

ORCID: 0000-0002-4950-394X

А. Р. Гонда

Магістрант, навчально-науковий інститут інформаційних та освітніх технологій,
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького

ORCID: 0000-0002-4680-1466

В. В. Морозович

Аспірант кафедри фізики,
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, Черкаси, Україна,
vladmorozua@gmail.com

ORCID: 0000-0001-8186-9354

Я. Д. Король

Кандидат фіз.-мат. наук, доцент,
директор навчально-наукового центру фізико-хімічних досліджень,
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, Черкаси, Україна,
yaking@ukr.net

ORCID: 0000-0001-7015-1662

Ю. О. Ляшенко

Доктор фіз.-мат. наук, професор,
директор навчально-наукового інституту інформаційних та освітніх технологій,
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, Черкаси, Україна,
urico@ukr.net

УДК 621.762:669.715.29

DOI: 10.31651/2076-5851-2019-1-80-95

PACS 66.30.-h.; 81.05.bx.; 68.35.fx,

64.70.kd, 82.40.ck, 66.30.Ny

ФРАКТАЛЬНА БУДОВА ЕЛЕКТРООСАДЖЕНИХ У СТОХАСТИЧНИХ РЕЖИМАХ ПРОШАРКІВ МІДІ ТА ЇЇ ВПЛИВ НА ФАЗОУТВОРЕННЯ В РЕАКЦІЯХ З ОЛОВОМ*

Розглянуто особливості твердофазних реакцій міді з оловом в залежності від попередньої обробки мідної підкладки. Проведено порівняння впливу структури мідних прошарків, що отримані за різних режимів електроосадження – стаціонарного, реверсного імпульсного та стохастичного на результат твердофазних реакцій з оловом. Показано, що фрактальна розмірність інтерфейсу міді до та після твердофазної реакції залежить від режиму електроосадження та характеризує особливості шорсткості отриманих інтерфейсів. Встановлено, що за стохастичного режимів електроосадження отримана фрактальність інтерфейсу міді є досить значною та змінюється незначно після твердофазної реакції з оловом на відміну від застосування стаціонарного режиму електроосадження з високим оверпотенціалом.

Ключові слова: мідь/олово, електроосадження, твердофазні реакції, фрактальна розмірність, модель генератора Чуа, шорсткість інтерфейсу.

* Статтю написано згідно з прикладною держбюджетною темою “Синтез наноструктурованих сплавів за осцилюючих напружень та їх застосування в новій технології з’єднання мікроелектронних компонентів” (номер державної реєстрації 0117U000577).

1. Вступ

Частіше всього основою технологічних процесів в мікроелектроніці є утворення спайних контактів системи Cu-Sn. На межі контакту цих двох елементів в результаті низькотемпературних стосовно гомологічних температур твердофазних реакцій можливий ріст фаз Cu_3Sn та Cu_6Sn_5 , що супроводжується перерозподілом вакансій в дифузійній зоні та пороутворенням [1-9]. Процес пороутворення на плоских міжфазних межах спричинює процес руйнування зони контакту. Пошук шляхів уникнення пороутворення і збільшення міцності межі контакту стосовно здвигових навантажень є актуальною проблемою мікроелектроніки.

На процес фазоутворення в системі Cu-Sn впливає структурна будова мідного прошарку та його шорсткість [10]. Структурна будова мідного прошарку в першу чергу залежить від технології попередньої обробки мідних пластин. Мідні пластини технологічно можуть бути виготовлені шляхом виплавки та прокатування, електроосадження на мідні підкладки. Всі ці процеси приводять до особливостей утворення полікристалічної мікроструктури з різноманітним набором густин дефектів: вакансій та пор, меж зерен, потрійних міжзеренних стиків, дислокацій та їх асоціацій. Дифузійна взаємодія олова з такими дефектними мідними прошарками приводить до пороутворення, аномального росту та конкуренції фаз в процесі фазоутворення.

В роботах [11, 12] відпрацьовано технологію отримання прошарків електроосадженої в стаціонарному, імпульсному реверсному та стохастичному режимах міді на мідних підкладках. Описано застосування моделі генератора нелінійних коливань Чуа для побудови часового ряду стохастичних коливань напруги на електродах в околі двох стаціонарних значень. Для експерименту застосовано два значення напруги електроосадження, що розраховані з поляризаційної кривої для заданих умов електроосадження. В ході виконання роботи створено апаратно-програмний комплекс (АПК) для контролю процесу електролітичного осадження. Методами рентгенодифракційного аналізу та електронної растрової мікроскопії проведено аналіз впливу стаціонарного та стохастичного режимів електролітичного осадження на структуру отриманих прошарків міді на мідних підкладках. Аналіз дифрактограм показав, що в отриманих після стаціонарного електроосадження міді зразках розмір зерен менший, порівняно з вихідними зразками текстурованої прокатої міді. Встановлено, що в стаціонарних режимах електроосадження утворюються кристаліти з переважною орієнтацією площин (111) та присутністю кристалітів з орієнтацією (220) та (200), що розміщені паралельно поверхні зразка. За електроосадження в імпульсному реверсному режимі встановлено, що в цих зразках переважає орієнтація площин зерен (220). В стохастичних режимах електроосадження формується майже структурно ідеальний полікристалічний прошарок міді. В цих зразках наявний повний спектр орієнтацій площин кристалітів (111), (220) та (200) в однакових пропорціях, що є подібним до структури порошкової міді.

Засобами растрової електронної мікроскопії показано, що зеренні структури нанесених в випадках стаціонарного та стохастичного режимів електролітичного осадження прошарків міді суттєво відрізняються за своєю морфологічною будовою [11, 12]. У випадку застосування стохастичної напруги осаджений прошарок міді складається з округлих монодисперсних зерен. За постійної напруги електроосадження формуються як зерна ламелярної структури, так і зерна неправильної форми значно більшого розміру, ніж у випадку застосування стохастичних режимів зміни напруги. Крім того в [12] було відмічено, що тип структури електроосаджених прошарків міді впливає на результат росту проміжних фаз в ході твердофазних реакцій в системі Cu Sn.

Цей ефект досліджувався в роботі [10], де було проведено аналіз впливу структури електроосадженої міді на мідних підкладках за різних режимів струму на результат

твердофазних реакцій з оловом. Мідні покриття, що отримані за різними режимами електроосадження, досліджувалися за допомогою скануючого електронного мікроскопа та рентгеноструктурного аналізу. Потім, отримані електроосаджені зразки занурювали на короткий час у розплавлене олово, а після цього отримані зразки продовжували відпалювати в твердому стані протягом сотень годин. В результаті встановлено еволюцію товщини фаз, форми інтерфейсів, кількості та розподілу пор і проведено порівняння їх характеристик в залежності від способу електроосадження міді (розділ 3).

Перевірено гіпотезу про вплив попередньої обробки прокатаних мідних пластинок шляхом застосування різноманітних режимів електроосадження на них міді на дефектність контактної зони після твердофазних реакцій мідь олово. Особливістю проведеного дослідження є використання не лише режимів осадження з постійним або періодичним струмом, але й також реалізація швидкого та повільного стохастичних режимів на основі моделі генератора Чуа, що реалізовані за допомогою розробленого апаратно-програмного комплексу. В результаті, зокрема, підтверджено закономірність: чим більша густина струму електроосадження, тим більша дефектність покриття і тим більша пористість фази Cu_3Sn , яка виникає під час твердофазної реакції між міддю та оловом. Кількість пор на одиницю довжини інтерфейсу приблизно пропорційна напрузі в процесі осадження міді на мідь, а процент пор, які захоплюються рухомим інтерфейсом обернено пропорційно залежить від дефектності. Розподіл за відстанями між порами не відповідає Пуассонівському і добре апроксимується логнормальним розподілом, що вказує на корельованість пороутворення в різних місцях. Також визначено розподіл пор за відстанями від інтерфейсу, а саме, в процесі фазоутворення встановлюється аномальне скупчення пор на самому інтерфейсі, або на невеликій відстані від нього. В роботі [10] вказано, що механічна міцність контакту визначається не лише товщиною фазових прошарків, але і шорсткістю та геометрією інтерфейсу. Цілком можливо, що аномальна шорсткість, отримана за допомогою стохастичних режимів, може суттєво вплинути на міцність відносно направлених навантажень.

Метою даної роботи є дослідження фрактальної розмірності шорстких поверхонь прошарків міді, що отримані в результаті дії різного типу, в тому числі стохастичного, режимів електроосадження міді на мідні пластинки. В ході роботи проведено аналіз зміни фрактальної будови електроосаджених прошарків міді після твердофазної реакції міді з оловом. Застосовані процедури та режими осадження міді описані в розділі 2. Мідні покриття, що отримані за різними режимами електроосадження, досліджувалися за допомогою растрового електронного мікроскопа та рентгеноструктурного аналізу. Потім отримані електроосаджені зразки міді занурювали на короткий час у розплавлене олово та піддавалися довготерміновому твердофазному відпалу. В результаті встановлено особливості фрактальної будови інтерфейсу мідних прошарків до та після твердофазної реакції в залежності від режиму електроосадження міді.

2. Опис експерименту

В ході експерименту проводилось електроосадження міді на мідні пластинки з розмірами 10x10 мм. Для електролітичного осадження нами був використаний електроліт складу 0,36М $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + 1,22М H_2SO_4 . Електролітичне осадження міді проводилось за декількома часовими законами прикладання напруги до електродів електрохімічної комірки.

Для управління процесом стаціонарного або стохастичного пульсуючого режимів електроосадження використано апаратно-програмний комплекс, що функціонально забезпечує режим потенціостатичного управління процесом із застосуванням двохелектродної схеми [11, 12]. Для цього в апаратно-програмний комплекс

передавалися розраховані часові залежності напруги і вимірювалися відповідні значення сили струму в процесі електролітичного осадження міді.

При цьому, стохастичні режими електроосадження реалізовувались шляхом прикладення напруги, розрахованої на основі моделі хаотичних коливань Чуа [13-17]. У генераторі Чуа в залежності від початкових умов та значень управляючих параметрів реалізуються коливання напруги біля двох стаціонарних положень з випадковими переходами між ними. Схема Чуа [13-17] є найпростішою автономною схемою (див. Рис. 1 б) хаотичного атратора та містить три енергонакопичувальні елементи C_1 , C_2 і L та один нелінійний елемент G з кусково-лінійною вольт-амперною характеристикою та з від'ємним опором. Часові залежності трьох незалежних змінних x , y , z розраховуються в моделі Чуа як розв'язок системи звичайних диференціальних рівнянь:

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= \alpha(y - h(x)), \\ \frac{dy}{dt} &= x - y + z, \\ \frac{dz}{dt} &= -\beta y,\end{aligned}\tag{1}$$

де α і β – параметри, що залежать від C_1 , C_2 і L ;

$$h(x) = \begin{cases} \frac{2x+3}{7}, & x > 1; \\ \frac{-x}{7}, & |x| < 1; \\ \frac{2x-3}{7}, & x < -1; \end{cases} \quad \text{- кусково-лінійна вольт-амперна характеристика нелінійного}$$

елемента G .

В наших експериментах розрахунок часової залежності $x(t)$ здійснювався спочатку чисельними методами, як розв'язок системи рівнянь (1). Тобто, спочатку були отримані набори значень випадкової функції в послідовні моменти часу. Отримані значення випадкової функції $x(t)$ перенормовувалися в значення електродного потенціалу в двох різних масштабах часу та передавалися в розроблений АПК для управління процесом електроосадження.

На основі аналізу поляризаційної кривої застосованого процесу електролітичного осадження міді, що побудована та описана в [10], було визначено інтервали напруг, які відповідають активованому та дифузійному режиму електроосадження. Електроосадження міді на поліровані пластинки міді проводилися відносно двох стаціонарних точок (вище та нижче перегину) на поляризаційній кривій. Стохастичні режими електроосадження реалізовувалися з застосуванням розробленого генератора нелінійних коливань Чуа, коли коливання напруги електроосадження здійснювалися в околах цих стаціонарних точок. На Рис.1(а-е) приведено фрагменти часових залежностей напруги та струму електроосадження для реалізованих нестационарних режимів.

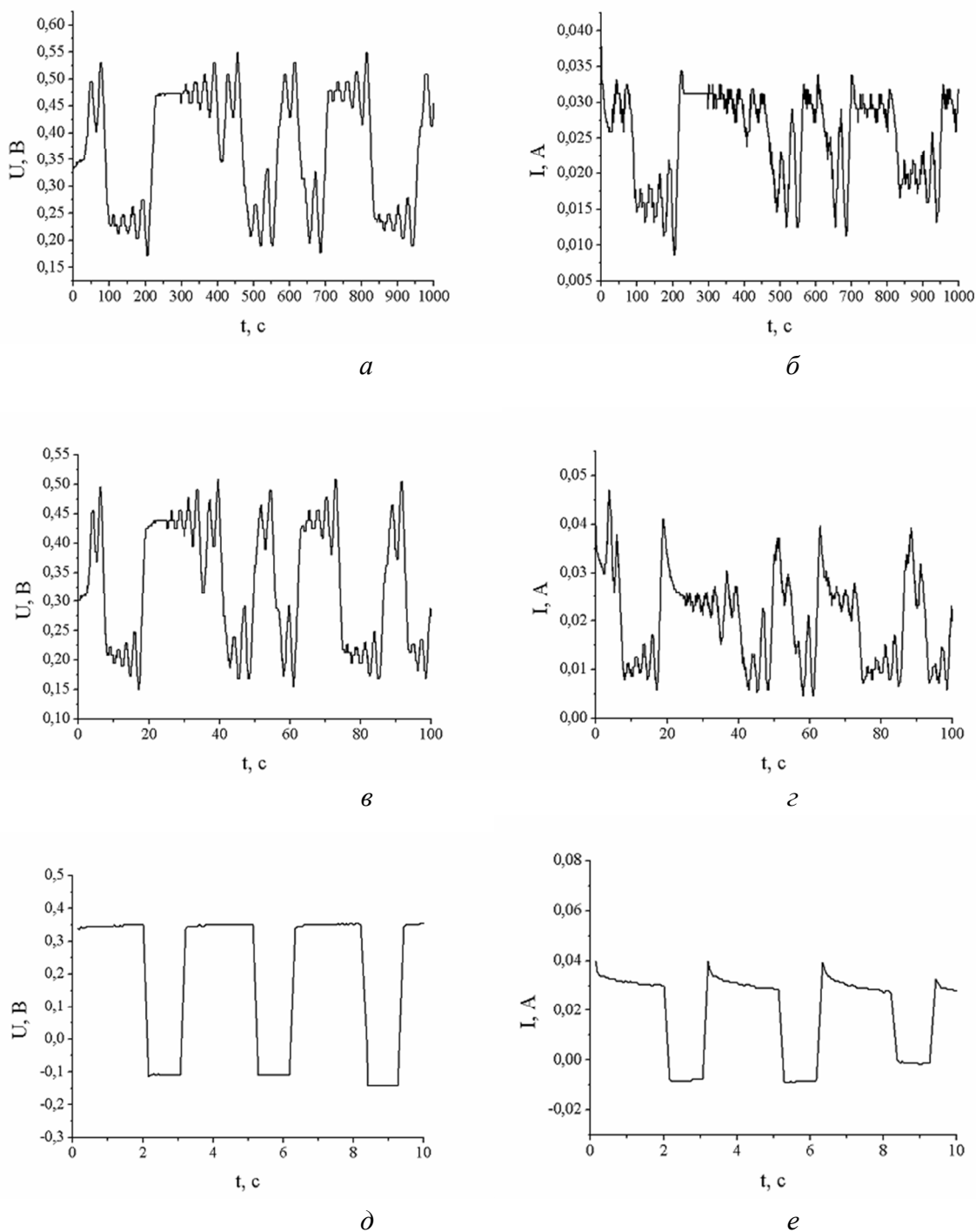


Рис. 1. Фрагменти часових залежностей напруги та струму в випадку повільного стохастичного (а, б), швидкого стохастичного (в, г) та імпульсного реверсного режимів електроосадження

Fig. 1. Fragments of voltage and current time dependencies in the case of: a, b - slow stochastic; c, d - fast stochastic; e, f - pulsed reverse modes of electrodeposition.

В Таблиці 1 приведено використані параметри режимів електроосадження.

Параметри електролітичного осадження

Table 1

The parameters of electrolytic deposition

№	Режим осадження	Напруга U, В	Густина струму j, А/см ²	Час осадження, хв
Зразок 1	Стаціонарний №1	0,24 В	0,0113	110
Зразок 2	Стаціонарний №2	0,499 В	0,0431	47
Зразок 3	Повільний стохастичний (t=1с) ($x_0 = 0,2$, $\alpha = 7$, $\beta = 10$ в моделі Чуа [16,17])	$U_{\min}=0,17$ В, $U_{\max}=0,56$ В, $U_{st}=0,49$ В, $U_{st}=0,24$ В	$j_{\min}=0,0138$, $j_{\max}=0,031$	55
Зразок 4	Швидкий стохастичний (t=20 мс) ($x_0 = 0,2$, $\alpha = 7$, $\beta = 10$ в моделі Чуа [16,17])	$U_{\min}=0,18$ В, $U_{\max}=0,56$ В, $U_{st}=0,49$ В, $U_{st}=0,25$ В	$j_{\min}=0,010$ $j_{\max}=0,042$	58
Зразок 5	Імпульсний реверсний (коефіцієнт заповнення $D = 0,66$, $\tau = 3$ с)	-0,119 В +0,367 В	-0,0171 +0,0338	120

Два застосовані стохастичні режими (повільний та швидкий) відрізнялися лише використаною шкалою часу, в розглянутому випадку в 500 разів. Повільний стохастичний режим відповідав такій зміні напруги на електродах з часом, коли поляризація електродів електрохімічної комірки відбувалася швидше зміни напруги в часі. В цьому випадку функціональна залежність напруги і сили струму відповідала розрахованій експериментально за стаціонарних умов поляризаційній кривій. І, навпаки, в режимі швидкого стохастичного режиму процес нестаціонарного електроосадження відбувався без такого підлаштування сили струму під миттєві значення напруги [10].

3. Результати та обговорення

3.1. Аналіз СЕМ-зображень електроосаджених прошарків міді

Для вивчення структурного стану електроосаджених прошарків міді, що отримані за різних режимів осадження, були застосовані методи рентгенівської дифрактометрії. Методи аналізу дефектності таких прошарків описані в роботі [13]. Інтегральний аналіз дефектності методами рентгенівської дифрактометрії [10] отриманих зразків показав, що у випадку електроосадження за постійного струму, незалежно від потенціалу катоду, текстура (110) осаду стає гострішою. В стохастичних режимах електроосадження формується близький до полікристалічного вид текстури осадженого прошарку з незначною тенденцією до текстурування вздовж напрямку <110>. За імпульсного реверсного режиму електролітичний осад має яскраво виражену аксіальну текстуру вздовж кристалографічного напрямку <110> перпендикулярно поверхні зразка. Осад,

отриманий в реверсному імпульсному режимі, має більш досконалу структуру. За постійного струму електроосадження формуються кристали з дефектною структурою.

Проведений аналіз СЕМ-зображень електроосаджених прошарків міді показав, що отримані в різних режимах електроосадження прошарки міді мають різну морфологічну структуру. Особливості морфологічної структури електроосаджених прошарків міді суттєво впливають на будову прошарків проміжних фаз, які дифузійно вирости після твердофазної реакції з оловом. Особливо суттєво такий вплив проявився в будові міжфазних меж, які мають непланарний та неоднорідний вигляд. В [10] експериментально досліджено особливості шорсткості отриманих таким чином інтерфейсів.

Визначимо фрактальні розмірності непланарних інтерфейсів з аналізу електронно-мікроскопічних зображень електроосаджених прошарків міді та відповідних прошарків проміжних фаз системи Cu-Sn. Для проведення твердофазної реакції з оловом було використано плоскі зразки міді, що отримані за різних режимів електроосадження міді на мідні пластинки. Зразки було зафіксовано в компауді, що після затвердіння дозволяє проводити полірування алмазними та корундовими пастами і досліджувати зразки на скануючому електронному мікроскопі (СЕМ). Також, перед визначенням лінії інтерфейсу міді отримані на СЕМ зображення було попередньо оброблено методами Гаусового та нерізкого розмиття за процедурами, що описані в [10].

З мікрофотографій поверхонь (див. Рис.2) видно, що отримані в процесі електролітичного осадження в стохастичних режимах (Зразок 3, 4) та у стаціонарному режимі, за напруги 0.49 В (Зразок 2), поверхні міді мають глобулярну структуру та відрізняються значною неоднорідністю розміщення глобул. Поверхні зразків, що отримані в процесі осадження в першому стаціонарному (Зразок 1) та реверсному імпульсному (Зразок 5) режимах, найбільш рівномірно заповнені зернами осаду міді (Рис. 1 а, д). Слід відмітити, що розміщення глобул осаду отриманих в стохастичних режимах є більш періодичним та просторово однорідним, ніж в Зразку 2.

Аналіз мікрофотографій поверхонь торцевого перерізу електроосаджених прошарків міді показав, що Зразки 1 та 5 мають найменшу шорсткість (див. Рис. 3). Зразки, що отримані в обох стохастичних режимах та за великої густини струму відрізняються значною шорсткістю межі осажденного прошарку міді. Зокрема, порівнявши зразки отримані в стохастичних режимах (Зразок 3 та 4) та зразок отриманий за високої густини струму (Зразок 2) видно, що лінія інтерфейсу в Зразку 2 більш неоднорідна, а зерна осаду мають більший розподіл за розмірами. Інтерфейси електроосадженої міді в Зразках 3 та 4 відрізняються між собою розмірами мідних глобул.

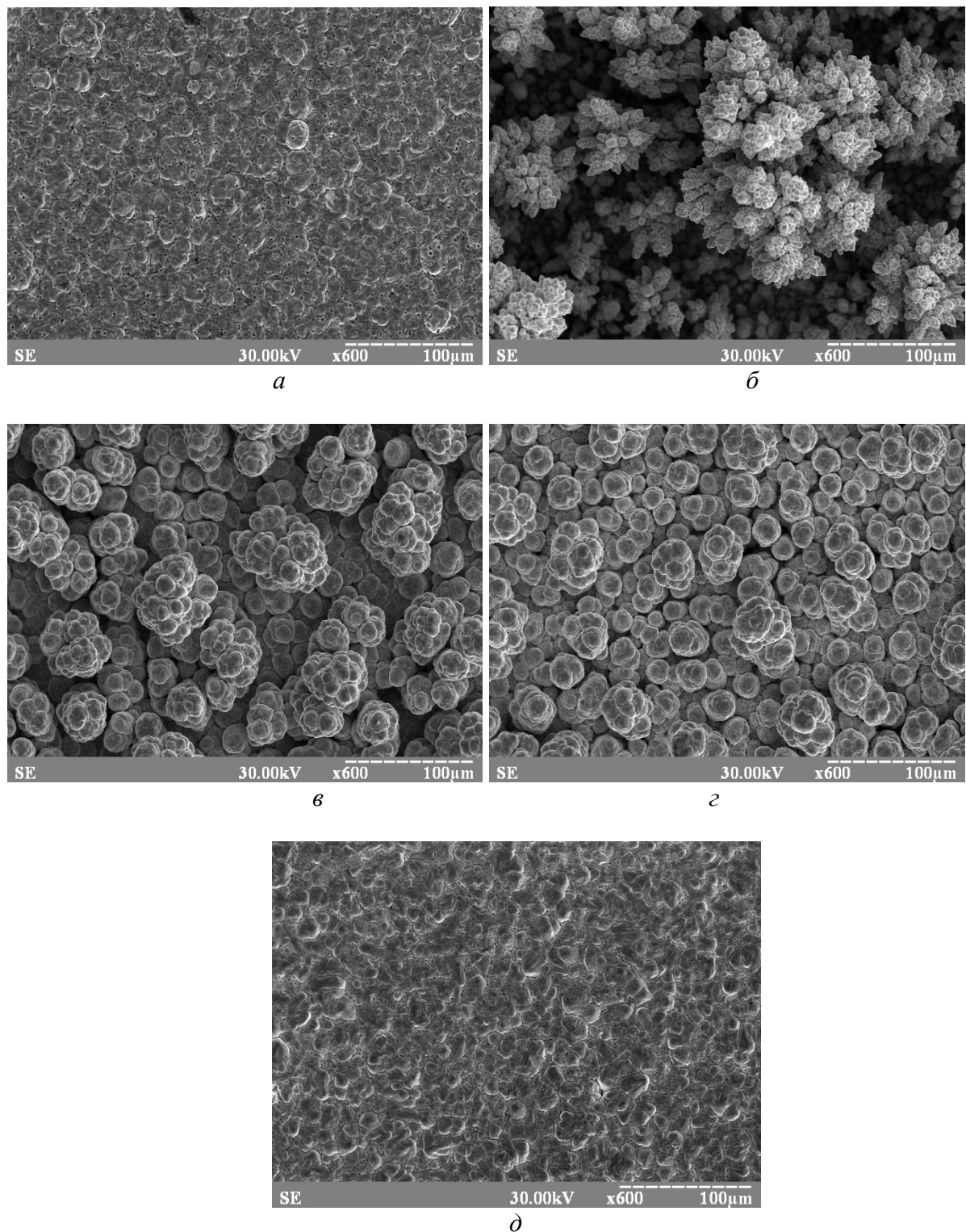


Рис 2. Мікрофотографії поверхні електроосаджених прошарків міді зразків: а) 1, б) 2, в) 3, г) 4, д) 5.

Fig. 2. Micrographs of the surface of the electrodeposition layer in secondary electrons of samples: a) 1; b) 2; c) 3; d) 4; e) 5.

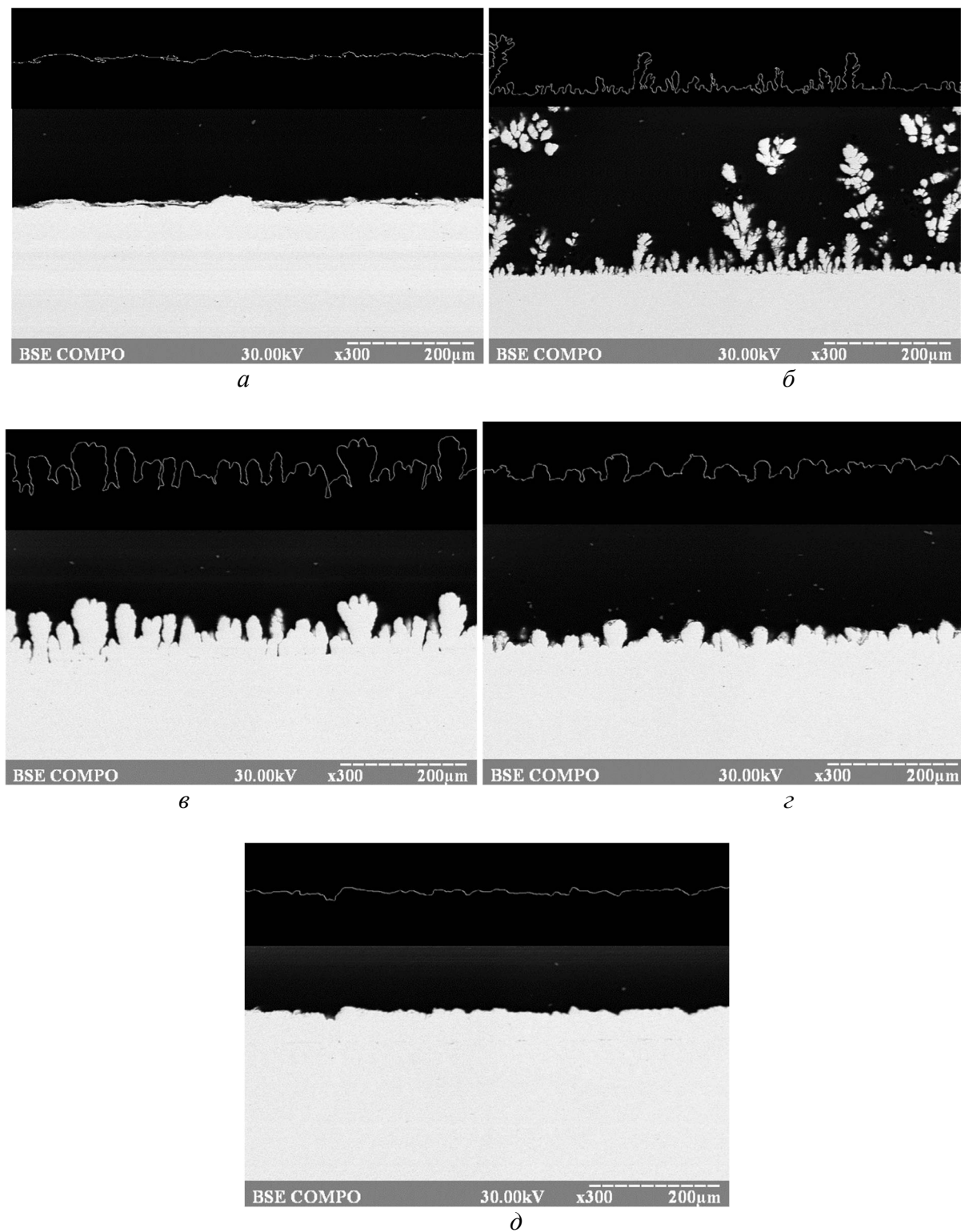


Рис 3. Мікрофотографії вільних поверхонь торцевого перерізу електроосаджених прошарків міді зразків: а) 1, б) 2, в) 3, г) 4, д) 5.

Fig. 3. Micrographs of the free surfaces of the end section electrodeposited copper layers on samples: a) 1; b) 2; c) 3; d) 4; e) 5.

3.2 Аналіз СЕМ-зображень інтерфейсу міді в реакційній зоні мідь/олово

Для дослідження впливу локального викривлення інтерфейсу міді на ріст проміжних фаз проведено дифузійний відпал електролітично осаджених в різних режимах прошарків міді з оловом впродовж 190 год. за температури 210 °С.

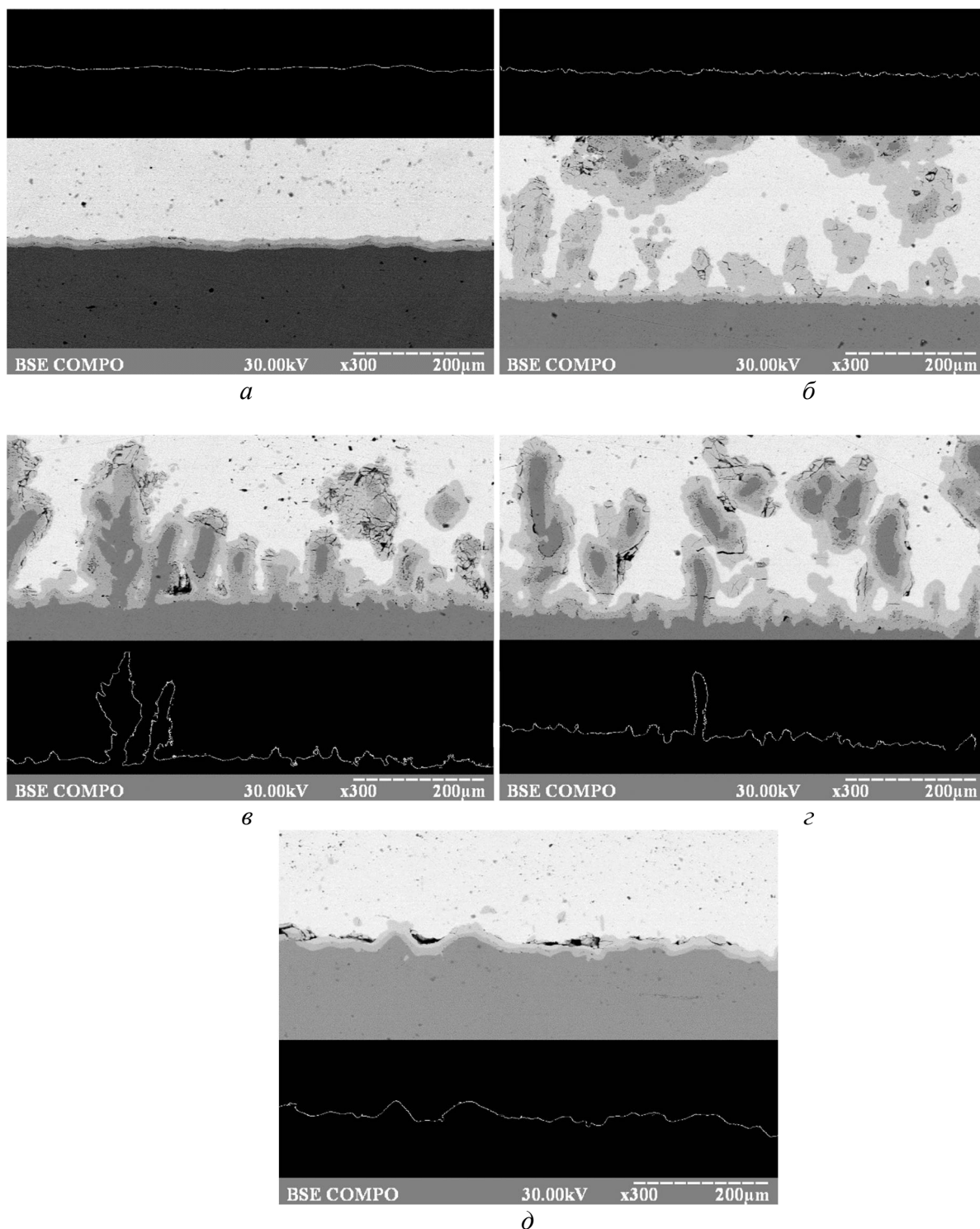


Рис 4. Мікрофотографії поверхонь торцевого перерізу електроосаджених прошарків міді після реакції з оловом зразків: а) 1, б) 2, в) 3, г) 4, д) 5.
 Fig. 4. Micrographs of the free surfaces of the end section electrodeposited copper layers after reaction with tin on samples: a) 1; b) 2; c) 3; d) 4; e) 5.

На Рис. 4 приведено СЕМ зображення торцевих перерізів реакційної зони після твердофазної реакції, що отримані у вторинних електронах. На чорному фоні приведено реконструйовані лінії інтерфейсу міді, фрактальна розмірність яких визначалась в подальшому. Для отримання ліній інтерфейсу застосовано програмні засоби для попередньої обробки зображень [10].

3.3. Розрахунок фрактальної розмірності інтерфейсів електроосадженої міді.

Для розрахунку фрактальної розмірності інтерфейсів міді на торцевих перерізах було розроблено програмні засоби аналізу СЕМ зображень. Фрактальну розмірність ліній інтерфейсу розраховували за виразом [18]:

$$D_F = \frac{\log(N)}{\log(1/r)}, \quad (2)$$

де, N – кількість квадратів зі стороною r , які необхідно використати для того, щоб повністю покрити інтерфейс.

Серед чисельних методів обрахунку фрактальної розмірності поверхонь найбільш розповсюдженим є метод ВС (box counting)[19, 20].

Для обрахунку фрактальної розмірності згинаючої лінії торцевого зрізу інтерфейсу електроосадженого прошарку міді був розроблений комплекс програм для обробки та обчислення фрактальної розмірності на Python v. 3.6.

Комплекс складається з двох незалежних програм. Перша програма здійснює обробку зображення для виділення огинаючої лінії інтерфейсу.

Алгоритм роботи даної програми наступний:

1. Послідовно накладається на зображення фільтр розмиття по Гаусу та частотний фільтр з обмеженим радіусом (засобами графічної бібліотеки Pillow);
2. Будується гистограма розподілу кольору в межах від 0 – 255 (в градаціях сірого);
3. Вибирається інтервал «сірості», що відповідає за зображення прошарку міді;
4. Далі зображення обробляється за наступною схемою:
 - Якщо колір пікселя входить у вибраний інтервал «сірості» змінюємо його значення на 255 (білий колір), інакше змінюємо на 0 (чорний колір);
 - Після цього, рухаючись по пікселях отриманого зображення, обраховуємо значення градієнту кольору, якщо ця величина відмінна від нуля, то змінюємо колір пікселя на білий (255).
5. Зберігаємо отримане зображення.

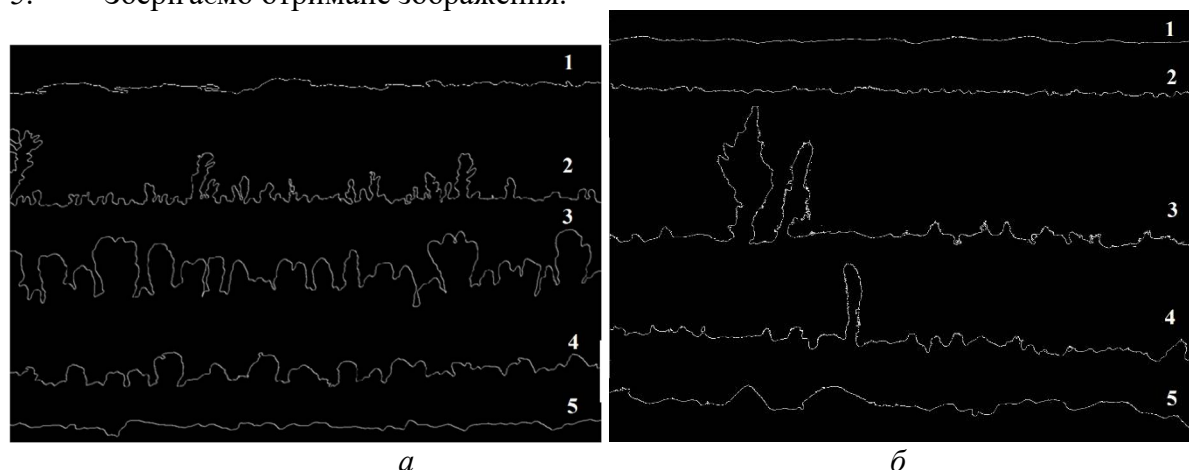


Рис. 5. Інтерфейси електролітично осадженої міді до (а) та після твердофазної реакції з оловом (б)

Fig. 5. Interfaces of the electrodeposited copper before (a) and after solid-state reaction with tin (b)

Друга програма здійснює обрахунок фрактальної розмірності отриманих зображень. Розрахунок фрактальної розмірності ґрунтується на визначенні кутового

коефіцієнта нахилу регресивної прямої, яка апроксимує залежність $\ln N = f(\ln 1/r)$, де N - кількість квадратів зі стороною r необхідних, щоб повністю покрити огинаючу лінію інтерфейсу. Оскільки зображення містить огинаючу лінію інтерфейсу, то фрактальну розмірність обраховуємо за наступною схемою:

- 1) Завантажуємо зображення.
- 2) Задаємо початкове значення $r = 2$.
- 3) Задаємо кінцеве значення $r = \max(H, W)/2$, де H, W - висота та ширина зображення.
- 4) Обраховуємо N – кількість квадратів необхідну для того, щоб повністю покрити інтерфейс.
- 5) Будуємо залежність $\ln N = f(\ln 1/r)$.
- 6) Апроксимуємо отриману залежність прямою регресії за методом найменших квадратів, коефіцієнт нахилу прямої регресії i є значенням фрактальної розмірності.

Слід зазначити, що при визначенні фрактальної розмірності меж інтерфейсу електроосадженої міді бралися в розрахунок лише ті області, що утворювали перколяційний кластер, тобто ізольовані відокремлені острівці не враховувалися.

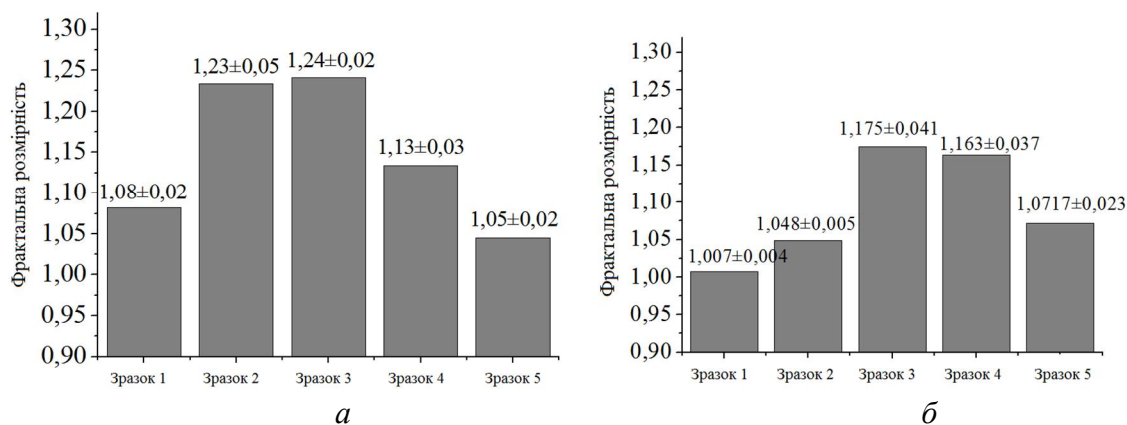


Рис. 6. Гістограми фрактальної розмірності інтерфейсів міді до (а) та після твердофазної реакції з оловом (б)

Fig. 6. Histograms of fractal dimension of copper interfaces before (a) and after solid-phase reaction with tin (b)

З гістограм на Рис. 6 чітко видно, що отримані в нестационарних режимах електроосадження та за високого значення густини струму зразки мають більшу фрактальну розмірність інтерфейсу міді ніж Зразки 1 та 5. Після твердофазної реакції електролітично осаджених прошарків міді з оловом впродовж 190 год. при 210 °С фрактальна розмірність Зразка 2, що електроосаджений стаціонарно за високого значення оверпотенціалу, значно зменшилася. При цьому, фрактальні розмірності інтерфейсів міді в зразках, що отримані в стохастичних режимах електролітичного осадження, після проведення твердофазної реакції суттєво не змінилися.

4. Висновки

В роботі проведено порівняння фрактальної розмірності поверхні мідних прошарків, що отримані за різних режимів електроосадження – стаціонарного, реверсного імпульсного та стохастичного. Стохастичні режими електроосадження отримано на основі моделі генератора Чуа випадкових коливань біля двох стаціонарних точок. Стаціонарні стани підбиралися з аналізу поляризаційної кривої згідно з умовами електроосадження. В результаті було показано, що електроосадження міді на мідні пластинки в стохастичних режимах приводять до утворення шорстких поверхонь з фрактальною розмірністю. Експериментально досліджено вплив фрактальності

електроосаджених в різних режимах прошарків міді на результат твердофазних реакцій з оловом. Встановлено, що за стохастичних режимів електроосадження отримана фрактальність інтерфейсу міді є досить значною та незначно змінюється після твердофазної реакції з оловом на відміну від застосування стаціонарного режиму електроосадження міді з високим потенціалом перенапруги.

Список використаної літератури:

1. Tu K. N. *Electronic thin-film reliability* / K. N. Tu. – Cambridge University Press, 2010. – 412 с. – Режим доступу: <https://www.cambridge.org/ua/academic/subjects/engineering/materials-science/electronic-thin-film-reliability?format=HB>
2. Tu K. N. *Solder joint technology* / K. N. Tu. – New York: Springer, 2007. – 370 с. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1007/978-0-387-38892-2>
3. Gusak A. M. Kinetic theory of flux-driven ripening / A. M. Gusak, K. N. Tu // *Physical Review B*. – 2002. – Vol. 66, № 11. – P. 115403. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.115403>
4. Tu K. N. Physics and materials challenges for lead-free solders / K. M. Tu, A. M. Gusak, and M. Li // *Journal of Applied Physics*. – 2003. – Vol. 93, № 3. – P. 1335-1353. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1063/1.1517165>
5. Suh J. O. Size distribution and morphology of Cu₆Sn₅ scallops in wetting reaction between molten solder and copper / J. O. Suh, K. N. Tu, G. V. Lutsenko, A. M. Gusak // *Acta Materialia*, – 2008. – Vol. 56, № 5. – P. 1075-1083. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.11.009>
6. Liashenko O. Yu. Differences in the interfacial reaction between Cu substrate and metastable supercooled liquid Sn–Cu solder or solid Sn–Cu solder at 222° C: Experimental results versus theoretical model calculations / O. Yu. Liashenko, F. Hodaj // *Acta Materialia*. – 2015. – № 99. – P. 106-118. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.07.066>
7. Liashenko O. Yu. On the initial stages of phase formation at the solid Cu/liquid Sn-based solder interface / O. Yu. Liashenko, S. Lay, F. Hodaj // *Acta Materialia*. – 2016. – № 117. – P. 216-227. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.07.021>
8. Liashenko O. Yu. Spectrum of heterogeneous nucleation modes in crystallization of Sn-0.7 wt% Cu solder: experimental results versus theoretical model calculations / O. Yu. Liashenko, A. M. Gusak, F. Hodaj // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2015. – Vol 26, № 11. – P. 4664-4672. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3516-z>
9. Gusak A. M. Kinetic pinning versus capillary pinning of voids at the moving interface during reactive diffusion / A. M. Gusak, T. V. Zaporozhets, J. Janczak-Rusch // *Philosophical Magazine Letters*. – 2017. – Vol. 97, № 1. – P. 1-10. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1080/09500839.2016.1262559>
10. Morozovych V. V. Influence of Copper Pretreatment on the Phase and Pore Formations in the Solid Phase Reactions of Copper with Tin / V. V. Morozovych, A. R. Gonda, Yu. O. Lyashenko, Ya. D. Korol, O. Yu. Liashenko, C. Cserhati, A. M. Gusak // *Металлофізика и новейшие технологии*. – 2018. – Vol. 40, № 12. – P. 1649-1673. – Режим доступу: <https://doi.org/10.15407/mfint.40.12.1649>
11. Ніколенко Ю. В. Розробка та застосування апаратно-програмного комплексу у правлінні процесом електролітичного осадження міді в режимі стохастичних коливань / Ю. В. Ніколенко, В. А. Дідук, Я. Д. Король, Ю. О. Ляшенко // *Вісник Черкаського університету. Серія «Фізико-математичні науки»*. – 2016. – №1. – С. 27-29. – Режим доступу: <http://phys-ejournal.cdu.edu.ua/article/view/1372/1396>
12. Тютенко В. М. Вплив SMAT обробки на структуру електроосаджених в стаціонарному, реверсному та стохастичному режимах прошарків міді / В. М. Тютенко, В. В. Морозович, В. А. Дідук, С. О. Колінько, Ю. О. Ляшенко // *Вісник*

- Черкаського університету. Серія «Фізико-математичні науки». – 2017. – №1. – С. 63-78. – Режим доступу: <http://phys-ejournal.cdu.edu.ua/article/view/2334/2406>
13. Беленький М. А. Электроосаждение металлических покрытий: Справочник / М. А. Беленький, А. Ф. Иванов. – М.: Металлургия. – 1985. 292 с.
 14. Popov K. I. Morphology of electrochemically and chemically deposited metals / K. I. Popov, S. S. Djokic, N. D. Nikolic, V. D. Jovic. – Switzerland: Springer, 2016. – 379 p. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-26073-0>
 15. Гринченко В. Т. Введение в нелинейную динамику. Хаос и фракталы / В. Т. Гринченко, В. Т. Мацьпура, А. А. Снарский, – Москва: Изд-во ЛКИ, 2007. – 280 с. – Режим доступу: ISBN 978-5-9710-6410-7
 16. Chua L. Dynamic nonlinear networks: State-of-the-art / L. Chua // IEEE Transactions on circuits and systems. –1980. – Vol. 27, № 11. – P. 1059-1087. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1109/TCS.1980.1084745>
 17. Matsumoto T. A chaotic attractor from Chua's circuit / T. Matsumoto // IEEE Transactions on circuits and systems. – 1984. – Vol. 31, № 12. – P. 1055-1058. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1109/TCS.1984.1085459>
 18. Nayak S. R. Fractal dimension of grayscale images / S. R. Nayak, J. Mishra, P. M. Jena // Springer, Singapore. – 2018. – Vol. 710. – P. 225-234. – Режим доступу: https://doi.org/10.1007/978-981-10-7871-2_22
 19. Sarkar N. An efficient differential box-counting approach to compute fractal dimension of image / N. Sarkar, B. B. Chaudhuri // IEEE Transactions on systems, man, and cybernetics. – 1994. – Vol. 24, № 1. – P. 115-120. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1109/21.259692>
 20. Chen W. S. Two algorithms to estimate fractal dimension of gray-level images / W. S. Chen, S. Y. Yuan, C. M. Hsieh // Optical Engineering. – 2003. – Vol. 42, № 8. – P. 2452-2465. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1117/1.1585061>

References:

1. Tu K. N. (2010). *Electronic thin-film reliability*. Cambridge University Press. Retrieved from <https://www.cambridge.org/ua/academic/subjects/engineering/materials-science/electronic-thin-film-reliability?format=HB>
2. Tu K. N. (2007). *Solder joint technology*. New York: Springer. Retrieved from <https://doi.org/10.1007/978-0-387-38892-2>
3. Gusak A. M., Tu K. N. (2002). Kinetic theory of flux-driven ripening. *Physical Review B*, 66(11), 115403. Retrieved from <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.115403>
4. Tu K. N., Gusak A. M., Li M. (2003). Physics and materials challenges for lead-free solders. *Journal of applied Physics*, 93(3), 1335-1353. Retrieved from <https://doi.org/10.1063/1.1517165>
5. Suh J. O., Tu K. N., Lutsenko G. V., Gusak A. M. (2008). Size distribution and morphology of Cu₆Sn₅ scallops in wetting reaction between molten solder and copper. *Acta Materialia*, 56(5), 1075-1083. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.11.009>
6. Liashenko O. Y., Hodaj F. (2015). Differences in the interfacial reaction between Cu substrate and metastable supercooled liquid Sn–Cu solder or solid Sn–Cu solder at 222° C: Experimental results versus theoretical model calculations. *Acta Materialia*, 99, 106-118. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.07.066>
7. Liashenko O. Y., Lay S., Hodaj F. (2016). On the initial stages of phase formation at the solid Cu/liquid Sn-based solder interface. *Acta Materialia*, 117, 216-227. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.07.021>
8. Liashenko O. Y., Gusak A. M., Hodaj F. (2015). Spectrum of heterogeneous nucleation modes in crystallization of Sn-0.7 wt% Cu solder: experimental results versus theoretical model calculations. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26(11), 8464-8477. Retrieved from <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3516-z>

9. Gusak A. M., Zaporozhets T. V., Janczak-Rusch, J. (2017). Kinetic pinning versus capillary pinning of voids at the moving interface during reactive diffusion. *Philosophical Magazine Letters*, 97(1), 1-10. Retrieved from <https://doi.org/10.1080/09500839.2016.1262559>
10. Morozovych V. V., Honda A. R., Lyashenko Yu. O., Korol Ya. D., Liashenko O. Yu., Cserháti C., and Gusak A. M. (2018) Influence of Copper Pretreatment on the Phase and Pore Formations in the Solid Phase Reactions of Copper with Tin. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 40(12): 1649-1673. Retrieved from <https://doi.org/10.15407/mfint.40.12.1649>
11. Nikolenko Yu. V., Diduk V. A., Korol Ya. K., Lyashenko Yi. O. (2016). Development and application of the hardware and software complex in the board by the process of electrolytic deposition of copper in the mode of stochastic oscillations. *Visnyk Cherkaskoho Universytetu. Serii «Fizyko-Matematychni Nauky» (Bulletin of Cherkasy University. Series "Physics and Mathematics")*, 1, 27-29. Retrieved from <http://phys-ejournal.cdu.edu.ua/article/view/1372/1396>
12. Tiutenko, V. M., Morozovych, V. V., Diduk, V. A., Kolinko, S., & Lyashenko, Y. O. (2018). The influence of SMAT processing on microstructure of copper films electroplated in steady-state, reversed impulse and stochastic regimes. *Visnyk Cherkaskoho Universytetu. Serii «Fizyko-Matematychni Nauky» (Bulletin of Cherkasy University. Series "Physics and Mathematics")*, 1, 63-78. Retrieved from <http://phys-ejournal.cdu.edu.ua/article/view/2334/2406>.
13. Belenkyi M. A., Ivanov A. F. (1985). Electrodeposition of metal coatings: Handbook. *Moscow: Metallurgy* (in Rus).
14. Popov K. I. Djokic S. S., Nikolic N. D., Jovic V. D. (2016). Morphology of electrochemically and chemically deposited metals. *Switzerland: Springer*. Retrieved from <https://doi.org/10.1007/978-3-319-26073-0>
15. Hrynchenko V. T., Matsypura V. T., Snarskyy A. A. (2007) *Introduction to nonlinear dynamics. Chaos and Fractals*. Moscow: LKI (in Rus) Retrieved from ISBN 978-5-9710-6410-7
16. Chua L. (1980). Dynamic nonlinear networks: State-of-the-art. *IEEE Transactions on Circuits and Systems*, 27(11), 1059-1087. Retrieved from <https://doi.org/10.1109/TCS.1980.1084745>
17. Matsumoto T. (1984). A chaotic attractor from Chua's circuit. *IEEE Transactions on Circuits and Systems*, 31(12), 1055-1058. Retrieved from <https://doi.org/10.1109/TCS.1984.1085459>
18. Nayak S. R., Mishra J., Jena P. M. (2018). Fractal dimension of grayscale images. *In Progress in Computing, Analytics and Networking. Springer, Singapore*. 710, 225-234. Retrieved from https://doi.org/10.1007/978-981-10-7871-2_22
19. Sarkar N., Chaudhuri B. B. (1994). An efficient differential box-counting approach to compute fractal dimension of image. *IEEE Transactions on systems, man, and cybernetics*, 24(1), 115-120. Retrieved from <https://doi.org/10.1109/21.259692>
20. Chen W. S., Yuan S. Y., Hsieh C. M. (2003). Two algorithms to estimate fractal dimension of gray-level images. *Optical Engineering*, 42(8), 2452-2465. Retrieved from <https://doi.org/10.1117/1.1585061>

A. R. Honda

Undergraduate student,
Educational and Scientific Institute of Information and Educational Technologies,
The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy,
Cherkasy, Ukraine.

V. V. Morozovych

Post-graduate student of the Department of Physics,
The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine,
vladmoroza@gmail.com

Ya. D. Korol

Candidate of physical and mathematical sciences, associate professor,
Director of the Educational and Scientific Center for Physical and Chemical Research,
The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine,
yaking@ukr.net

Yu. O. Lyashenko

Doctor of physical and mathematical sciences, Professor,
Director of Educational and Scientific Institute of Information and Educational
Technologies, The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine,
urico@ukr.net

**FRactal Structure of Electrodeposited Copper in Stochastic
Regimes and Its Effect on Phase Formation in Tin Reactions**

Summary. *The Cu-Sn phase formation process is influenced by the structural structure of the copper layer and its roughness. The structural structure of the copper layer depends primarily on the technology of pre-treatment of copper plates.*

The purpose of this work is to study the fractal dimension of the rough surfaces of copper layers, which are obtained as a result of the action of stationary and non-stationary regimes of electrodeposition of copper on copper plates. Copper coatings obtained by different regimes of electrodeposition were examined using a scanning electron microscope. In the course of the work, the fractal structure of electrodeposited copper layers after the solid-state reaction of copper with tin was analysed. The electrodeposited copper samples were immersed then briefly in molten tin and subjected to long-term solid-state annealing. As a result, the features of the fractal structure of the interface of copper layers before and after the solid-state reaction, depending on the regime of copper electrodeposition, were identified.

The influence of the structure of copper layers obtained under different regimes of electrodeposition - stationary, reverse impulse and stochastic on the result of solid-phase reactions with tin was compared. Stochastic modes of electrodeposition were obtained on the basis of the Chua random oscillation generator model with two stationary points. The stationary states were selected from the analysis of the polarization curve according to the conditions of the electrodeposition. As a result, it was shown that copper electrodeposition onto copper plates in stochastic modes leads to the formation of rough surfaces with fractal dimension. It is shown that the fractal dimension of the copper interface before and after the solid-state reaction depends on the regime of electrodeposition and characterizes the features of the roughness of the obtained interfaces. It is established that under stochastic regimes of electrodeposition, the obtained fractality of copper interface is quite significant and changes slightly after solid-state reaction with tin, unlike the use of stationary mode of electrodeposition with high overpotential.

Keywords: copper/tin, electrodeposition, solid-state reaction, fractal dimension, Chua generator model, roughness of the interface

Одержано редакцією 19.03.2019
Прийнято до друку 06.05.2019