm 0,005$	$0,6092 \pm 0,0001$
1024	$0,461 \pm 0,006$	$0,6388 \pm 0,0001$

Los resultados obtenidos mediante nuestro modelo reproducen la formación de cúmulos observados experimentalmente representando una mejora por sobre el mecanismo propuesto en Referencia [5]. Por otra parte también los exponentes críticos de scaling dinámico, y más específicamente el correspondiente a la rugosidad local, muestran el crossover característico que reportan los autores en la Referencia [5]. Lo que confirma la validez de los mecanismos propuestos es la aparición de cúmulos que crecen a medida que el tiempo aumenta lo que se ve reflejado en el exponente crítico,  $\alpha_{wl}$ , que presenta un crossover. Este crossover en el  $\alpha$  muestra que lo observado a escala local difiere de lo que se observa a escala global, lo que es indicio de scaling anómalo. Además, el hecho de que los cúmulos continúen creciendo desmedidamente y que el

sistema no logre saturar, muestra que estamos en presencia de un sistema que no llega a estado estacionario, tal como lo observado en forma experimental. En este punto, hay que recordar que, experimentalmente, la inestabilidad del sistema es reducida con el uso de Tiurea, que se encarga de retardar el crecimiento desmedido de las puntas. Por último, el coeficiente  $\beta$  tomó el valor de  $0,425 \pm 0,014$ , a bajos tiempos, y  $0,62 \pm 0,01$  a mayores tiempos, valor que indica que el antimecanismo predomina en el proceso.

Destacamos que el modelo va a en la dirección de reproducir lo observado experimentalmente, especial en cuanto a la formación de cúmulos. Es decir, el campo eléctrico producido localmente sobre la punta de los cúmulos juega un rol muy importante en la morfología observada y hace que el sistema no logre llegar a un estado estacionario. Sin embargo, el campo no actúa de manera aislada, sino que el hecho de maximizar el número de vecinos mediante difusión influye sobre la superficie final al no permitir que se generen grandes saltos entre dos sitios sucesivos.

## 6. Conclusión

---

Se obtuvieron muestras mediante la electrodeposición de Cu sobre Cu, en presencia de Tiourea, ácido sulfúrico y sulfato de cobre. Estas muestras fueron observadas bajo microscopio electrónico de barrido para analizar la morfología producidas bajo las condiciones de operación propuestas. Luego, y con el fin de comprender los mecanismos físicos relevantes responsables de la morfología encontrada, se realizó un modelado numérico en computadora con el objetivo de reproducir correctamente lo encontrado de manera experimental. Para esto, se estudiaron modelos atomísticos que responden a las clases de universalidad de Mullins-Herring y Edwards-Willkinson, y se implementaron ecuaciones para caracterizar los parámetros característicos de cada modelo.

Se enfocó el análisis sobre un trabajo realizado anteriormente por un grupo de investigadores, *L. Vázquez, R. C. Salvarezza y A. J. Arvia (modelo VSA)*. La propuesta de este grupo fue que el proceso de electrodeposición de cobre sobre cobre podía ser analizado como un crecimiento lineal, combinando las clases de universalidad de Mullins-Herring y Edwards-Willkinson. Al reproducir el modelo de VSA, se encontró que la morfología resultante no concuerda con lo observado experimentalmente. Esto se debe a que en el modelo propuesto, se consideró el término  $\nabla^2 h$  con signo positivo, lo que representaría la adsorción/desorción de los átomos. Sin embargo, bajo las condiciones a las que se lleva a cabo la electrodeposición, los propios autores admiten que este proceso no tiene lugar. Además, experimentalmente se observó un crossover en  $\alpha$ , al graficar  $W$  vs  $L$ , que dicho modelo no reproduce de la manera observada experimentalmente. Luego, se concluyó que el modelo de VSA no representa adecuadamente la física del fenómeno estudiado y se decidió analizar en mayor detalle las condiciones experimentales para reconocer las variables de relevancia. Es así, que se planteó un nuevo modelo en el que se tuvieron en cuenta los principios físicos presentes. Una consideración importante que fue tomada en cuenta fue el hecho de que las partículas depositadas se ven afectadas por campos eléctricos locales cerca de la superficie, lo que nos llevó a pensar que las partículas al depositarse tienen tendencia a hacerlo preferencialmente en las protuberancias de la superficie, en donde existe una mayor densidad de líneas de campo. Por último, y para reproducir las morfologías encontradas, se propuso un modelo de crecimiento lineal siguiendo el modelo de VSA, pero al cual

se le modificó el signo de  $v_1$  ( $v_1 < 0$ ). Se consideró, además, el hecho de maximizar el número de primeros vecinos, es decir, la difusión se consideró controlada por la derivada cuarta.

Cabe destacar, que con las condiciones impuestas en el modelo de crecimiento, se obtuvieron los cúmulos observados experimentalmente, que no se pueden obtener utilizando el modelo propuesto por VSA. Por otro lado, dado que en nuestro modelo el mecanismo de feedback negativo hace que las puntas crezcan, se encontró que conforme el sistema evoluciona temporalmente el tamaño de los cúmulos aumenta, su cantidad disminuye y el sistema no llega al estado estacionario, tal como se observó experimentalmente. Se detectó la presencia de un crossover en el valor de  $\alpha_{wl}$  y éste se desplaza a mayores valores de  $L$  conforme el tiempo aumenta, tal como se encontró experimentalmente. Además de un análisis cualitativo, se logró establecer una correlación cuantitativa entre el tamaño de los cúmulos y el tiempo de crossover en  $\alpha_{wl}$ . Se encontró que la relación entre ambas variables analizadas es lineal y que el valor de la pendiente varía entre 0,75 y 0,90. Esta relación muestra que conforme el tiempo aumenta, el tamaño de los cúmulos también lo hace y que a su vez, el  $L$  de crossover crece proporcionalmente con una relación cercana a 1. Esto indica que es claro que a tiempos altos, cuando sólo haya un cúmulo, no se observará el  $L$  de crossover puesto que este valor de  $L$  será mayor o igual al tamaño de la muestra. El hecho de que el crossover posea una relación lineal con pendiente 1 con el tamaño de los cúmulos, significa que al analizar la rugosidad a una escala menor que el tamaño del cúmulo, se está observando la rugosidad dentro de ellos. Pero al evaluar la rugosidad a mayor tamaño que el de los cúmulos, se está considerando la dimensión de éstos, y es por eso que la relación es la mencionada anteriormente. Por último, se registró la presencia de dos valores de  $\beta$ , lo que se adjudica a que inicialmente el sistema es gobernado por un mecanismo al azar, en el que no predomina aún el antimecanismo. Una vez que el antimecanismo comienza a gobernar la deposición, la inestabilidad de las puntas aumenta ya que éstas comienzan a capturar un mayor número de partículas y la pendiente resulta mayor que la observada inicialmente.

Destacamos que el modelo va a en la dirección de reproducir lo observado experimentalmente, especial en cuanto a la formación de cúmulos. Es decir, el campo eléctrico aplicado se modifica localmente en la superficie entorno a los cúmulos dando lugar a que éstos capturen más materia que en la región del intercúmulo lo que hace que el sistema se inestabilice y no logre llegar a un estado estacionario. Sin embargo, éste no actúa de manera aislada, sino que el

hecho de maximizar la derivada segunda hace que no se generen grandes escalones entre sitios sucesivos, puesto que suaviza la superficie. De todas maneras, se cree que para futuros trabajos, y para aproximar de forma más precisa las morfologías encontradas, se podrían agregar otros términos de mayor orden y no lineales, que representen la dinámica en forma más precisa.

Como comentario final, cabe destacar que en el modelo final no se incorporó ninguna condición que tenga en cuenta la presencia de la Tiurea como agente retardante de la inestabilidad. Así mismo, sólo se consideró el problema en una dimensión y con interacciones a primeros vecinos. Fue considerado de esta manera por simplicidad, pero de todas formas, y más allá de que el experimento sea bidimensional, se cree que al encontrar la física que gobierna el sistema en una dimensión, en 2D se debería ir también en la dirección correcta. Esto debería ser así ya que se está analizando la física independientemente de la dimensión en cuestión más allá de que se activen caminos que no están disponibles en una dimensión. Por último, la morfología encontrada en el crecimiento unidimensional, presenta protuberancias como se observa experimentalmente.

## 7. Referencias

---

1. A. -L. Barabási and H. E. Stanley, *"Fractal Concepts in Surface Growth"*, University Press, Cambridge, 1995.
2. Milan Paunovic and Mordechay Schlesinger, *"Fundamentals of Electrochemical Deposition"*, Wiley, USA, 2006.
3. F. Family and T. Vicsek, J. Phys. A 18, L75 (1985).
4. D. E. Wolf and J. Villain, Europhys. Lett. 13, 389 (1990).
5. Physical Review Letters 79, 709 (1997).