

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

**Фрактальные характеристики дендритов электроосаждения и электрохимической миграции**А. В. Косырев,<sup>1</sup> Ю. В. Рыжикова,<sup>1,а</sup> С. Б. Рыжиков<sup>1</sup><sup>1</sup> *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет  
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2*

Поступила в редакцию 18.05.2022, после доработки 03.06.2022, принята к публикации 08.06.2022.

Продемонстрирована возможность использования предложенной модели стохастических дендритов в процессе самоорганизации для моделирования процессов электроосаждения и электрохимической миграции. Показано соответствие результатов экспериментам, сделан вывод о возможности использования модели для оценки ключевых параметров производства микроэлектроники.

**Ключевые слова:** фракталы, дендриты, фрактальная размерность, электроосаждение, электрохимическая миграция.

УДК: 535.015. PACS: 61.43.Nv; 07.05.Tr.

**ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время активно ведется изучение фрактальных свойств дендритных объектов. Обусловлено это тем, что элементы с дендритоподобной структурой широко используются в различных областях науки, медицины и техники. Так, они нашли применение в медицине на этапе диагностики и разработки новых способов лечения хронических заболеваний, как правило, аутоиммунного типа, сопровождающихся тяжелыми поражениями нервной и кровеносной систем. Кроме того, такие объекты используются в нанотехнологиях при проектировании микросхем, а также в процессах электроосаждения и электрохимической миграции.

В работе Д. Д. Ружицкой и др. (2021. № 5. С. 3 в этом журнале) приводится обзор литературы, посвященный анализу особенностей различных моделей самоорганизации объектов дендритной формы. В том числе рассматривается новый стохастический метод построения двумерных дендритов, впервые предложенный в [1, 2].

Поскольку результаты спектрального и фрактального анализа дендритных объектов показали преимущества новой модели формообразования стохастических дендритных структур перед их аналогами, то отдельный интерес представляет собой анализ конкретных сфер применения нового метода их получения. Таким образом, целью данной работы является разработка способа применения нового метода построения двумерных стохастических дендритных структур, в том числе подбор материалов, используемых в качестве рабочего вещества при их экспериментальной реализации.

**1. ОСОБЕННОСТИ НОВОГО СПОСОБА ПОСТРОЕНИЯ СТОХАСТИЧЕСКИХ ДЕНДРИТОВ**

Фрактальные наноструктуры допускают классификацию по типу структурной группировки, составляющих их частиц [3]. При определенных условиях наночастицы формируют системы дендритной формы. Дендриты представляют собой системы

с рыхлой разветвленной структурой, которая образуется в различных процессах, сопровождающихся агрегацией частиц близких размеров. Оценивая их геометрические и скейлинговые параметры, можно определить физический механизм взаимодействия составляющих частиц [4].

Аналогами реализованных нами стохастических дендритных образований, являются дендриты, полученные в результате применения разных известных алгоритмов — DLA (диффузионно-ограниченная агрегация, ДОА) и ВА (баллистическая агрегация, БА) [5]. При использовании этих моделей на начальном этапе построения дендритов в расчетное поле вносится центр агрегации, к которому присоединяется всякая случайно прикоснувшаяся частица, после чего начинается рост скопления частиц. Такое скопление частиц вокруг одного центра роста порождает образование фрактального кластера. Основная разница между моделями диффузионно-ограниченная агрегация и баллистическая агрегация заключается в том, что в первой частица движется случайным образом, а во второй — по прямой.

Недостатком, ограничивающим возможные применения известных алгоритмов ДОА, БА и их различных модификаций [6], является невозможность моделирования автономного образования большого количества центров роста дендритов и стохастического процесса их самоорганизации. Вследствие этого работы по моделированию дендритных объектов, например [5, 6], часто ограничиваются рассмотрением дендрита как одного фрактального кластера. Такое рассмотрение неприменимо к самоорганизующимся стохастическим процессам фрактального образования дендритов с множеством центров роста.

Предлагаемый нами новый метод построения стохастических дендритных кластеров произвольной симметрии со спонтанно образующимися центрами роста основан на совместном использовании свойств классических агрегационных моделей ДОА и БА с учетом взаимодействия между составляющими дендрит частицами и возможностью задания одновременного движения нескольких частиц. Схема расчета включает также задание количественного

<sup>а</sup> E-mail: ryzhikovaju@physics.msu.ru

критерия образования центров роста кластера [2]. На рис. 1 приведен пример дендритных структур, сформированных в рамках предложенной новой модели роста стохастических двумерных дендритных образований со спонтанно образующимися центрами роста [1, 2].

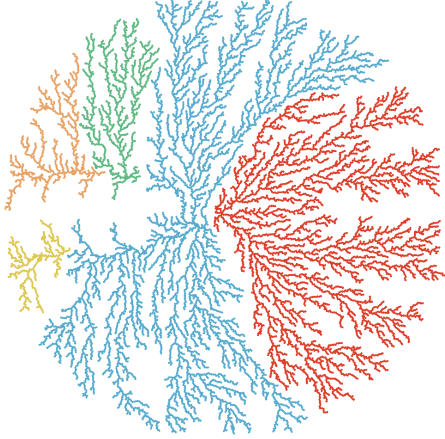


Рис. 1. Пример смоделированной дендритной структуры со спонтанно образовавшимися фрактальными кластерами. Цвет частицы показывает принадлежность к фрактальному кластеру,  $N_{\text{частиц}} = 12000$

## 2. ОСОБЕННОСТИ АЛГОРИТМИЗАЦИИ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ МИГРАЦИИ

Одним из наиболее простых примеров фракталоподобных систем, представляющих собой вариант реализации исследуемой модели, является рост кластеров за счет электроосаждения ионов металлов из водного раствора. Фрактальная природа металлических структур, выращиваемых электроосаждением, в последние годы исследовалась с различных теоретических и экспериментальных точек зрения [7–10] — особенно учитывая ее практическое значение в процессах и технологиях нанопроизводства [11–13]. Хорошо известно, что этот необратимый процесс агрегации является результатом сложного взаимодействия между конвекцией, миграцией и диффузией, макроскопические эффекты которых в основном зависят от концентрации водного раствора, а также от приложенного напряжения [8, 9].

Пусть  $R$  и  $D$  — радиус частицы и дельта перемещения частицы за шаг интегрирования соответственно, эти значения являются параметрами модели. Частицы, оказываясь на расстоянии взаимодействия  $D_{\text{interaction}}$ , сближаются за шаг интегрирования на расстояние, обратно пропорциональное квадрату расстояния между ними и прямо пропорциональное некоторому коэффициенту. В дальнейшем, при достижении критического расстояния  $D_{\text{critical}}$  по отношению к фрактальному кластеру, частицы начинают баллистическое движение.

При моделировании электроосаждения частицы, которые считаются идентичными друг другу, постоянно движутся под действием электрического поля. Пусть частица  $a$

взаимодействует с множеством частиц  $P_{\text{interaction}} = \{b \in P, D_{\text{critical}} < r_{ab} < D_{\text{interaction}}\}$ , где  $r_{ab}$  — расстояние между частицами  $a$  и  $b$ , а  $P$  — множество всех моделируемых частиц. Тогда можем записать перемещение одной частицы за модельный шаг (1):

$$D_a = \sum_{b \in P} \frac{e_{ab}}{r_{ab}^2} g + D_{\text{shift}}, \quad D_{\text{critical}} < r_{ab} < D_{\text{interaction}}. \quad (1)$$

Здесь  $e_{ab}$  — единичный радиус-вектор от частицы  $a$  к частице  $b$ ,  $g$  — коэффициент взаимодействия,  $D_{\text{shift}}$  — сдвиг частицы под действием внешнего поля,  $D_{\text{critical}}$  — расстояние между частицей и кластером, после которого начинается баллистическое движение. Теперь задача состоит в поиске значений  $g$ ,  $D_{\text{shift}}$ , и  $D_{\text{critical}}$  для конкретного вещества.

Для вычисления характерного времени моделируемого интервала  $t$  воспользуемся следующими соотношениями:

$D^2 = 2D_{\text{diff}}t$  — соотношение Эйнштейна–Смолуховского;

$D_{\text{diff}} = \frac{k_b T}{6\pi R n}$  — формула Эйнштейна–Стокса.

Здесь  $D_{\text{diff}}$  — коэффициент диффузии,  $k_b$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура,  $n$  — вязкость среды. Становится очевидно, что допустима оценка (2)

$$t = \frac{3D^2 \pi R n}{k_b T}. \quad (2)$$

Будем считать движение частицы в рамках одного моделируемого интервала равноускоренным. Значит, можно записать (3):

$$D = Vt + \frac{at^2}{2}. \quad (3)$$

Здесь  $V$  — модуль скорости частицы,  $a$  — модуль ее ускорения. В качестве приближения также положим, что прирост модуля скорости частицы за шаг моделирования сравним с модулем ее скорости на предыдущем. Тогда, если на частицу массой  $m$  действует сила  $F$ , получим выражение (4)

$$D = \frac{Ft^2}{m}. \quad (4)$$

Для частиц с зарядами  $q$  можно записать (5)

$$F_{ab} = \frac{kq^2}{r_{ab}^2}. \quad (5)$$

Здесь  $F_{ab}$  и  $r_{ab}$  — сила взаимодействия и расстояние между частицами  $a$  и  $b$  соответственно.

Тогда из (4) и (5) находим, что  $D_{ab} = \frac{kq^2 t^2}{r_{ab}^2 m}$  — перемещение одной частицы по направлению ко второй за время моделируемого интервала. С учетом (1) становится очевидно, что коэффициент взаимодействия будет равен

$$g = \frac{kq^2 t^2}{m}. \quad (6)$$

Для расчета модуля сдвига  $D_{shift}$  под действием разности потенциалов  $U$  считаем, что частица при электроосаждении движется между точками на расстоянии  $d$  (расстояние между электродами). Тогда, обозначив за  $E$  напряженность электрического поля, можно записать (7)

$$F_{shift} = qE = q \frac{U}{d}. \quad (7)$$

А значит,

$$D_{shift} = \frac{qU}{dm} t^2. \quad (8)$$

Как было сказано выше, частица, сближаясь с фрактальным кластером на расстоянии  $D_{critical}$ , начинает баллистическое движение в его сторону. Это расстояние должно быть таким, чтобы как минимум движением в электрическом поле можно было пренебречь (9):

$$|D_{shift}| \ll \left| \sum_{b \in P} \frac{e_{ab}}{r_{ab}^2} g \right|. \quad (9)$$

Частица взаимодействует только с частицами, находящимися на расстоянии  $D_{interaction}$  и ближе. Пренебрежем в данном рассуждении разницей расстояний  $r_{ab} = D_{critical}$  между рассматриваемой частицей  $a$  и частицами  $b \in P_{interaction}$ . Тогда при условии, что все частицы  $b \in P_{interaction}$  находятся с одной стороны от частицы  $a$ , можно записать (10):

$$D_{shift} \ll \frac{1}{2} \frac{\pi D_{interaction}^2}{\pi R^2} \frac{g}{D_{critical}^2} = \frac{g D_{interaction}^2}{2 R^2 D_{critical}^2}. \quad (10)$$

Оценим данное выражение как разницу величин на порядок (11):

$$10 \times D_{shift} = \frac{g D_{interaction}^2}{2 R^2 D_{critical}^2}, \quad (11)$$

$$D_{critical} = \sqrt{\frac{g}{20 D_{shift}} \frac{D_{interaction}^2}{R^2}}, \quad (12)$$

Получается, по заданным в эксперименте значениям  $U, d, T, n, m, q, R$  и  $D_{interaction}$  можно, пользуясь выражениями (6), (8) и (12), оценить значения  $g, D_{shift}$  и  $D_{critical}$  — эти параметры и будут отличать поведение модели для разных веществ в случае моделирования процесса электроосаждения.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

В статье [7] авторы приводят количественные характеристики процесса электроосаждения  $\text{CuSO}_4$  в нормальных условиях при различных значениях напряжения. Моделирование проводилось в соответствии со значениями  $n = 2.5$  сП,  $R = 0.072$  нм,  $d = 2.5$  см,  $T = 293$  К,  $m = 105.5 \times 10^{-27}$  кг,  $q = 3.2 \times 10^{-19}$  Кл [7, 14, 15]. Напряжение  $U$  меняется на отрезке от 5 до 10 В с шагом в 1 В [7].

Стоит отметить, что моделирование полного дендрита, линейными размерами соответствующего полученным экспериментальным путем, заняло бы крайне много времени, поскольку предельный размер сетки должен был бы составлять порядка 27 млн ячеек. С другой стороны, можно показать, что при моделировании фрактальная размерность получаемых дендритов выходит на плато, а значит, не нуждается в дальнейшем уточнении. По этой причине предельный размер сетки был существенно ограничен.

Таким образом, приведенные в таблице результаты демонстрируют частичное качественное соответствие моделирования эксперименту и расхождение количественных данных. Последнее может быть связано с отличающимися подходами к расчету фрактальных размерностей, в то время как первое указывает на потенциальную неточность модельных предположений.

Таблица. Зависимость фрактальной размерности от разности потенциалов

$U, \text{В}$	$D, \text{эксперимент}$	$D, \text{моделирование}$
5	1.34	1.48
6	1.31	1.49
7	1.25	1.50
8	1.24	1.51
9	1.34	1.52
10	1.38	1.53

Другим примером образования дендритов может служить электрохимическая миграция (ЕСМ), вызывающая сбой в виде коротких замыканий между проводящими дорожками и выводами в межсоединениях микросхем, особенно на печатных монтажных платах. На параметры процесса роста дендритов влияют функциональные (электрические) и окружающие условия, а также состав материала полос металлизации и отделки поверхности.

Оценку времени жизни межсоединений проводят чаще всего посредством методов ТНВ (тенденция температуры и влажности) и WDT (тестирование капель воды) [16, 17]. В то время как первый требует сотни часов для проведения только одного эксперимента, последний обладает другим существенным недостатком — крайне низкой стабильностью результатов. С другой стороны, оказывается возможным провести моделирование в рамках предложенной модели.

Для рассмотрения были выбраны эксперименты с медью, серебром и латунию. Аналогично опытам с электроосаждением рассчитаны параметры моделирования. Для каждого вещества проводилась серия моделирований, после чего сравнивались полученные распределения фрактальных размерностей (рис. 2) с экспериментальными (рис. 3).

Результаты демонстрируют качественное соответствие эксперименту. Количественную оценку результатов дать достаточно точно не представляется возможным, поскольку авторы статьи [16] не дают

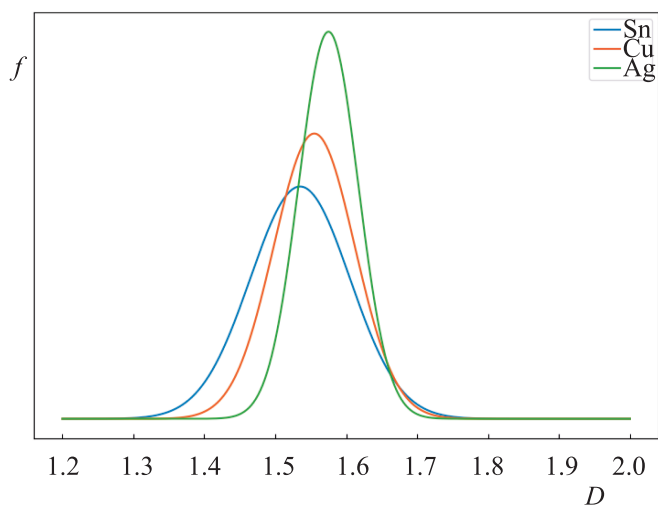


Рис. 2. Полученное моделированием распределения плотности вероятности  $f$  фрактальных размерностей  $D$

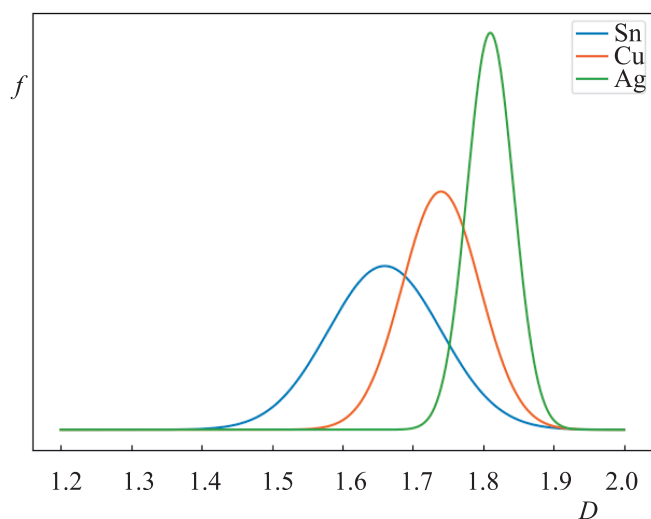


Рис. 3. Экспериментально полученные распределения плотности вероятности  $f$  фрактальных размерностей  $D$  дендритов электромиграции для различных веществ [16]

конкретики относительно методов расчета фрактальной размерности, более того, они явно пишут об использовании нескольких методов ее расчета. Средние значения экспериментально полученных распределений превышают 1.8, что не согласуется с результатами некоторых других статей (см. работу Д. Д. Ружицкой и др. 2021 г, № 5, С. 3 в этом журнале). Можно предположить, что это следствие нестабильности метода WDT, однако единственное значение, представленное в [16] сразу в нескольких вариантах расчета фрактальной размерности дает повод считать выбор коллегами основного варианта для представления данных ошибочным, поскольку значения для латуни отвергнутого авторами метода совпадали с точностью до погрешности с модельными значениями. Пример смоделированного дендрита можно видеть на рис. 4.

Можно сделать вывод, что результаты демонстрируют наибольшую фрактальную размерность латуни и наименьшую — серебра. Различные значения стандартного отклонения объясняются наилучшими условиями образования подвижных кластеров

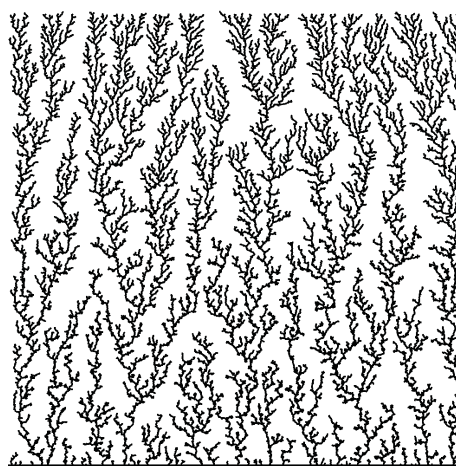


Рис. 4. Пример смоделированного дендрита в процессе электрохимической миграции (серебро,  $N_{частиц} \approx 330000$ )

частиц вблизи катода для частиц, подверженных более высокой агрегации, что ведет к неравномерной заполненности моделируемого поля в той же области. В нашем случае результаты согласуются с теоретическими предсказаниями.

Соотношение

$$D_{Sn} < D_{Cu} < D_{Ag}$$

ведет к уже известному выводу [13] о среднем времени отказа печатных плат, основанных на рассматриваемых элементах:

$$MTTF_{Sn} > MTTF_{Cu} > MTTF_{Ag}.$$

Данный факт согласуется как с результатами экспериментов ТНВ, так и с результатами WD-тестов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определение общих закономерностей, определяющих связь между фрактальными свойствами дендритов и их различными характеристиками, является фундаментальной проблемой фрактальной оптики. Ее решение применительно к дендритам позволит выработать единые критерии для идентификации широкого класса фрактальных дендритов.

В данной работе продемонстрирована возможность применения подхода [1, 2] для моделирования процессов электроосаждения и электрохимической миграции. Показано соответствие результатов экспериментам, сделан вывод о возможности использования предложенной модели для оценки ключевых параметров производства микроэлектроники.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рыжикова Ю.В., Ковальчук М.В., Короленко П.В., Косырев А.В. // Ученые записки физического ф-та Московского ун-та. 2020. N 4. 2040301.
2. Косырев А.В., Короленко П.В., Рыжикова Ю.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2021. 85, № 1. С. 74. (Kosyrev A.V., Korolenko P.V., Ryzhikova Yu.V. // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics. 2021. 85, N 1. P. 74.)

3. Короленко П.В., Косырев А.В., Ружицкая Д.Д., Рыжиков С.Б., Рыжикова Ю.В. // *Физические основы приборостроения*. 2021. **10**, N 1. С. 62.
4. Chiganova G.A. // *Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies*. 2008. **1**(2). P. 155.
5. Witten T.A., Sander L.M. // *Phys. Rev. Lett.* 1981. **47**. P. 1400.
6. Nicolás-Carlock J. R., Carrillo-Estrada J. L., Dossetti V. // *Scientific reports*. 2016. **6**. P. 19505.
7. Santos N.M., Santos D.M. // *Chaos, Solitons & Fractals*. 2018. **116**. P. 381.
8. Sagués F., Mas F., Vilarrasa M., Costa J.M. // *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 1990. **278**, Is. 1–2. P. 351.
9. Trigueros P.P., Claret J., Mas F., Sagués F. // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1991. **312**, Is. 1–2. P. 219.
10. Huria Ibrahim, Hiba Farah, Amal Zein Eddin, Samih Isber, Rabih Sultan // *Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science*. 2017. **27**, N 8. P. 083111.
11. Bicelli L.P., Bozzini B., Mele C., D'Urzo L. // *International Journal of Electrochemical Science*. 2008. **3**. P. 356.
12. Bruyn J.R. // *Physical Review E*. 1997. **56**. P. 3326.
13. Gebara P., Gebarab M., Owczarek A. // *Acta Physica Polonica Series A*. 2020. **138**. P. 287.
14. Бугаенко Л.Т., Рябых С.М., Бугаенко А.Л. // *Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия*. 2008. **49**, № 6. С. 363. (Bugaenko L.T., Ryabykh S.M., Bugaenko A.L. // *Moscow Univ. Chem. Bull.* 2008. **63**. P. 303.)
15. Неверная О.Г., Целуйкин В.Н., Соловьева Н.Д., Целуйкина Г.В. // *Вестник СГТУ*. 2009. № 38. С. 86.
16. Dominkovics C., Harsányi G. // *Microelectronics Reliability*. 2008. **48**. N 10. P. 1628.
17. Sarveswaran C., Othman N., Ali M., Ani F., Samsudin Z. // *AIP Conference Proceedings*. 2015. **1678**. P. 040003.

### The Fractal Characteristics of Electrodeposition and Electrochemical Migration Dendrites

A.V. Kosyrev, Yu.V. Ryzhikova<sup>a</sup>, S.B. Ryzhikov

*Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia*

*E-mail: <sup>a</sup>ryzhikovaju@physics.msu.ru*

The proposed model of stochastic dendrites in the process of self-organization has been shown to be capable of modeling electrodeposition and electrochemical migration. The results agree with experimental data. It has been concluded that the model can be used to evaluate the key parameters of microelectronics production.

*Keywords:* fractals, dendrites, fractal dimension, electrodeposition, electrochemical migration.

PACS: 61.43.Hv; 07.05.Tr

*Received 18 May 2022.*

English version: *Moscow University Physics Bulletin*. 2022. **77**, No. 5. Pp. 723–727.

#### Сведения об авторах

1. Косырев Алексей Васильевич — студент; тел.: (495) 939-57-40, e-mail: leshakosyrev@gmail.com.
2. Рыжикова Юлия Владимировна — канд. физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-57-40, e-mail: ryzhikovaju@physics.msu.ru.
3. Рыжиков Сергей Борисович — доктор пед. наук, доцент; тел.: (495) 939-57-40, e-mail: ryzhikovaju@physics.msu.ru.