

УДК 539.4539.61

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕШЕТОЧНЫХ ДЕФЕКТОВ НА РАБОТУ РАЗДЕЛЕНИЯ СОЕДИНЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2023 г. Т. М. Махвиладзе¹, М. Е. Сарычев¹, *¹Физико-технологический институт имени К.А. Валиева РАН НИЦ
“Курчатовский институт”, Нахимовский проспект, 36/1, Москва, 117218 Россия

*E-mail: sarych@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.04.2023 г.

После доработки 10.07.2023 г.

Принята к публикации 10.07.2023 г.

С целью исследования прочностной надежности межсоединений развита обобщенная модель для количественной оценки влияния неравновесных точечных кристаллических дефектов на величину работы обратимого разделения соединенных материалов по границе (интерфейсу) их соединения, обобщающая подход, предложенный ранее авторами к описанию механизма адсорбции дефектов в интерфейсную область. Разработанная модель позволяет не ограничиваться ситуацией, когда дефекты каждого из контактирующих материалов распределяются в границе независимо, по своим подрешеткам, а учитывать также и переходы дефектов между этими подрешетками, что существенно расширяет возможности применения полученных теоретических результатов. Сформулирована соответствующая система уравнений, позволяющая найти и исследовать величину работы обратимого разделения как функцию концентраций дефектов в объемах материалов. В случае, когда дефектами являются атомы примеси внедрения, аналитическими методами детально исследован вопрос о величине критических концентраций примесей, при которых работа обратимого разделения обращается в нуль и соединение материалов становится термодинамически неустойчивым; выяснена роль переходов дефектов между подрешетками, в которых дефекты локализуются в интерфейсе. Выполнены оценки концентраций примеси, при которых может реализоваться эффект неустойчивости интерфейса, существенным образом влияя на характеристики надежности межсоединений.

Ключевые слова: работа разделения, интерфейс, решеточные дефекты, адсорбция, химический потенциал

DOI: 10.31857/S0544126923700527, EDN: SNZQAF

1. ВВЕДЕНИЕ

Широкое использование многослойных пленочных структур в современных технологиях создания элементной базы нано- и субмикросистем требуют детального экспериментального и теоретического изучения их свойств. Одной из главных задач является исследование прочностной надежности границ соединения (интерфейсов) прилегающих слоев в зависимости от их дефектности, то есть влияния качества соединенных материалов на адгезионную стойкость интерфейса между ними [1–3]. Таким образом, актуальной является разработка физических и математических моделей, позволяющих оценивать влияния дефектности на прочностные характеристики границ соединений.

Прочность границ соединенных материалов определяется величиной уменьшения энергии поверхностей материалов при образовании их соединенного состояния. В расчете на единицу площади границы это уменьшение, называемое ра-

ботой адгезии или работой обратимого разделения W_a (работа, которую необходимо совершить, чтобы разделить соединенные материалы обратимым образом в изотермических условиях), дается выражением [1]:

$$W_a = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}, \quad (1)$$

где γ_1 , γ_2 и γ_{12} — коэффициенты поверхностного натяжения свободных поверхностей материалов, образующих границу, и самой границы. Величина W_a является важнейшей характеристикой прочностных свойств интерфейсов многослойных структур.

Ранее в работах [3, 4] была развита термодинамическая модель, описывающая зависимость W_a от концентраций неравновесных точечных кристаллических дефектов в материалах, образующих интерфейс. Эта модель базировалась на представлениях об интерфейсе, как поверхности, адсорбирующей дефекты из объемов соединенных материалов [5], и на простейшей модели кинетики данного процесса. В свою очередь, в [6] был предложен бо-

лее общий подход к моделированию механизма адсорбции дефектов интерфейсом, учитывающий определенную корреляцию расположения дефектов смежных материалов внутри интерфейса. В [5] данный подход был применен к анализу влияния дефектности соединенных материалов на коэффициент поверхностного натяжения интерфейса.

В настоящей работе в рамках модели [3, 4] и с использованием подхода [6] к моделированию адсорбции дефектов интерфейсом исследовано влияние дефектности соединенных материалов на работу обратимого разделения W_a . Получены и проанализированы особенности зависимостей W_a от концентраций точечных кристаллических дефектов в объемах материалов при различных внешних условиях. Найдены и исследованы условия обращения W_a в ноль, отвечающего возможности спонтанного расслоения по границе соединения. Проведены аналитические оценки концентраций дефектов, при которых такой эффект мог бы быть реализован.

2. МОДЕЛЬ РАЗДЕЛЕНИЯ СОЕДИНЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ

Рассмотрим плоскую границу двух кристаллических материалов 1 и 2, в каждом из которых имеются структурные дефекты типа 1 и 2, соответственно. Пусть к материалам 1 и 2 приложено перпендикулярно границе механическое напряжение σ , приводящее к квазистационарному растяжению границы между материалами вплоть до полного их разделения. Напряжение $\sigma = \sigma(\delta)$ является функцией смещения δ поверхностей материалов в границе относительно положения этих поверхностей в исходном (ненагруженном) состоянии. Тогда работа W_a , затраченная на обратимое разделение материалов (в расчете на единицу площади границы) может быть записана в виде [7]:

$$W_a = \int_0^{\delta_c} \sigma(\delta) d\delta, \quad (2)$$

где $\delta = 0$ отвечает исходному состоянию границы, а $\delta = \delta_c$ — минимальное смещение, начиная с которого материалы 1 и 2 уже могут рассматриваться как разделенные, и поэтому $\sigma(\delta_c) = 0$.

Рассмотрим далее режим так называемого “медленного” разделения (см. [3, 4, 7]), в ходе которого сохраняется равновесие между границей и материалами и химические потенциалы μ_1 и μ_2 дефектов в объемах материалов остаются постоянными, т.е. $\sigma = \sigma(\delta, \mu_1, \mu_2)$ и, соответственно, $W_a = W_a(\mu_1, \mu_2)$. В этом случае, согласно развитой в [3] модели, использующей для описания термодинамики границы уравнения Гиббса и Гиббса—Дюгема, зависимость $W_a = W_a(\mu_1, \mu_2)$ определяется следующей системой уравнений:

$$\frac{\partial W_a}{\partial \mu_i} = \bar{\Gamma}_{io}(\mu_1, \mu_2) - \bar{\Gamma}_{ic}(\mu_i), \quad i = 1, 2, \quad (3)$$

в которых $\bar{\Gamma}_{io}$ и $\bar{\Gamma}_{ic}$ — это величины

$$\bar{\Gamma}_i = \Gamma_i - \Gamma_i^{(0)} \frac{C_i}{1 - C_i}, \quad (4)$$

взятые, соответственно, для ненагруженной границы ($\delta = 0$) и для полностью разделенных материалов ($\delta = \delta_c$), где Γ_1, Γ_2 — концентрации дефектов типа 1 и 2 в границе, взятые на единицу площади ее поверхности, $\Gamma_{1,2}^{(0)}$ — то же для атомов решеток материалов 1 и 2, соответственно; $0 < C_i < 1$ — безразмерные концентрации (доли) дефектов в объемах материалов. При этом считается, что в разделенном состоянии на свободной поверхности каждого материала (в приповерхностном слое) остаются только те дефекты, которые попали в границу из данного материала.

В тех случаях, когда наличие дефектов слабо изменяет концентрацию и состояние атомов материала (например, небольшие концентрации примеси внедрения), согласно [3] для $W_a(\mu_1, \mu_2)$ имеют место уравнения

$$\frac{\partial W_a}{\partial \mu_i} = \Gamma_{io}(\mu_1, \mu_2) - \Gamma_{ic}(\mu_i), \quad (5)$$

где $\Gamma_{io}(\mu_1, \mu_2)$ и $\Gamma_{ic}(\mu_i)$ — это значения величины Γ_i (см. (4)), взятые до и после разделения материалов.

В соответствии со смыслом величин Γ_{io}, Γ_{ic} , входящих в уравнения (3) и (5), запишем (см. также [5]):

$$\Gamma_{io} = C_{li}b/\Omega_i, \quad \Gamma_{ic} = C_{si}d_i/\Omega_i, \quad (6)$$

где $0 \leq C_{li} < 1$ и $0 \leq C_{si} \leq 1$ — концентрация дефектов i -го материала в ненагруженной границе и концентрация этих дефектов на свободной поверхности, соответственно; Ω_i — объем дефекта i -го типа, b — толщина границы при $\delta = 0$, а d_i — толщина приповерхностного слоя, возникающего в i -ом материале после разделения. Величины C_{li} и C_{si} должны быть найдены из модели, описывающей обмен дефектами между интерфейсом и объемами материалов 1 и 2.

3. МОДЕЛИРОВАНИЕ АДсорбЦИИ ТОЧЕЧНЫХ РЕШЕТОЧНЫХ ДЕФЕКТОВ ГРАНИЦЕЙ СОЕДИНЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Как и в работах [3–5], будем считать, что граница соединения материалов (интерфейс) представляет собой тонкий слой, адсорбирующий дефекты из объемов материалов, причем в обратном процессе десорбции дефекты возвращаются только в “свой” материал.

В [3–5] считалось также, что дефекты, адсорбированные границей, располагаются в ней в узлах двух взаимопроникающих подрешеток 1 и 2, каждая из которых является продолжением соответствующего контактирующего материала. При этом дефекты из i -го материала ($i = 1, 2$) попадают только в узлы (или междоузлия) i -й подрешетки и тип дефекта не меняется. Например, если в объеме был атом примеси замещения, то, попадая в границу, он таковым остается только уже в узле соответствующей подрешетки. Кроме того, предполагалось, что переходы дефектов из одной подрешетки в другую не происходят и что концентрации дефектов в контактирующих материалах и в самой границе не зависят от координат.

В настоящей работе используем более общую модель, развитую в работе [6], где вместе с выше-

описанным механизмом адсорбции дефектов была учтена также возможность перехода дефектов в границе из подрешетки одного материала в подрешетку другого без изменения типа дефекта. Как и в [6], ограничимся рассмотрением ситуации, когда дефект может занять только узлы (междоузлия), не занятые другими дефектами, и когда переходы не сопровождаются образованием дефектов такого типа, которого исходно не было в материалах. Проще всего такие условия могут быть соблюдены, например, в случае, когда дефектами в обоих материалах являются атомы примесей внедрения и при указанных переходах они попадают в свободное междоузлие другой подрешетки.

В рамках данной модели кинетика концентраций дефектов в границе определяется следующей системой уравнений [6]:

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{C}_{i1}}{dt} &= K_{a1}C_1(1 - \bar{C}_{i1} - C_{i2}^{(1)}) - K_{d1}\bar{C}_{i1}(1 - C_1) - K_{12}^{(1)}\bar{C}_{i1}(1 - \bar{C}_{i2} - C_{i1}^{(2)}) + \\ &\quad + K_{21}^{(1)}C_{i1}^{(2)}(1 - \bar{C}_{i1} - C_{i2}^{(1)}), \\ \frac{dC_{i1}^{(2)}}{dt} &= K_{12}^{(1)}\bar{C}_{i1}(1 - C_{i1}^{(2)} - \bar{C}_{i2}) - K_{21}^{(1)}C_{i1}^{(2)}(1 - \bar{C}_{i1} - C_{i2}^{(1)}), \\ \frac{d\bar{C}_{i2}}{dt} &= K_{a2}C_2(1 - \bar{C}_{i2} - C_{i1}^{(2)}) - K_{d2}\bar{C}_{i2}(1 - C_2) - K_{21}^{(2)}\bar{C}_{i2}(1 - C_{i2}^{(1)} - \bar{C}_{i1}) + \\ &\quad + K_{12}^{(2)}C_{i2}^{(1)}(1 - \bar{C}_{i2} - C_{i1}^{(2)}), \\ \frac{dC_{i2}^{(1)}}{dt} &= K_{21}^{(2)}\bar{C}_{i2}(1 - C_{i2}^{(1)} - \bar{C}_{i1}) - K_{12}^{(2)}C_{i2}^{(1)}(1 - \bar{C}_{i2} - C_{i1}^{(2)}), \end{aligned} \quad (7)$$

где $\bar{C}_{i1}$ — концентрации дефектов i -го материала в i -й подрешетке, $C_{i2}^{(1)}$ и $C_{i1}^{(2)}$ — концентрации дефектов 2-го материала в подрешетке 1 и, соответственно, дефектов 1-го материала в подрешетке 2; K_{ai} — константа скорости адсорбции дефектов из объема i -го материала в подрешетку этого же материала в границе, K_{di} — константа скорости обратного процесса (десорбции), $K_{12}^{(i)}$ и $K_{21}^{(i)}$ — вероятности (в единицу времени) перехода дефектов i -го материала из подрешетки 1 в ближайшие свободные узлы (междоузлия) подрешетки материала 2 и обратно.

Рассматривая стационарное состояние кинетики обмена дефектами между объемами смежных материалов и интерфейсом, приравняем правые части в (7) к нулю. Решая получающуюся систему уравнений для концентраций $\bar{C}_{i1}$, $C_{i2}^{(1)}$ и $C_{i1}^{(2)}$, найдем сначала из второго и четвертого уравнений, что

$$C_{i1}^{(2)} = \alpha_1 \bar{C}_{i1} \frac{P}{Q}, \quad C_{i2}^{(1)} = \alpha_2 \bar{C}_{i2} \frac{Q}{P},$$

где $\alpha_1 = K_{12}^{(1)}/K_{21}^{(1)}$ и $\alpha_2 = K_{21}^{(2)}/K_{12}^{(2)}$, $P = 1 - C_{i1}^{(2)} - \bar{C}_{i2}$ и $Q = 1 - C_{i2}^{(1)} - \bar{C}_{i1}$, то есть имеет место соотношение

не $C_{i1}^{(2)}C_{i2}^{(1)} = \alpha_1\alpha_2\bar{C}_{i1}\bar{C}_{i2}$, используя которое, из второго и четвертого уравнения (7), получим:

$$\begin{aligned} C_{i1}^{(2)} &= \alpha_1 \bar{C}_{i1} \frac{1 - \bar{C}_{i2}(1 - \alpha_2)}{1 - \bar{C}_{i1}(1 - \alpha_1)}, \\ C_{i2}^{(1)} &= \alpha_2 \bar{C}_{i2} \frac{1 - \bar{C}_{i1}(1 - \alpha_1)}{1 - \bar{C}_{i2}(1 - \alpha_2)}. \end{aligned} \quad (8)$$

Подставляя выражения (8) в первое и третье уравнения (7) и решая получившуюся систему для концентраций $\bar{C}_{i1}$ и $\bar{C}_{i2}$, имеем

$$\bar{C}_{i1} = \frac{h_1 \tilde{C}_1}{1 + h_1 \tilde{C}_1 + \alpha_2 h_2 \tilde{C}_2}, \quad \bar{C}_{i2} = \frac{h_2 \tilde{C}_2}{1 + h_2 \tilde{C}_2 + \alpha_1 h_1 \tilde{C}_1}, \quad (9)$$

где $\tilde{C}_i = C_i/(1 - C_i)$, $h_1 = K_{a1}/K_{d1}$, $h_2 = K_{a2}/K_{d2}$.

Для нахождения величин Γ_i (см. (6)) учтем далее, что $C_{i1} = \bar{C}_{i1} + C_{i1}^{(2)}$ и $C_{i2} = \bar{C}_{i2} + C_{i2}^{(1)}$. Подставляя в эти соотношения решения (8) и (9), а получившиеся выражения в (6), находим концентрации Γ_{i0} дефектов в границе:

$$\begin{aligned}\Gamma_{1,0} &= \frac{b}{\Omega_1} \frac{h_1 \tilde{C}_1}{1 + h_1 \tilde{C}_1 + \alpha_2 h_2 \tilde{C}_2} + \frac{b}{\Omega_2} \frac{\alpha_1 h_1 \tilde{C}_1}{1 + h_2 \tilde{C}_2 + \alpha_1 h_1 \tilde{C}_1}, \\ \Gamma_{2,0} &= \frac{b}{\Omega_2} \frac{h_2 \tilde{C}_2}{1 + h_2 \tilde{C}_2 + \alpha_1 h_1 \tilde{C}_1} + \frac{b}{\Omega_1} \frac{\alpha_2 h_2 \tilde{C}_2}{1 + h_1 \tilde{C}_1 + \alpha_2 h_2 \tilde{C}_2}.\end{aligned}\quad (10)$$

Соотношения (10) обобщают соответствующие выражения, полученные ранее в [4, 5], а при $\alpha_1 = \alpha_2 = 0$, т.е. при “выключении” переходов дефектов между подрешетками, совпадают с ними. Основной особенностью выражений (10) является то, что в интерфейсе концентрация дефектов каждого типа зависит от объемных концентраций дефектов обоих типов.

4. ЗАВИСИМОСТЬ РАБОТЫ W_a ОТ КОНЦЕНТРАЦИЙ ДЕФЕКТОВ; НЕКОТОРЫЕ ОЦЕНКИ

В настоящей работе ограничимся случаем, когда дефекты слабо влияют на концентрацию и состояние атомов кристаллической матрицы материалов 1 и 2, так что для нахождения величины работы W_a можно использовать систему уравнений (5). Тогда в рамках модели адсорбции дефектов, описываемой системой (7), в уравнениях (5) в качестве величин Γ_{i0} должны быть взяты выражения (10).

В то же время величина Γ_{ic} , также входящая в уравнения (5), согласно (6), дается выражением

$\Gamma_{ic} = C_{si} d_i / \Omega_i$, то есть определяется концентрацией дефектов C_{si} . Для более простого нахождения C_{si} будем здесь считать, что в рассматриваемом режиме медленного разделения при достижении между материалами расстояния разделения $\delta = \delta_c$ на образующейся свободной поверхности каждого материала (в приповерхностном слое) остаются только дефекты данного материала. В этих условиях для нахождения C_{si} можно использовать результаты работ [4, 5], где рассмотрена кинетика обмена дефектами между объемом материала и его приповерхностным слоем и получено, что в стационарном состоянии

$$C_{si} = \Gamma_{ic} (\Omega_i / d_i) = \frac{h_{si} C_i}{1 + (h_{si} - 1) C_i}, \quad (11)$$

где $h_{si} = K_{ai}^{(s)} / K_{di}^{(s)}$; $K_{ai}^{(s)}$, $K_{di}^{(s)}$ — константы скорости адсорбции и десорбции дефектов при их обмене между объемом и свободной поверхностью i -го материала.

С учетом (11) и (10) получим из (5) для W_a следующую систему уравнений

$$\begin{aligned}\frac{\partial W_a}{\partial C_1} &= \frac{\partial \mu_1}{\partial C_1} \left[\frac{b}{\Omega_1} \frac{h_1 \tilde{C}_1}{1 + h_1 \tilde{C}_1 + \alpha_2 h_2 \tilde{C}_2} + \frac{b}{\Omega_2} \frac{\alpha_1 h_1 \tilde{C}_1}{1 + h_2 \tilde{C}_2 + \alpha_1 h_1 \tilde{C}_1} - \frac{d_1 h_{s1}}{\Omega_1} \frac{C_1}{1 + (h_{s1} - 1) C_1} \right] \\ \frac{\partial W_a}{\partial C_2} &= \frac{\partial \mu_2}{\partial C_2} \left[\frac{b}{\Omega_2} \frac{h_2 \tilde{C}_2}{1 + h_2 \tilde{C}_2 + \alpha_1 h_1 \tilde{C}_1} + \frac{b}{\Omega_1} \frac{\alpha_2 h_2 \tilde{C}_2}{1 + h_1 \tilde{C}_1 + \alpha_2 h_2 \tilde{C}_2} - \frac{d_2 h_{s2}}{\Omega_2} \frac{C_2}{1 + (h_{s2} - 1) C_2} \right],\end{aligned}\quad (12)$$

где зависимость $\mu_i = \mu_i(C_i)$ определяется конкретным видом кристаллических точечных дефектов.

Рассмотрим далее в качестве конкретного примера неравновесных точечных дефектов в материалах 1 и 2 атомарные примеси внедрения. В этом случае [8]

$$\mu_i = E_i + kT \ln[C_i / (1 - C_i)], \quad (13)$$

где E_i — обратимая работа, требуемая для внедрения примесного атома в i -й материал, k — постоянная Больцмана, T — температура.

Подставляя (13) в (12) и интегрируя первое уравнение (12) по C_1 , а затем дифференцируя по C_2 и сравнивая результат с правой частью второго уравнения (12), находим, что добавляющаяся в результате интегрирования функция от C_2 должна быть константой $W_a^{(0)}$. Окончательно получим:

$$\begin{aligned}W_a &= W_a^{(0)} + kTb \left[\frac{1}{\Omega_1} \ln \left(1 + \frac{h_1 C_1}{1 - C_1} + \alpha_2 \frac{h_2 C_2}{1 - C_2} \right) + \frac{1}{\Omega_2} \ln \left(1 + \frac{h_2 C_2}{1 - C_2} + \alpha_1 \frac{h_1 C_1}{1 - C_1} \right) \right] - \\ &\quad - kT \left\{ \frac{d_1}{\Omega_1} \ln \left[\frac{1 + (h_{s1} - 1) C_1}{1 - C_1} \right] + \frac{d_2}{\Omega_2} \ln \left[\frac{1 + (h_{s2} - 1) C_2}{1 - C_2} \right] \right\},\end{aligned}\quad (14)$$

где $W_a^{(0)} = W_a(C_1 = 0, C_2 = 0)$ — работа разделения материалов, не содержащих дефектов. Отметим, что, поскольку в работе рассматриваются неравновесные точечные дефекты, содержание которых в материалах 1 и 2 определяется внешними условиями, то в (14) подразумевается, что концентрации C_1 и C_2 могут быть любыми, в том числе и равными нулю. Отметим также, что след-

ствие учета переходов дефектов между подрешетками в выражения (14) нет аддитивности по зависимостям от концентраций C_1 и C_2 , как это имело место при использовании более простой модели адсорбции дефектов в интерфейс [3, 4].

Для практически важного случая малых концентраций дефектов, когда $C_1, C_2 \ll 1$, из (14) имеем

$$W_a = W_a^{(0)} + kTb \left[\frac{1}{\Omega_1} \ln(1 + h_1 C_1 + \alpha_2 h_2 C_2) + \frac{1}{\Omega_2} \ln(1 + \alpha_1 h_1 C_1 + h_2 C_2) \right] - kT \left[\frac{d_1}{\Omega_1} \ln(1 + h_{s1} C_1) + \frac{d_2}{\Omega_2} \ln(1 + h_{s2} C_2) \right]. \quad (15)$$

Отметим, что в выражении (15) малость C_1 и C_2 не подразумевает обязательной малости соответствующих слагаемых под логарифмами, поскольку параметры $\alpha_1, h_1, \alpha_2, h_2$ и h_{s1}, h_{s2} могут меняться в достаточно широких пределах, так как экспоненциально зависят от температуры [9].

Выражение (15) позволяет аналитически исследовать возможность обращения в нуль работы W_a при достижении концентрациями неравновесных дефектов некоторых значений. Это означает, что соединенное состояние граничащих материалов становится термодинамически неустойчивым (считаем, что состояние в отсутствие дефектов является устойчивым, то есть $W_a^{(0)} > 0$).

Для более простого получения оценок значений концентраций дефектов (в данном случае примесей внедрения), приводящих к такого рода эффекту, рассмотрим случай, когда неравновесные дефекты есть только в одном из материалов, например, в материале 1, то есть в выражении (15) положим $C_2 = 0$. С этой же целью будем считать, что параметры $h_1, h_{s1} \gg 1$ и таковы, что для $C_1 \ll 1$ выполняются следующие соотношения:

$$h_1 C_1 \gg 1, \quad h_{s1} C_1 \gg 1, \quad \alpha_1 h_1 C_1 \gg 1 \quad (16)$$

(сделанные ниже оценки показывают возможность их выполнения при реальных внешних условиях)

С учетом (16) из (15) получим

$$W_a(C_1) = W_a^{(0)} + kTb \left[\frac{1}{\Omega_1} \ln(h_1 C_1) + \frac{1}{\Omega_2} \ln(\alpha_1 h_1 C_1) \right] - kT \left[\frac{d_1}{\Omega_1} \ln(h_{s1} C_1) \right]. \quad (17)$$

Положив в (17) $W_a(C_1 = C_1^*) = 0$ и решая получившееся уравнение относительно C_1^* , находим:

$$(C_1^*)^{1+\Omega_1/\Omega_2-d_1/b} = \beta (h_{s1}^{d_1/b} / \alpha_1^{\Omega_1/\Omega_2} h_1^{1+\Omega_1/\Omega_2}), \quad (18)$$

где $\beta = \exp(-W_a^{(0)} \Omega_1 / kTb)$.

Учитывая, что Ω_1 и Ω_2 величины одного порядка, для дальнейшего упрощения оценки порядка величины C_1^* будем считать в (18), что $\Omega_1 \approx \Omega_2$, причем $\Omega_1/\Omega_2 \approx 1 \pm O(0,1)$. Тогда выражение (18) для C_1^* примет вид

$$C_1^* = \left[\beta (h_{s1}^{d_1/b} / \alpha_1 h_1^2) \right]^{1/(2-d_1/b)}. \quad (19)$$

Представляет интерес сравнить (19) с выражением, которое получается для C_1^* из (15) при

$\alpha_1 = 0$, то есть в отсутствии в интерфейсе переходов атомов примеси подрешетки 1 в подрешетку 2 и обратно. В этом случае с учетом того, что $C_2 = 0$ и $h_1 C_1 \gg 1, h_{s1} C_1 \gg 1$ (см. (16)), из (15) получим

$$C_1^* = \left[\beta (h_{s1}^{d_1/b} / h_1) \right]^{1/(1-d_1/b)}. \quad (20)$$

Сравнение выражений (19) и (20) показывает, что, например, при $d_1 < b$ (такое соотношение физически вполне допустимо) они качественно имеют одинаковый смысл и отличаются множителем $1/\alpha_1 h_1$ в правой части (19); этот множитель задает уменьшение концентрации примеси C_1^* с ростом α_1 . Подобная зависимость представляется вполне оправданной, поскольку означает, что наличие дополнительного канала размещения атомов примеси в интерфейсе приводит к тому, что эффект обнуления $W_a(C_1)$ с ростом концентрации C_1 наступает при меньших ее значениях.

Используя выражение (19), оценим порядок величины возможных значений концентраций C_1^* . Например, при $T = 500$ К ($kT \approx 0.043$ эВ), принимая $b = 5 \text{ \AA} = 5 \times 10^{-10}$ м, $\Omega_1 \approx 10^{-29}$ м, $W_a^{(0)} \approx 1$ Дж/м² [10], получим оценку параметра $\beta = \exp(-W_a^{(0)}\Omega_1/kTb) \approx 10^{-1}$. Считая также далее, что имеют место аррениусовские зависимости констант скоростей процессов адсорбции и десорбции дефектов интерфейсом и свободной поверхностью материала 1, имеем [3, 6]

$$h_1 \approx \exp(\Delta E_1/kT), \quad h_{s1} \approx \exp(\Delta E_{s1}/kT), \quad (21)$$

где $\Delta E_1 = E_1^{(d)} - E_1^{(a)}$ — разность энергий активации десорбции и адсорбции дефектов типа 1 границей, $\Delta E_{s1} = E_{s1}^{(d)} - E_{s1}^{(a)}$ — то же самое для свободной поверхности материала 1. Для оценок учтем далее, что в случае примеси внедрения $E_1^{(a)} \approx E_1^{(d)} \approx E_{s1}^{(a)} \approx E_{s1}^{(d)} \sim 1$ эВ [9, 10]. Тогда, взяв, например, $\Delta E_1 \approx 0.5$ эВ и $\Delta E_{s1} \approx 0.7$ эВ, при $T = 500$ К из (21) оценочно получим $h_1 \sim 10^5$, $h_{s1} \sim 10^7$.

Положив в целях дальнейшего упрощения в (19) $d_1/b \approx 1 - |O(0,1)|$, для полученных выше оценочных значений β , h_1 и h_{s1} находим, что в принятых условиях по порядку величины имеет место соотношение

$$C_1^* = \beta(h_{s1}/\alpha_1 h_1^2) \sim 10^{-4}/\alpha_1.$$

Таким образом, например, при $\alpha_1 \sim 0.1$ имеем оценку $C_1^* \sim 10^{-3}$, которая вместе с оценками $h_1 \sim 10^5$, $h_{s1} \sim 10^7$ удовлетворяет исходным условиям (16), необходимым для реализации рассматриваемого предельного выражения (17). Отметим, что в этом случае при взятых для оценки температурах $T = 500$ К и учитывая определение параметра $\alpha_1 = K_{12}^{(1)}/K_{21}^{(1)}$, для разности $\Delta E^{(1)}$ энергий активации констант скоростей перехода дефектов типа 1 из 1-й подрешетки во 2-ю и в обратном направлении (то есть считая, что $K_{12}^{(1)}$ и $K_{21}^{(1)}$ аррениусовским образом зависят от температуры и, следовательно, $\alpha_1 \approx \exp(-\Delta E^{(1)}/kT)$), при $\alpha_1 \sim 0.1$ получим величину $\Delta E^{(1)} \sim 0.1$ эВ, которая для атомарной примеси внедрения представляется разумной по порядку величины.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе развита теоретическая модель для количественной оценки влияния неравновесных точечных дефектов на величину работы обратимого разделения соединенных материалов по границе (интерфейсу) между этими материа-

лами, использующая более общее, чем в предыдущих теориях, описание механизма адсорбции дефектов в интерфейсную область.

Если в предыдущих работах (см., например, [4, 9]) считалось, что дефекты из объема каждого контактирующего материала адсорбируются границей и распределяются в интерфейсной области только в подрешетке своего материала, то в развитой в настоящей работе теории учтены переходы дефектов между подрешетками, что существенно расширяет возможности применения теории. Путем использования уравнения Гиббса, описывающего термодинамику границы с учетом находящихся в интерфейсной области дефектов, сформулирована общая система уравнений для работы обратимого разделения как функции концентраций дефектов в объемах материалов.

Для случая, когда дефектами являются атомы примеси внедрения, аналитически найдено и детально проанализировано решение сформулированных уравнений. Подробно исследован вопрос о том, при каких концентрациях примеси внедрения работа обратимого разделения обращается в нуль, и соединение становится термодинамически неустойчивым. Выяснена роль переходов дефектов между подрешетками, в которых дефекты локализируются в интерфейсе. Выполнены оценки концентраций примеси, при которых может реализоваться эффект неустойчивости интерфейса, влияя существенным образом на характеристики надежности межсоединений.

В дальнейшем представляет интерес в рамках модели, развитой в настоящей работе, провести аналогичное исследование в наиболее общей постановке, когда величина работы W_a является решением системы (3), и для таких неравновесных решеточных дефектов как вакансии и атомарные примеси замещения.

Результаты работы могут быть использованы для улучшения технологии изготовления и повышения надежности функционирования проводящих элементов микро- и нанoeлектронных схем.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН НИЦ “Курчатовский институт” по теме № FFNN-2022-0019 “Фундаментальные и поисковые исследования в области создания перспективной элементной базы нанoeлектроники и ее ключевых технологий”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кинлок Э. Адгезия и адгезивы: наука и технология. М.: Мир, 1997. 441 с.
2. Гольдштейн Р.В., Махвиладзе Т.М., Сарычев М.Е. Влияние точечных дефектов на трещиностойкость

- границы соединенных материалов // Физическая мезомеханика. 2018. Т. 21. № 2. С. 14–20.
3. Гольдштейн Р.В., Махвиладзе Т.М., Сарычев М.Е. Влияние примесей на работу отрыва по границе соединенных материалов // Поверхность. 2009. № 12. С. 73–78.
 4. Алексеев А.И., Махвиладзе Т.М., Минушев А.Х., Сарычев М.Е. Термодинамическая модель влияния атомарных примесей на адгезионную прочность интерфейсов // Микроэлектроника. 2011. Т. 40. № 5. С. 325–330.
 5. Гольдштейн Р.В., Сарычев М.Е. О влиянии микродефектов на работу отрыва соединенных материалов // ДАН. 2003. Т. 389. № 6. С. 753–756.
 6. Гольдштейн Р.В., Махвиладзе Т.М., Сарычев М.Е. Моделирование кинетики адсорбции решеточных дефектов границей соединенных материалов // Поверхность. 2011. № 8. С. 5–11.
 7. Rice J.R. Hydrogen and interfacial cohesion // Effect of hydrogen on behavior of materials / Ed. A.W. Thompson and I.M. Bernstein. N. Y.: The metallurgical society of AIME, 1976. P. 455–466.
 8. Хириш Дж., Лоте И. Теория дислокаций. М.: Атомиздат, 1972. 600 с.
 9. Махвиладзе Т.М., Сарычев М.Е. Влияние точечных дефектов на скорость электромиграции по границе соединенных материалов // Микроэлектроника. 2020. Т. 49. № 6. С. 450–458.
 10. Бабичев А.П., Бабушкина И.А., Братковский А.М. и др. Физические величины: Справочник. М.: Энергоиздат, 1991. 880 с.