

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.

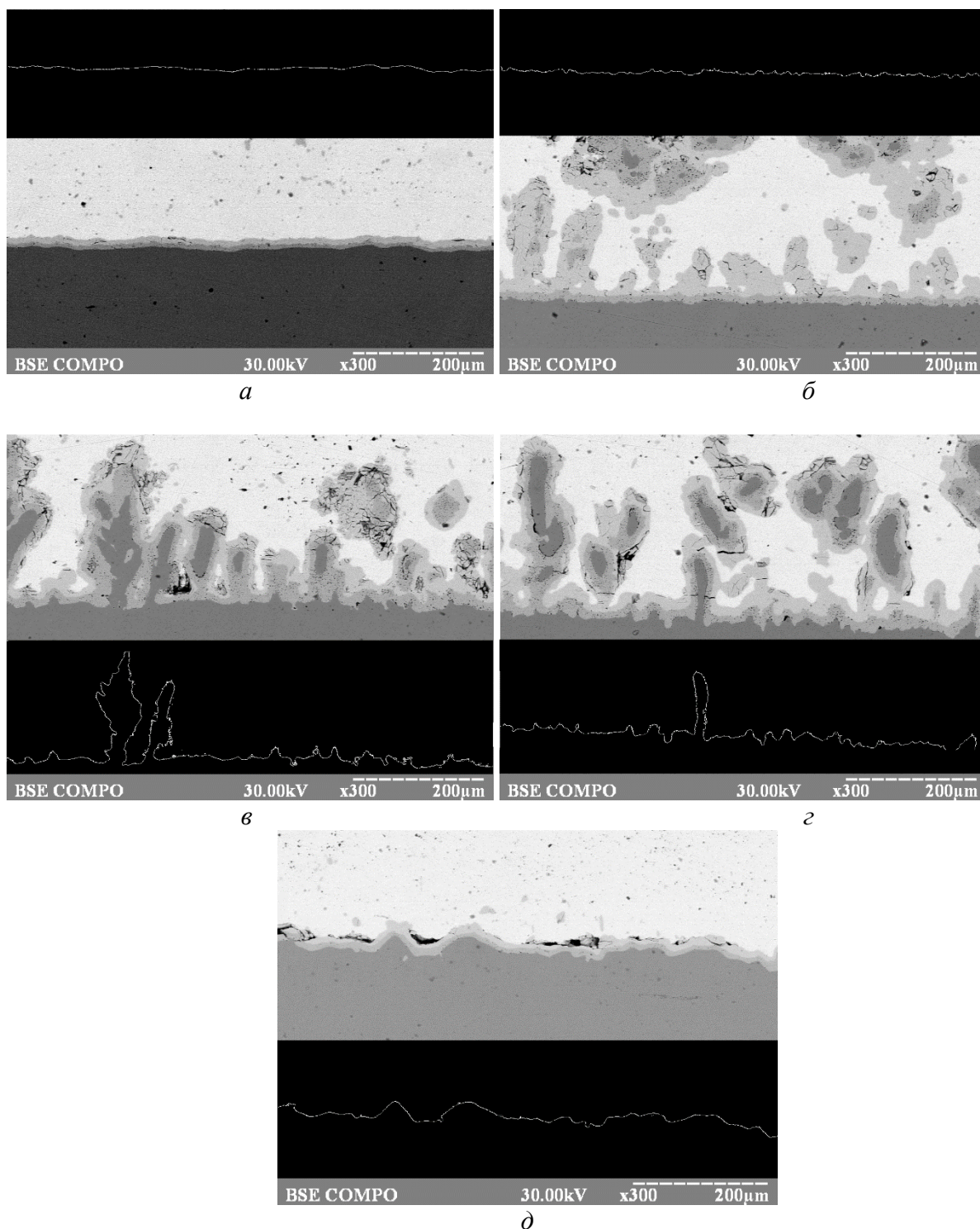


Рис 4. Мікрофотографії поверхонь торцевого перерізу електроосаджених прошарків міді після реакції з оловом зразків: а) 1, б) 2, в) 3, г) 4, д) 5.
 Fig. 4. Micrographs of the free surfaces of the end section electrodeposited copper layers after reaction with tin on samples: a) 1; b) 2; c) 3; d) 4; e)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

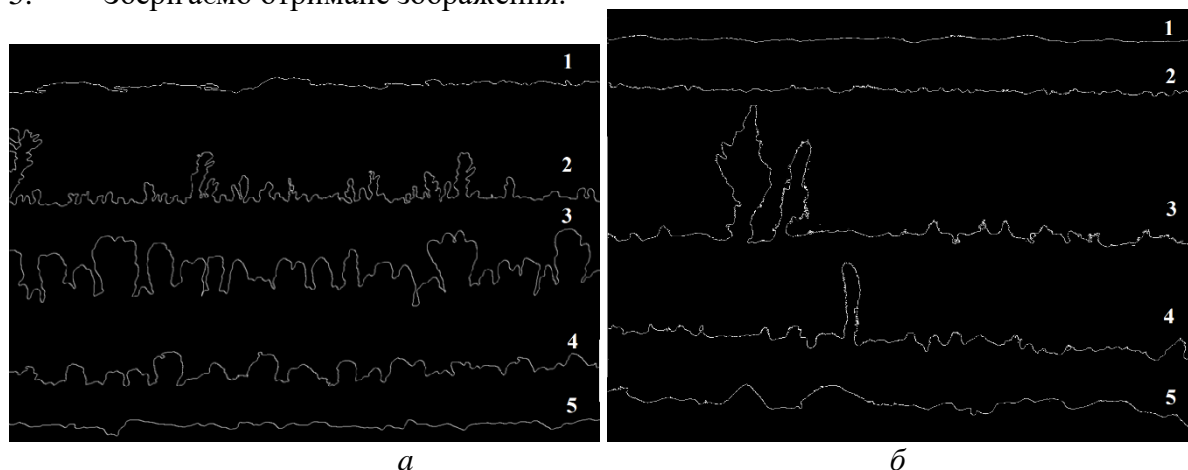


Рис. 5. Інтерфейси електролітично осадженої міді до (а) та після твердофазної реакції з оловом (б)

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.

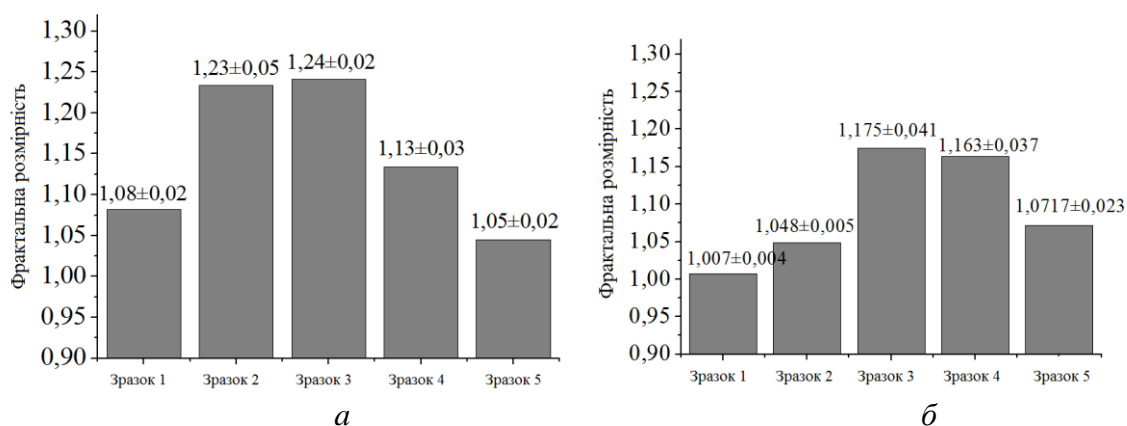


Рис. 6. Гістограми фрактальної розмірності інтерфейсів міді до (а) та після твердофазної реакції з оловом (б)

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. Seriiia «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. Seriiia «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,
vladmorozua@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*