

Д. ф.-м. н. В. В. НОВИКОВ, Е. А. НЕЖЕВЕНКО

Украина, Одесский национальный политехнический университет  
E-mail: novikov@te.net.uaДата поступления в редакцию  
20.09 2005 г.Оппонент д. ф.-м. н. З. Д. КОВАЛЮК  
(ЧО Ин-та проблем материаловедения,  
г. Черновцы)КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОВОДИМОСТИ  
КОМПОЗИТОВ С ХАОТИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ

*Предлагается схема вычисления эффективной проводимости композита с хаотической структурой на основе модели перколяционной решетки.*

Прогресс в радиоэлектронике связан с использованием новых материалов, таких как наполненные полимеры, стеклокерамика и другие. В радиоэлектронной аппаратуре находят широкое применение наполненные полимерные материалы, в том числе и электропроводящие композиты (клеи, цементы, пасты, эмали, эластомеры и пластмассы). Токопроводящие клеи, цементы, пасты используют при электрическом монтаже для получения внутренних соединений в схемах, для восстановления проводящих участков печатных схем, для крепления активных элементов в гибридных схемах, для радиочастотного экранирования [1].

По сравнению с металлическими проводниками электропроводящие композиты обладают такими преимуществами как высокая коррозионная стойкость, легкая обрабатываемость при изготовлении изделий сложной формы, эластичность и гибкость, возможность эксплуатации при многократных деформациях, доступность и невысокая стоимость по сравнению с металлическими проводниками, возможность получения анизотропных структур.

Твердые и эластичные изделия из токопроводящих композитов также находят применение в качестве нагревательных элементов, в качестве заземляющих элементов, в виде гибких экранов, обеспечивают безопасное термостатирование аппаратов и приборов.

Задача прогнозирования свойств токопроводящих композитов до настоящего времени не нашла своего адекватного решения. В нашей работе на основе компьютерного моделирования исследована проводимость композита с хаотической структурой.

Анализ физических свойств микронеоднородных сред (МНС) с хаотической структурой невозможно обеспечить методами статистической физики [2], поэтому для описания структуры МНС применяют методы фрактальной геометрии и теории перколяции [3]. (Термин «перколяция» в переводе с английского обозначает просачивание, протекание; впервые был употреблен в 1957 г. Бродбентом и Хаммерсли [4].)

Фракталы являются хорошей геометрической моделью структуры МНС. Слово «фрактал» образовано

от латинского fractus и в переводе означает *состоящий из фрагментов*. Термин «фрактал» был предложен Б. Мандельбротом в 1975 г. для обозначения нерегулярных, самоподобных структур [5, 6]. Самоподобие является одним из основных признаков фракталов. В самом простом случае небольшая часть фрактала содержит информацию о всем фрактале. В этом случае для описания среды вводятся макроскопические величины, зависящие от масштаба усреднения, что и позволяет избежать сложного и не всегда применимого статистического описания. Применение простых моделей образования и иерархического роста фрактального множества с подходящими фрактальными размерностями позволяет получить количественное описание различных свойств конкретных неоднородных сред с хаотической структурой.

**Модель структуры композита**

В качестве модели структуры МНС будем рассматривать композит, который состоит из частиц двух типов — черных и белых, при этом будем иметь два вида связей: черную, соединяющую две черных частицы, и белую — во всех остальных случаях (рис. 1).

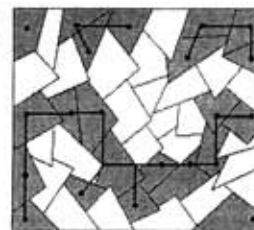


Рис. 1. Структура композита

Согласно рис. 1 получим трехмерную (плоскую в двумерном случае) прямоугольную решетку, состоящую из узлов и связей (рис. 2). Будем считать черные связи проводящими и имеющими одинаковое сопротивление  $R$ .

Число всех связей  $k=2mn+m-n$ , где  $m$  — число связей вдоль одного ребра по направлению протекания;  $n$  — число связей вдоль одного ребра, перпендикулярного направлению протекания.

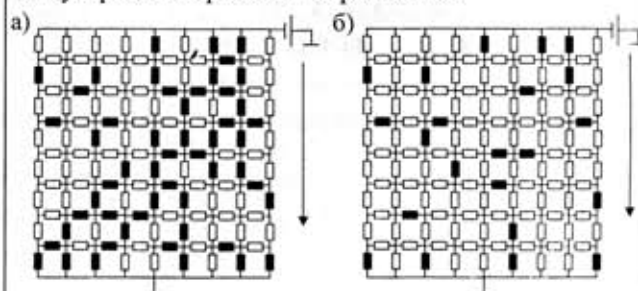


Рис. 2. Конфигурации плоских решеток:

*a* — несвязанное множество черных связей; *b* — связанное множество

В качестве модели МНС исследуем плоскую и пространственную прямоугольную решетку, состоящую из связей, каждая из которых с вероятностью  $p$  принадлежит первому (проводящему — «черному») компоненту. Будем различать два вида конфигураций решеток — содержащую связанное множество (СМ) черных связей (рис. 2, а) или несвязанное множество (НСМ) (рис. 2, б). Для образования СМ черные связи должны соединять две противоположных грани плоской (пространственной) решетки в направлении протекания. Направление протекания показано стрелкой.

В случае объемных решеток число всех связей  $k$  равно

$$k = m(n+1)(l+1) + n(m-1)(l+1) + l(n+1)(m-1) = 3mnl + 2mn + 2ml - 2nl + m - n - l.$$

Здесь  $l$  — число связей вдоль бокового ребра, перпендикулярных направлению протекания.

### Проводимость при случайном распределении черных и белых связей

В связи со сложностью перебора всех конфигураций черных и белых связей, образующих СМ, для решеток больших размерностей при вычислении их проводимости использовался численный метод — метод Монте-Карло, который состоит в моделировании случайного распределения связей. Это распределение повторяется  $N$  раз, независимо от предыдущего, потом производятся необходимые вычисления (рассчитывается проводимость решетки и функция вероятности  $R(p)$ ), затем результаты вычислений усредняются. Для использования этого метода было введено множество  $D$ , которое определяет, сколько черных связей случайным образом будет разбросано на решетке.

Для оценки необходимого количества распределений (разбросов «черных» связей по решетке) при заданной точности вычисления эффективной проводимости воспользуемся формулой [7, с. 89]

$$n = \frac{1}{\frac{\Delta^2}{t^2 v (1-v)} + \frac{1}{N}}, \quad (1)$$

где  $n$  — объем выборки;  
 $\Delta$  — величина допустимой ошибки;  
 $t$  — коэффициент, соответствующий доверительной вероятности;  
 $v$  — доля признака  $X$  в генеральной совокупности;  
 $N$  — объем генеральной совокупности.

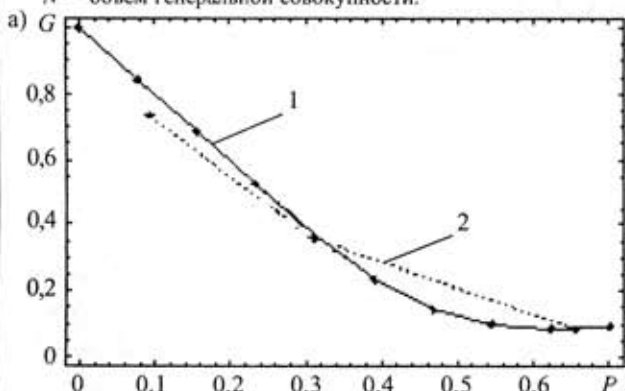


Рис. 4. Сравнение эффективной проводимости при случайном разбросе (1) и при упорядоченном распределении (2), умноженной на  $R(p)$ , для плоской решетки:

а — размерность решетки  $m=8$  и  $n=8$ ,  $\sigma_2=10^{-4}$ ,  $N=10000$ ; б — размерность решетки  $m=8$ ,  $n=8$  и  $l=8$ ,  $\sigma_2=10^{-4}$ ,  $N=100$

Для узлов плоской решетки размерностью  $m \times l$  и трехмерной решетки размерностью  $m \times n \times l$  были составлены уравнения Кирхгофа в следующем виде:

$$\sum_{i=1}^k \sigma_i (\varphi_i - \varphi_{i-1}) - \sum_{i=1}^k \sigma_i' (\varphi_i - \varphi_{i-1}) = 0, \quad (2)$$

где  $\sigma_i, \sigma_i'$  — проводимость  $i$ -й связи, соответственно входящей в узел  $a_{i1}$  ( $a_{i2}$ ) и исходящей из него по направлению протекания;

$\varphi_i$  — потенциал  $i$ -го узла;

$$\sigma_i \sigma_i' = \begin{cases} \sigma_1, & \text{если } i \in D; \\ \sigma_2, & \text{если } i \notin D. \end{cases}$$

Значение множества  $D$  изменяется от 1 (одна черная связь) до числа всех связей  $k$ , так же можно задать шаг изменения значения  $\Delta D$ . Каждое случайное распределение связей проводится  $N$  раз, значение  $N$  задается в зависимости от необходимой точности и скорости вычисления. При образовании СМ черными связями для решетки рассчитывается значение проводимости усредняется для каждого значения множества  $D$  (см. Приложение, табл. 1). Для значений множества  $D$  рассчитывалось также отношение числа проводящих конфигураций к числу всех конфигураций случайного распределения, т. е. функцию  $R(p)$ .

### Результаты расчетов

При расчете эффективной проводимости исследуемой решетки значения проводимости черных связей задавались равными  $\sigma_1=1$ ; для белых связей значения проводимости были равны  $\sigma_2=10^{-4}$ , где  $1 < x < 10$ .

Были проведены вычисления эффективной проводимости решетки  $\sigma$  (рис. 2) и функции вероятности

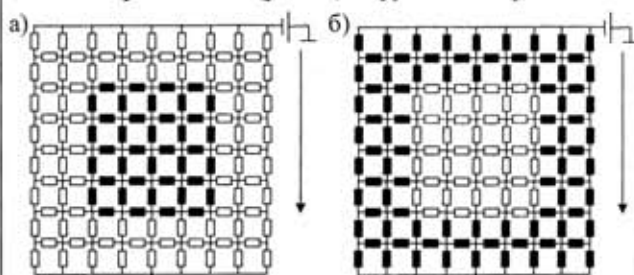
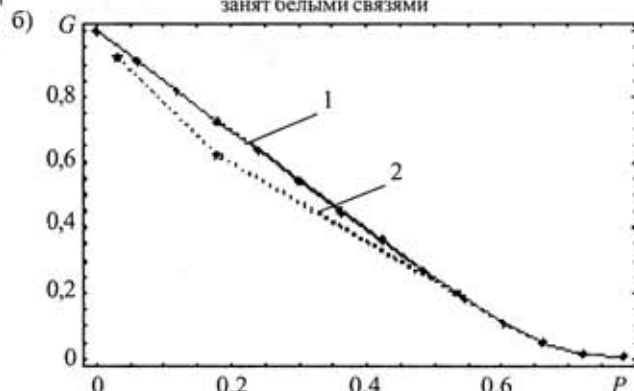


Рис. 3. Конфигурации решеток с распределением связей типа «прямоугольник в прямоугольнике»:

а — центр решетки занят черными связями; б — центр решетки занят белыми связями



$R(p)$ , которая определялась как отношение числа соединяющих множеств из проводящих связей (СМ) к числу всех возможных конфигураций при заданной концентрации проводящих связей  $p$  при их хаотическом распределении на решетке.

Также были рассчитаны эффективные проводимости для решетки с упорядоченным распределением связей в случае, когда в ее центре находились решетки меньших размерностей (рис. 3).

Для каждого значения размерности вложенной решетки из белых связей для решетки с упорядоченным распределением связей (рис. 3, б) было вычислено значение эффективной проводимости всей решетки (см. Приложение табл. 4, 6).

На рис. 4 представлены результаты расчетов эффективной проводимости решеток с хаотическим распределением связей.

Полученные результаты позволяют обосновать следующую схему вычисления эффективной проводимости композитов с хаотической структурой: *проводимость композита, содержащего СМ, со случайным распределением связей равна проводимости композита, содержащего СМ, с упорядоченным распределением связей (типа «прямоугольник в прямоугольнике»), умноженной на вероятность принадлежности черной связи СМ* (табл. 4, 6, рис. 4, 5).

**Выводы**

С помощью компьютерного моделирования была создана модель хаотической (неупорядоченной) структуры композита на трехмерной (плоской в двумерном случае) решетке, имеющей два сорта проводимости связей — «хорошо» проводящие и «слабо» проводящие. С помощью метода Монте-Карло было смоделировано случайное распределение проводящих и слабо проводящих связей и определена вероятность образования перколяционных кластеров (соединяющих множеств) в композите в зависимости от концентрации проводящих связей. Были рассчитаны проводимости решетки при наличии в ней соединяющего мно-

жества, образованного проводящими связями. Также были рассчитаны проводимости для решетки с упорядоченным распределением связей в случае, когда в ее центре находились решетки меньших размерностей, занятые слабо проводящими связями.

Полученные результаты позволили обосновать схему вычисления эффективной проводимости композитов с хаотической структурой.

**Приложение**

**Проводимость.** Расчеты проводились для двухкомпонентного композита с хаотической структурой: проводимость первого компонента  $\sigma_1=1$ , проводимость второго  $\sigma_2=10^{-4}$ . В случае образования черными связями СМ были рассчитаны средние значения эффективной проводимости решетки при переборе всех комбинаций расположения черных и белых связей. Результаты расчетов представлены в табл. 1, 2.

С помощью метода Монте-Карло были рассчитаны эффективные проводимости при случайном распределении черных и белых связей — см. табл. 3 и 4.

**Функция вероятности.** Функция  $R(p_0)$  является суммой вероятности всех вариантов расположения черных и белых связей, образующих СМ, при концентрации черных связей  $p_0$  и может быть записана в виде

$$R(p_0) = \sum_{i=0}^k A_i p_0^i (1-p_0)^{k-i}, \tag{3}$$

где  $k$  — число всех связей;

$k = 2mn + m - n$  для плоской решетки;

$k = m(n+1)(l+1) + n(m-1)(l+1) + l(n+1)(m-1)$  для трехмерной решетки;

$m$  — число связей одного ребра вдоль направления протекания;

$n$  — число связей одного ребра, перпендикулярных направлению протекания;

$l$  — число связей бокового ребра, перпендикулярных направлению протекания (для трехмерной решетки);

$i$  — число проводящих связей;

$A_i$  — число возможных конфигураций СМ при заданном  $p$ .

Для вычисления коэффициентов  $A_i$  был проведен перебор всех возможных конфигураций расположения черных и белых связей, образующих СМ. Для расчета была разработана программа в пакете Mathematica.

Таблица 1

Среднее значение эффективной проводимости плоской решетки размерностью  $l_x \times l_y$

Количество черных связей	2x1 k=5	2x2 k=8	2x3 k=11	3x1 k=8	3x2 k=13	3x3 k=18	4x1 k=11	4x2 k=18
1	—	—	—	—	—	—	—	—
2	0,50005	0,3334	0,250075	—	—	—	—	—
3	0,458431	0,313231	0,238196	0,50005	0,3334	0,250075	—	—
4	0,680051	0,331076	0,242259	0,464362	0,315874	0,239672	0,50005	0,3334
5	1	0,450951	0,273485	0,451592	0,30314	0,231293	0,470069	0,318598
6	—	0,618623	0,354335	0,568275	0,301746	0,226476	0,44987	0,305809
7	—	0,808927	0,465774	0,754513	0,319909	0,226931	0,451069	0,296706
8	—	1	0,593586	1	0,3793	0,235706	0,522439	0,292807
9	—	—	0,727887	—	0,47044	0,25759	0,639426	0,296523
10	—	—	0,863876	—	0,58676	0,298605	0,799165	0,312783
11	—	—	1	—	0,719674	0,35762	1	0,349327
12	—	—	—	—	0,860148	0,431774	—	0,405174
13	—	—	—	—	1	0,517255	—	0,47867
14	—	—	—	—	—	0,609946	—	0,567539
15	—	—	—	—	—	0,70638	—	0,668457
16	—	—	—	—	—	0,80425	—	0,777115
17	—	—	—	—	—	0,902303	—	0,888992
18	—	—	—	—	—	1	—	1

Таблица 2

Среднее значение эффективной проводимости трехмерной решетки размерностью  $l_x \times l_y \times l_z$

Количество черных связей	$1 \times 2 \times 1$ $k=12$	$1 \times 2 \times 2$ ( $2 \times 2 \times 1$ ) $k=19$	$1 \times 3 \times 1$ $k=20$
1	—	—	—
2	0,250075	0,16675	—
3	0,236213	0,160063	0,250075
4	0,235981	0,157818	0,238184
5	0,257672	0,16147	0,228416
6	0,32669	0,173853	0,221697
7	0,422039	0,199034	0,219359
8	0,531066	0,240672	0,224111
9	0,646361	0,294779	0,240392
10	0,764428	0,357037	0,273443
11	0,88237	0,424169	0,320791
12	1	0,494069	0,379482
13	—	0,565481	0,44682
14	—	0,637666	0,52031
15	—	0,710186	0,597746
16	—	0,782786	0,677401
17	—	0,855331	0,758079
18	—	0,927743	0,83899
19	—	1	0,919627
20	—	—	1

Таблица 3

Значения эффективной проводимости при случайном распределении связей (размерность решетки  $m=8$  и  $n=8$ ,  $k=128$ ,  $\sigma_2=10^{-4}$ ,  $\Delta D=10$ ,  $N=10000$ )

Количество белых связей	Среднее значение проводимости решетки, содержащей СМ
0	1
10	0,84329
20	0,685342
30	0,525519
40	0,367427
50	0,232992
60	0,142212
70	0,0985342
80	0,0858664
90	0,092491
100	—
110	—
120	—

Таблица 4

Сравнение значений эффективной проводимости плоской решетки при упорядоченном и случайном расположении связей (размерность решетки  $m=8$  и  $n=8$ ,  $\sigma_2=10^{-4}$ ,  $N=10000$ )

Количество белых связей	Эффективная проводимость с упорядоченным расположением связей	Произведение эффективной проводимости с упорядоченным расположением связей и вероятности принадлежности черной связи СМ	Среднее значение эффективной проводимости при случайном разбросе связей (метод Монте-Карло)
12	0,808729	0,732911	0,811255
40	0,517944	0,356087	0,367427
84	0,242525	0,083368	0,0888397

Таблица 5

Значения эффективной проводимости при случайном распределении связей (размерность решетки  $m=8$ ,  $n=8$  и  $l=8$ ,  $k=1656$ ,  $\sigma_2=10^{-4}$ ,  $\Delta D=100$ ,  $N=100$ )

Количество белых связей	Среднее значение проводимости решетки, содержащей СМ
0	1
100	0,907578
200	0,817105
300	0,723133
400	0,635942
500	0,543597
600	0,449394
700	0,361803
800	0,369559
900	0,186014
1000	0,108669
1100	0,0490675
1200	0,0145448
1300	0,00833295

Таблица 6

Сравнение значений эффективной проводимости плоской решетки при упорядоченном и случайном расположении связей (размерность решетки  $m=8$ ,  $n=8$  и  $l=8$ ,  $\sigma_2=10^{-4}$ ,  $N=100$ )

Количество белых связей	Значение эффективной проводимости с упорядоченным расположением связей	Произведение эффективной проводимости с упорядоченным расположением связей и вероятности принадлежности черной связи СМ	Среднее значение эффективной проводимости при случайном разбросе связей (метод Монте-Карло)
54	0,950715	0,919714	0,951716
300	0,759288	0,621736	0,715934
882	0,42471	0,198506	0,200505

Для трехмерных решеток размерностью  $1 \times 2 \times 1$ ,  $1 \times 2 \times 2$  ( $2 \times 2 \times 1$ ) и  $1 \times 3 \times 1$  были вычислены коэффициенты  $A_i$  для функции  $R(p_0)$ . На основе расчета функции был определен порог протекания  $p_c$ , который является вещественным корнем уравнения  $p_c = R(p_c)$ , лежащим в интервале  $[0..1]$ .

Решетка  $1 \times 2 \times 1$ :

$$R(p) = 4p^2(1-p)^{10} + 48p^3(1-p)^9 + 238p^4(1-p)^8 + 616p^5(1-p)^7 + 856p^6(1-p)^6 + 776p^7(1-p)^5 + 493p^8(1-p)^4 + 220p^9(1-p)^3 + 66p^{10}(1-p)^2 + 12p^{11}(1-p) + p^{12};$$

$$p_c = 0,208463.$$

Решетка  $1 \times 2 \times 2$  ( $2 \times 2 \times 1$ ):

$$R(p) = 6p^2(1-p)^{17} + 116p^3(1-p)^{16} + 1017p^4(1-p)^{15} + 5301p^5(1-p)^{14} + 18077p^6(1-p)^{13} + 42257p^7(1-p)^{12} + 70612p^8(1-p)^{11} + 90186p^9(1-p)^{10} + 91664p^{10}(1-p)^9 + 75414p^{11}(1-p)^8 + 50362p^{12}(1-p)^7 + 27130p^{13}(1-p)^6 + 11628p^{14}(1-p)^5 + 3876p^{15}(1-p)^4 + 969p^{16}(1-p)^3 + 171p^{17}(1-p)^2 + 19p^{18}(1-p) + p^{19};$$

$$p_c = 0,13842.$$

Решетка  $1 \times 3 \times 1$ :

$$R(p) = 4p^3(1-p)^{17} + 84p^4(1-p)^{16} + 816p^5(1-p)^{15} + 4818p^6(1-p)^{14} + 19100p^7(1-p)^{13} + 52822p^8(1-p)^{12} + 102940p^9(1-p)^{11} +$$

$$+ 142578p^{10}(1-p)^{10} + 147528p^{11}(1-p)^9 + 118541p^{12}(1-p)^8 + 75520p^{13}(1-p)^7 + 38376p^{14}(1-p)^6 + 15456p^{15}(1-p)^5 + 4842p^{16}(1-p)^4 + 1140p^{17}(1-p)^3 + 190p^{18}(1-p)^2 + 20p^{19}(1-p) + p^{20};$$

$$p_c = 0,373991.$$

#### ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Базарова Ф. Ф. Органические и неорганические полимеры в конструкциях радиоэлектронной аппаратуры.— М.: Сов. радио, 1974 г.
2. Privalko V. P., Novikov V. V. The science of heterogeneous polymers: structure and thermophysical properties.— Chichester—New York—Brisbane—Toronto—Singapore: J. Wiley, 1995.
3. Proceedings of Sixth International Symposium, "Fractals in physics", Trieste.— 1985.— Amsterdam: North-Holland, 1986.
4. Broadbent S. R., Hammersley J. M. Percolation processes // Proc. Camb. Phil. Soc.— 1957.— Vol. 53.— P. 629—641.
5. Mandelbrot B. B. Fractals, form, chance and dimension.— San Francisco: Freeman and Co., 1977.
6. Mandelbrot B. B. The fractal geometry of nature.— New York: Freeman and Co., 1983.
7. Кокрен У. Методы выборочного исследования.— М.: Мир, 1976.

Е. Л. ЖАВЖАРОВ, д. ф.-м. н. В. М. МАТЮШИН

Украина, Запорожский национальный технический университет  
E-mail: jin@zntu.edu.ua

Дата поступления в редакцию  
19.09 2005 г.

Оппонент к. т. н. В. Е. КУТНИЙ  
(ХФТИ, г. Харьков)

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ МОДИФИКАЦИЯ МЕДНЫХ ПЛЕНОК ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА

*Показана возможность низкотемпературной модификации в среде атомарного водорода свойств медных пленок, являющихся основой для создания медной металлизации.*

Достаточно важным на сегодняшний день вопросом микроэлектроники и электроники вообще является вопрос надежности и качества металлических пленок — как для нанесения металлизации в виде токопроводящих дорожек внутри интегральных схем (ИС), так и при производстве печатных плат. На качество и надежность металлических пленок, используемых для металлизации, влияют такие параметры пленки как адгезия, геометрия, определяющая электрические параметры пленки, структура пленки и ее однородность.

Тенденция развития микроэлектроники к микроминиатюризации привела к увеличению плотности упаковки ИС, а значит и к уменьшению геометрии пассивных элементов ИС — металлизации. Необходимость высокого быстродействия, стабильности, малых размеров привела к тому, что на смену достаточно технологичной алюминиевой металлизации пришла медная металлизация. Так, проводимость меди в два раза выше, чем у алюминия, и почти в 3 раза выше, чем у вольфрама, к тому же электромиграционные свойства меди в десять раз лучше, чем у алюминия.

Однако медь нельзя наносить таким же способом, как и алюминий. Во-первых, применение медной металлизации требует применения барьерного подслоя, к которому адгезия меди невысока, во-вторых, геометрические размеры медной металлизации меньше, что в совокупности формирует особые требования к технологии нанесения медной пленки. Для улучшения адгезионных свойств пленок используются многослойная металлизация [1] или последующая обработка слоя металлизации в активной среде для улучшения ее свойств [2].

Одним из перспективных направлений, позволяющих проводить целенаправленное изменение свойств поверхности, является воздействие на нее активных газовых частиц, в частности атомарного водорода. Поверхность, будучи центром рекомбинации атомарного водорода в молекулярный, оказывается под воздействием выделяемой при этом энергии (4,48 эВ на 1 акт рекомбинации) [4]. Известно, что такое взаимодействие будет сопровождаться рядом эффектов — диффузией атомов пленки в подложку [4], распылением атомов пленки [5], химической реакцией [6] и т. д. На основании вышеизложенного представляется возможной модификация структурных свойств пленок под воздействием атомарного водорода.

Цель данной работы — на примере системы "медь—кремний" выявить возможное изменение структурных свойств пленок меди под воздействием атомарного