

平行板阴极金属电沉积过程枝晶二维生长的计算机模拟

张皓东¹, 谢刚², 李荣兴², 陈书荣²

(1. 昆明理工大学 环境科学与工程学院, 云南 昆明 650093; 2. 昆明理工大学 材料与冶金工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要: 将分形几何与电化学相结合, 通过 DLA 模型, 使用计算机对金属在以平行板电极作为阴极进行电沉积时生成沉积产物的枝晶生长形貌进行了模拟。对电沉积不同阶段的模拟结果表明: 分形维数最初有一个快速增长区域, 随着沉积粒子数的增多, 趋向平稳; 对不同的电沉积速度时的模拟结果表明: 离子移动速度, 对模拟结果的表观形貌影响不大, 粒子移动速度的加快, 分形维数呈微小上升的趋势。同时从分形维数的角度对这些图形之间存在的差异进行了说明。

关键词: 平行板阴极; 电沉积; 枝晶; 计算机模拟; 分形维数

中图分类号:TF111.52.1 文献标识码:A 文章编号:1007 - 855X(2005)03 - 0031 - 04

Computer Simulation of Two-Dimensional Dendritic Crystal Growth in Metal Electrodepositing with Parallel Plate as Cathode

ZHANG Hao-dong¹, XIE Gang², LI Rong-xing², CHEN Shu-rong²

(1. Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
2. Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: With the use of DLA model, a simulation of the dendritic crystal growth in the process of electrodeposition, which uses parallel plate electrode as cathode, is made through combining fractal geometry and electrochemistry. The simulation of different stages shows that fractal dimension grows rapidly at first and then stably with the increase of deposit particles. The simulation of speed indicates that fractal dimension enhances when migration of particles speeds up. The differences of these charts are also illuminated from fractal dimension.

Key words: parallel plate cathode; electrodeposition; dendritic crystal; computer simulation; fractal dimension

0 引言

枝晶生长是电沉积过程中存在的一个较为重要的问题, 在以电解法生产金属时, 往往会因为枝晶的生长而影响生产的正常进行。对枝晶生长的过程和形貌进行研究, 深入了解枝晶生长现象, 对错综复杂的工业生产过程的顺利进行以及得到优质的产品有很大的帮助。在电沉积生产过程中, 产生的枝状晶形貌上呈现出极不规则、极其复杂的几何特征, 这一非线性的生长问题用传统的欧氏几何来处理是十分困难的, 所以在近半个世纪以来一直困扰着科技工作者, 并引起了他们的广泛兴趣。分形本来是数学上理论, 适于处理在长度比率或分辨率变化时具有不变性的几何对象, 在电化学中, 主要是把分形作为研究金属电沉积的方法, 形成凝聚体电化学生长的实验内容, 为经典电极理论注入新的活力^[1]。借助分形几何的知识可以对枝晶的形貌与特征进行描述, 使用分形维数还可以对枝晶进行定量地描述和表征, 据此可以建立与枝晶生长密切相关的数学模型^[2]。在文[3]中, 我们对点电极下枝晶二维生长进行了研究和分析, 但在金属电沉积的工业生产中使用的大多是平行板电极, 因此研究平行板阴极上金属电沉积枝晶生长才能真正反映实际生长情况, 因而具有较好的理论价值和生产应用价值^[4~8]。

收稿日期:2004 - 06 - 15. 基金项目:国家自然科学基金资助项目(项目编号:50074019)。

第一作者简介:张皓东(1971 ~),男,在读博士,讲师。主要研究方向:化工冶金、冶金环保。

E-mail: zhanghd@public.km.yn.cn

1 DLA 生长模型

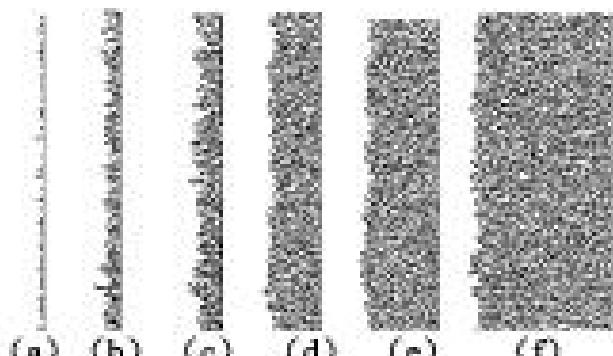
DLA 模型(Diffusion - Limited Aggregation)是分形理论中最为重要的生长模型,1981 年 Witten 和 Sander 在试图解释观察到的烟气微粒的分形聚集时,建立了 DLA 模型^[9]. DLA 模型的主要性质和特点是^[10~12]:这类分形结构在形成过程中都遵从可动边界的拉普拉斯方程,生长过程是一个远离平衡的动力学过程,但是生成团簇的结构却非常稳定,且具有确定的分形维数.

2 电沉积过程枝晶生长模拟

在 DLA 模型中,粒子在运动区域内的运动是各向同性的,且粒子间的粘附不可逆.而金属电沉积过程是一个相当复杂的过程.金属离子要先在电极上成为“吸附原子”,然后还必须经历电结晶过程才能形成金属沉积层.此外,由于电结晶过程形成新的凝聚相,故还涉及不同于其他电化学过程的一些特殊情況^[13~15].因此,虽然在以离子扩散为限制环节的电沉积过程中,电极上发生的离子还原反应所需时间与扩散耗时相比可忽略不计,离子的沉积过程基本符合 DLA 模型的假定.但在实际的电沉积过程中,由于各种复杂因素的存在,金属离子在阴极的沉积过程难以用 DLA 模型正确表述^[16].此外,金属离子在电解质溶液中的移动,除了受到分子热运动力的作用而不规则地进行布朗运动以外,还要受到电场力作用而向阴极移动;当金属离子到达阴极时,与阴极间发生电子传递而被还原成金属元素的几率也是不定的.为了能恰当表述电沉积过程金属离子在阴极的还原情况,针对金属的电沉积过程对 DLA 模型进行了一些改动,改进的 DLA 模型考虑了金属离子在电场力作用下的移动以及在阴极发生还原反应几率的不同这两方面.在模拟中,离子运行的主方向是朝着阴极板,同时受离子热运动等的影响向其他方向作随机运动.考虑到阴极表面附近双电层等因素的影响,令粒子在距离阴极板生长点或生长团簇某一距离范围以外时,移动速度设定为 v_1 ,而在距离阴极生长团簇最外端某一距离范围时,移动速度为 v_2 ,且 v_1 大于 v_2 .离子接触到阴极板或团簇时,以一定的几率附着其上,或是脱离团簇继续随机行走;当其再次接触到团簇时重新判定是否成为生成团簇的一部分,直到最终附着于团簇而成为其中的一部分.接着从阳极板生成另外一个离子,重复上一步骤,从而实现电沉积过程的模拟^[17,18].

3 电沉积不同阶段的计算机模拟

在使用平行板电极进行电沉积模拟时,沉积物的生长方向是由生长线垂直指向粒子生成线,所得到的沉积产物组织形貌图的内部仍留下了敞开的结构,也就是说模拟结果表现出了明显的屏蔽效应.随着沉积过程的继续,沉积层的外界面逐渐向左移动,总体上呈现水平推进,但是随着沉积时间的加长,沉积表层的凸起和凹进渐缓.图 1 所示为使用平行板电极情况下,模拟电沉积过程中不同沉积阶段所得到的粒子团簇的组织形貌图.



图(a)、(b)、(c)、(d)、(e)和(f)依次为100、500、1 000、3 000、6 000和10 000个沉积粒子时的粒子簇的情况

图1 模拟过程不同阶段时的组织形貌
Fig.1 The shape in different stages of the simulated fractal growth

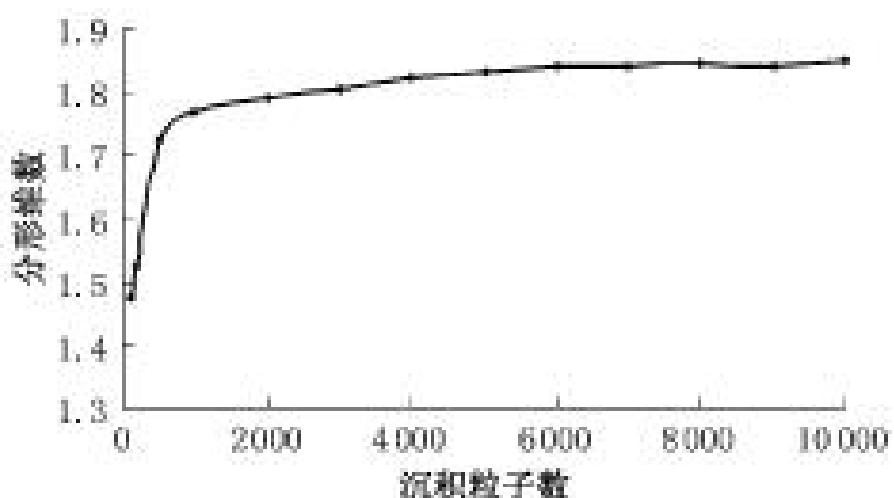


图2 沉积粒子数与图形分维数关系曲线
Fig.2 The relation curve about the number of particle vs. fractal dimension

为了定量对平行板电极上生长的粒子团簇的形貌进行表征,对这些团簇进行分形维数的计算.计算模拟使用平行板电极进行电沉积时沉积产物分形维数的公式:

$$D = d \frac{\log N}{\log (lh)} \quad (1)$$

根据(1)式计算得到的沉积组织分形维数的计算结果如表1所示.在计算中,使用的模拟结果的沉积层长度均取恒定值207.

由表1和图2可以看出,模拟结果的分形维数在最初阶段存在有一个快速增长区域,在此之后,分形维数总体上处于平衡状态,但随着沉积粒子数的增多,仍然存在微小增大的趋势.

4 不同电沉积速度时的计算机模拟

在电沉积过程中,电解质溶液中电解质的浓度和使用的外加电压的变动等,造成了金属离子在阴极上的沉积速度的变动,这些均会对获得电沉积金属的组态、形貌以及性质都有一定的影响.图3~图5所示分别为500、2 000和6 000个粒子在不同粒子移动速度时形成的沉积层的模拟图形.

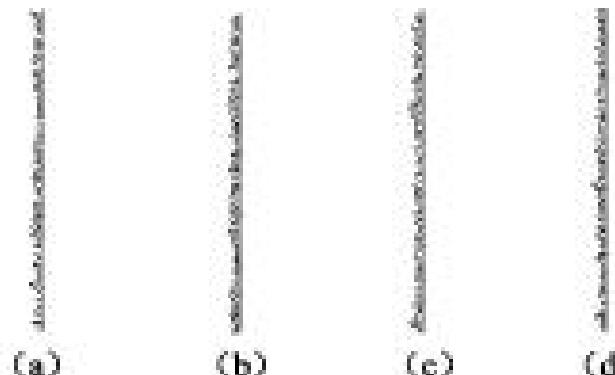


图3 不同粒子移动速度下的沉积产物模拟图(500个粒子)

Fig.3 The analog result at different particle migration rates (500 particles)

表1 模拟电沉积不同过程所得团簇的分形维数

Tab.1 The fractal dimension about the aggregation in different stages of the simulated fractal growth

图形标号(与图1相对应)	计算得到的分形维数
(a)	1.474
(b)	1.725
(c)	1.767
(d)	1.804
(e)	1.841
(f)	1.851

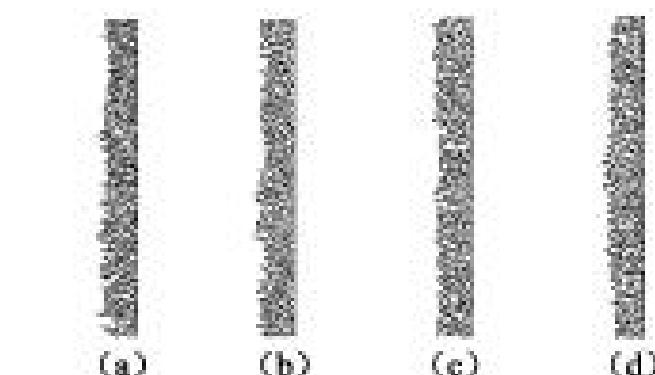


图4 不同粒子移动速度下的沉积产物模拟图(2000个粒子)

Fig.4 The analog result at different particle migration rates (2000 particles)

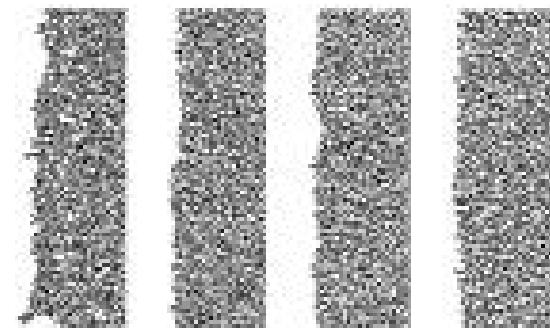


图5 不同粒子移动速度下的沉积产物模拟图(6 000个粒子)

Fig.5 The analog result at different particle migration rates (6000 particles)

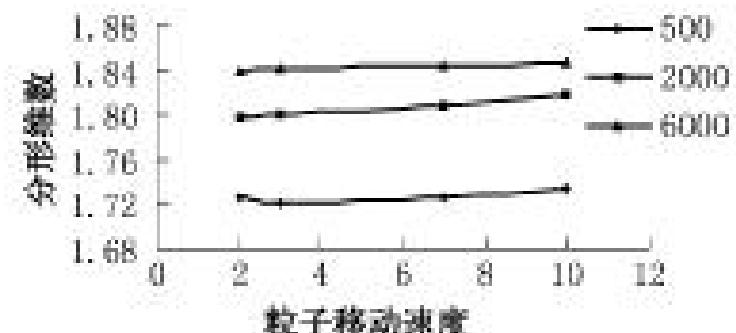


图6 粒子移动速度对沉积产物分形维数关系曲线

Fig.6 The relation curve about particle migration rate vs. fractal dimension of electrodeposition

从图中可以看出,在不同粒子移动步长的情况下,模拟结果的表观形貌基本差别不大,在沉积粒子较少时,沉积层的厚度也没有明显差别,随着沉积粒子的增多,沉积层的厚度表现出一定的不同,这就表现出其内部结构存在着的差异.表2列出了不同情况下模拟得到的各个图形的分形维数.

图6给出的是在不同粒子移动速度与模拟得到的团簇形貌的分形维数的关系曲线.由表中数据和图中所示的曲线可以看出,随着粒子移动速度的加快,沉积产物的分形维数呈现微小的上升趋势,产生这一结果的原因是在粒子移动速度较快的时候,减弱了团簇外层生长粒子对内层生长点所产生的屏蔽作用,加

大了移动粒子进入内层生长点的机率,粒子移动速度越快,对内层生长点受外层生长粒子屏蔽效应就越不明显,即随着粒子移动速度的加大,粒子在内层生长点上生长的机会增多,导致沉积产物的组织结构更趋致密,分形维数从而减小.

5 结语

本文对金属在平行板电极时的电沉积过程中所生成的沉积产物的形貌进行了模拟,模拟及分析结果表明:

1) 模拟结果的分形维数在最初阶段存在一个快速增长区域,随着沉积粒子数的增多,仍然存在微小增大的趋势;

2) 不同的离子移动速度,对模拟结果的表观形貌影响不大,在沉积粒子较少时,相同沉积离子时,不同离子移动速度下的沉积层的厚度也没有明显差别,随着沉积粒子的增多,沉积层的厚度表现出一定的不同.粒子移动速度的加快,其相应的沉积产物的分形维数呈微小上升的趋势.

表 2 不同粒子移动速度时所得团簇的分形维数

Tab.2 The fractal dimension about the aggregation at different particle migration rates

沉积粒子数	与图中对应的标号	分形维数
500	(a)	1.725
	(b)	1.722
	(c)	1.725
	(d)	1.733
2 000	(a)	1.797
	(b)	1.801
	(c)	1.808
	(d)	1.815
6 000	(a)	1.839
	(b)	1.842
	(c)	1.844
	(d)	1.847

参考文献:

- [1]adeusz H ebel. Effect of Surface Diffusion in Electrodeposition of Fractal Structures[J]. J. Electrochemical Science and Technology. 2487(134):2685 ~2690.
- [2]仲维卓,华素坤.晶体生长形态学[M].北京:科学出版社,1999. 48 ~90.
- [3]谢刚,张郑,陈书荣,等.点阴极下金属电沉积过程枝晶二维生长的计算机模拟[J].科学技术与工程,2003,3(4):343 ~346.
- [4] Matsushita M , Sano M . Fractal Structures of Zinc Metal Leaves Grown by Electrodeposition [J]. Phys. Rev. Lett, 1984,53(3):286 ~289.
- [5] Brady R M , Ball R C . Fractal growth of copper electrodeposits[J]. Nature, 1984,309(5):225 ~229.
- [6] Grier D , Ben - Jacob E . Morphology and Microstructure in Electrochemical Deposition of Zinc[J]. Phys. Rev. Lett. 1986, 56(12):1264 ~1267.
- [7] CHEN Chao - Peng, Jo me Jacob. Fractal Analysis of Zinc Electrodeposition[J]. J. Electrochim. Soc., 1990,137(7):2047 ~2051 .
- [8] Hibbert D B , Melrose J R . Copper electrodeposits in paper support[J]. Phys. Rev. A , 1988,38(2):1036 ~1048.
- [9] 吴建章,徐昌业. DLA 模型与分形生长研究综述[J]. 山东工业大学学报,1996,26(A09):403 ~410.
- [10] 赵立中,邵山中,陈曦,等.凝结核对 DLA 的分形维影响[J].大连大学学报,1999,20(2):27 ~29.
- [11] Laszlo Balazs. Fractal Growth of Silicon - rich domains during annealing of aluminum thin films deposited on silica[J]. Phys. Rev. E , 1996 , 54(1):599 ~604.
- [12] 黄成德,张昊,郭鹤桐,等.金属电沉积过程中分形研究[J].化学研究与应用,1997,9(1):1 ~6.
- [13] Vincent Fleury. Branched Fractal patterns in non - equilibrium electrochemical deposition from oscillatory nucleation and growth[J]. Nature,1997,390(6656):145 ~147.
- [14] Bradley J C , Chen H M . Creating electrical contacts between metal particles using directed electrochemical growth[J]. Nature, 1997,389(6648):268 ~270.
- [15] 龙期威.金属中的分形与复杂性[M].上海:上海科学技术出版社,1999. 102 ~156.
- [16] 齐东旭.分形及其计算机生成[M].北京:科学出版社,1994. 56 ~101.
- [17] 曾文曲,王向阳.分形理论与分形的计算机模拟[M].沈阳:东北大学出版社,1993. 34 ~78.
- [18] 陈书荣,谢刚.金属铜电沉积过程分形研究[J].中国有色金属学报,2001,12(4):846 ~850.