

**Ярмоленко М.В., магістр, Натрошвілі С.Г., проф.**

*Київський національний університет технологій та дизайну*

## МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ВИХОДУ З ЛАДУ КОМП'ЮТЕРНИХ МІКРОСХЕМ

**Анотація.** В статті розглянуто методи дослідження виходу з ладу комп'ютерних мікросхем в результаті проходження електричного струму: метод визначення часу безвідмовної роботи алюмінієвого дроту з мідним покриттям, метод обчислення профілю дифузійного дислокаційного конуса, метод розрахунку кута конуса біля вершини. Для аналізу використовуються літературні експериментальні дані.

**Ключові слова:** комп'ютерні мікросхеми; дифузія; дислокації; закони дифузії; енергія активації; математичне моделювання.

**Yarmolenko M., Natroshvili S.**

*Kyiv National University of Technologies and Design*

## METHODS TO INVESTIGATE COMPUTER MICROSHEMS FAILURE

**Abstract.** The article considers methods of studying the failure of computer chips as a result of electric current: method of determining the time of trouble-free operation of aluminium wire with copper coating, the method of calculating the diffusion dislocation cone profile, the method of calculating the cone angle at the top. Literary experimental data are used for analysis.

**Keywords:** computer chips; diffusion; dislocations; diffusion laws; activation energy; mathematical modelling.

**Вступ.** Електричний струм може зруйнувати з'єднання дротів у приладах мікроелектроніки. Ці мікродроти виготовляють із золота (Au), срібла (Ag), міді (Cu), алюмінію (Al) або з інших матеріалів та сплавів. Руйнування відбувається завдяки тому, що електричний струм нагріває контакти до високих температур.

**Постановка завдання.** Ми запланували дослідити швидкість руйнування алюмінієвого дроту з тонким мідним покриттям.

### Результати досліджень.

**Метод 1.** Алюмінієвий дріт з тонким мідним покриттям ( $\approx 15$  мкм товщиною), який знаходиться біля мотора автомобіля, нагрівається до температур 373–473К (100–200°C) [1]. Рис. 1 пояснює проблему: час роботи електронного пристрою,  $t_0$ , залежить від початкової товщини мідного покриття,  $X_{Cu}$ , та температури. Питома електрична провідність міді майже вдвічі більша, ніж питома електрична провідність алюмінію, але формування інтерметалідів спричинює значне збільшення електричного опору, який лінійно збільшується зі збільшенням їх товщини [2]. Експерименти проводились при температурах від 250 до 515°C. Більше того, наявність електричного поля значно пришвидшувала кінетику формування інтерметалідів і суттєво змінювала їхню морфологію, а погіршена механічна цілісність біметалічних з'єднань Al-Cu, оброблених електричним струмом, наочно демонструвалася значним розтріскуванням не тільки вздовж всієї смуги інтерметалідів, але і всередині різних фаз і на міжфазних межах [2].

Загальну товщину фаз,  $X_{123}$ , оцінимо таким чином. Застосувавши закон збереження маси отримаємо:

$$X_{Cu}(t=0) \cdot 1 = \frac{9}{9+4} X_3(t_0) + \frac{1}{1+1} X_2(t_0) + \frac{1}{1+2} X_3(t_0) \approx \frac{1.526 X_{123}}{3} \approx 0.509 X_{123}, \text{ і } X_{123} \approx 2 X_{Cu}, \quad (1)$$

отже загальна товщина трьох фаз вдвічі більша, ніж початкова товщина мідного покриття.

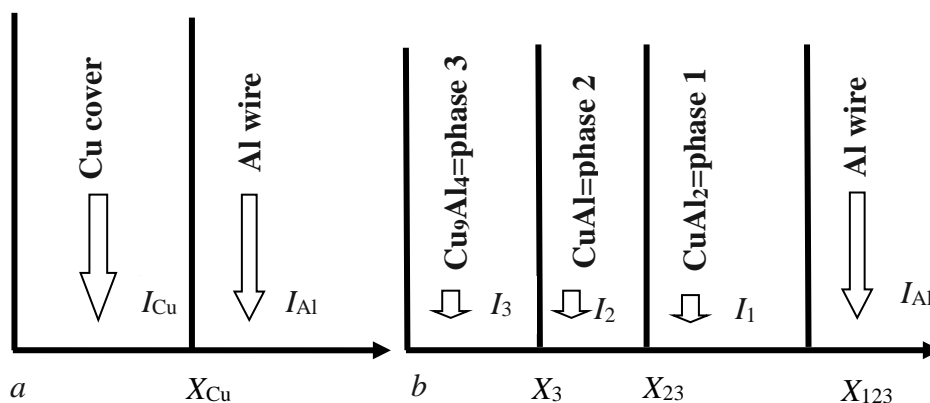


Рис. 1. (а) Початкова стадія ( $t=0$ ): електронний прилад працює, тому що величина електричного струму,  $I_a=I_{Cu}+I_{Al}$ , має оптимальне значення; (б) кінцева стадія ( $t=t_0$ ): електронний прилад не працює, тому що величина електричного струму,  $I_b=I_3+ I_2+ I_1+I_{Al}$ , має занадто мале значення, тому що мідне покриття зникло

Корозію та швидкість формування інтерметалідів у системах Cu-Al та Au-Al було досліджено у роботі [3] при температурах  $T_1=175$  °C,  $T_2=200$  °C, та  $T_3=225$  °C протягом 120, 240, 360, та 480 год. Отримано такий результат: швидкість формування інтерметалідів у системі Cu-Al повільніша, ніж швидкість формування інтерметалідів у системі Au-Al, у 3 – 5 разів при всіх температурах відпау. Обчислено загальну товщину фаз:

$$X_{123}^2 = K_{123}t + K_0 = K_0 e^{-\frac{Q}{RT}} + K_{01} = 3,52 \cdot 10^{-4} \frac{\text{мкм}^2}{\text{с}} \cdot e^{-\frac{25,5 \text{кДжмоль}^{-1}}{RT}} t + 0,44 \text{мкм}^2, \quad (2)$$

де  $R \approx 8,314$  ДжК<sup>-1</sup> – газова постійна;  $K_{01}$  – константа, яка залежить від товщини початкового шару інтерметалідів. Сумарні кінетичні коефіцієнти утворення фаз, обчислені у вказаній роботі, мають такі значення:  $K_{123}(T_1)=3,57 \cdot 10^{-7}$  мкм<sup>2</sup>/с,  $K_{123}(T_2)=6,26 \cdot 10^{-7}$  мкм<sup>2</sup>/с, та  $K_{123}(T_3)=7,15 \cdot 10^{-7}$  мкм<sup>2</sup>/с. Передекспонентний множник та енергія активації формування фаз мають такі значення:  $K_0 \approx 3,52 \cdot 10^{-4}$  мкм<sup>2</sup>/с,  $Q \approx 25,5$  кДж/моль. Ми можемо використати ці результати для того, щоб обчислити час роботи електронного пристрою при різних температурах за формулою (11) у роботі [4]:

$$t_0 \approx \frac{X_{Cu}^2}{C_3^2 K_{123}} = \frac{169}{81} \frac{X_{Cu}^2}{K_{123}} \approx \frac{2X_{Cu}^2}{K_0} e^{\frac{Q}{RT}} \approx 5900 \cdot X_{Cu}^2 [\text{мкм}^2] \cdot e^{\frac{25,5 \text{кДжмоль}^{-1}}{RT}} \text{с}; \quad (3)$$

$$t_0(T_1 = 175^\circ \text{C} = 448\text{K}) \approx 5900 \cdot 225 \cdot e^{\frac{25500}{(8,314 \cdot 448)}} \text{с} \approx 40 \text{років}; \quad t_0(T_2 = 200^\circ \text{C}) \approx 28 \text{років};$$

$$t_0(T_3 = 225^\circ \text{C}) \approx 21 \text{рік}; \quad t_0(T_4 = 300^\circ \text{C}) \approx 9 \text{років}; \quad t_0(T_5 = 350^\circ \text{C}) \approx 6 \text{років}.$$

Інші дослідники отримали [5]:  $K_{123}(T_4=300^\circ\text{C})=4,2 \cdot 10^{-4}$  мкм<sup>2</sup>/с,  $K_{123}(T_5=350^\circ\text{C})=3,4 \cdot 10^{-3}$  мкм<sup>2</sup>/с. Обчислимо за допомогою рівняння (3):

$$t_0(T_4 = 300^\circ \text{C}) \approx \frac{2X_{Cu}^2}{K_{123}} \approx 12 \text{доби}; \quad t_0(T_5 = 350^\circ \text{C}) \approx \frac{2X_{Cu}^2}{K_{123}} \approx 1,5 \text{добу}.$$

Ми можемо знайти:  $Q \approx 124$  кДж/моль;  $K_0 \approx 8,5 \cdot 10^{-5}$  м<sup>2</sup>/с =  $8,5 \cdot 10^7$  мкм<sup>2</sup>/с;

$$t_0(T = 175^\circ \text{C}) \approx 5,3 \cdot 10^{-6} \cdot e^{\frac{124 \text{Jmol}^{-1}}{(448R)}} \text{с} \approx 49 \text{років}; \quad t_0(T = 200^\circ \text{C}) \approx 8,4 \text{року};$$

$$t_0(T = 225^\circ \text{C}) \approx \frac{2X_{Cu}^2}{K_0} e^{\frac{Q}{RT}} \approx 5,3 \cdot 10^{-6} \cdot e^{\frac{124 \text{Джмоль}^{-1}}{(498R)}} \text{с} \approx 1,7 \text{року}.$$

У роботі [1] знайдено, що швидкість утворення шару фази 1 контролюється переважно дифузією між зернами, але швидкість утворення шарів фаз 1 та 2 контролюється об'ємною дифузією при температурах  $T = 483-543$  К ( $210-270^\circ\text{C}$ ) протягом часу до  $3,456$  Мс (960 год). Автори отримали:  $K_{01} \approx 5,3 \cdot 10^{-7}$  м<sup>2</sup>/с,  $Q_1 \approx 86$  кДж/моль,

$$K_{023} \approx 4,2 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}, \quad Q_{23} \approx 146 \text{ кДж/моль. Ми можемо обчислити:}$$

$$K_{123}(T_6=210^\circ\text{C})=1,5 \cdot 10^{-6} \text{ мкм}^2/\text{с}, \quad t_0(T=210^\circ\text{C}) \approx \frac{2X_{\text{Cu}}^2}{K_{123}} \approx 9,6 \text{ року.}$$

Що нижча температура, то більший внесок дифузії між зернами та дифузії вздовж дислокаційних трубок, тому потрібно використовувати моделі дифузії між зернами та дифузії вздовж дислокаційних трубок з одночасним проникненням у об'єм [6-8].

Енергія активації дифузії алюмінію менша, ніж енергія активації дифузії міді ( $Q_{\text{Al}} < Q_{\text{Cu}}$ ) при температурах від  $160^\circ\text{C}$  до  $250^\circ\text{C}$  для взаємної дифузії у подвійних тонких плівках системи Cu-Al, але передекспонентні множники відрізняються у десятки разів [9]:

$$D_{\text{Al}}^* = 4 \cdot 10^{-5} e^{-121 \text{ кДж/моль} / (RT)} \text{ м}^2 / \text{с}, \quad D_{\text{Cu}}^* = 9,5 \cdot 10^{-4} e^{-135 \text{ кДж/моль} / (RT)} \text{ м}^2 / \text{с}, \quad (4)$$

у  $\theta$ -фазі (фаза 1)  $\text{CuAl}_2$ ,  $C_{\text{Al}}=2/3 \approx 0,67$ ,  $C_{\text{Cu}}=1/3 \approx 0,33$ ;

$$D_{\text{Al}}^* = 1,5 \cdot 10^{-11} e^{-68 \text{ кДж/моль} / (RT)} \text{ м}^2 / \text{с}, \quad D_{\text{Cu}}^* = 1 \cdot 10^{-6} e^{-106 \text{ кДж/моль} / (RT)} \text{ м}^2 / \text{с}, \quad (5)$$

у  $\eta_2$ -фазі (фаза 2)  $\text{CuAl}$ ,  $C_{\text{Al}}=C_{\text{Cu}}=1/2=0,5$ ;

$$D_{\text{Al}}^* = 1,7 \cdot 10^{-7} e^{-116 \text{ кДж/моль} / (RT)} \text{ м}^2 / \text{с}, \quad D_{\text{Cu}}^* = 2,4 \cdot 10^{-6} e^{-125 \text{ кДж/моль} / (RT)} \text{ м}^2 / \text{с}, \quad (6)$$

у  $\gamma_2$ - фазі (фаза 3)  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ ,  $C_{\text{Al}}=4/13 \approx 0,31$ ,  $C_{\text{Cu}}=9/13 \approx 0,69$ .

Ми можемо обчислити коефіцієнт взаємної дифузії для кожної фази при температурі  $160^\circ\text{C}$  за рівнянням Даркена [10,6] та за рівняннями (4)–(6):

$$D_i^* = C_{\text{Al}} D_{\text{Cu}}^* + C_{\text{Cu}} D_{\text{Al}}^*; i = 1, 2, 3; \quad D_1^* = 6,64 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2 / \text{с};$$

$$D_2^* = 1,3 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2 / \text{с}; \quad D_3^* = 1,8 \cdot 10^{-21} \text{ м}^2 / \text{с}.$$

Використасмо методи, запропоновані у [4,11]:  $K_{123}(T_7=160^\circ\text{C}) \approx 2,8 \cdot 10^{-6}$  мкм<sup>2</sup>/с,  $t_0(T=160^\circ\text{C}) \approx \frac{2X_{\text{Cu}}^2}{K_{123}} \approx 5$  років, тобто проблема залишається не розв'язаною.

**Метод 2.** Алюмінієвий катод для літій-іонного акумулятора на основі текстилю зі значною ємністю був описаний в роботах [28, 29]. Автори відзначили, що нікелеве покриття на алюмінієвому дроті може ефективно полегшувати перенесення іонів між електродами та електролітом.

Процеси міграції та дифузії в електрохімічних системах з твердотільними елементами (ЕХСТЕ) досліджені у роботі [30]. Автори відзначили, що значний внесок у перенос заряду вносить мікроструктура зерна активного матеріалу в таких системах, його дефектність і пористість, наявність прошарку води (для водних систем) або прошарку електроліту (для неводних систем) відповідно. Були розглянуті приклади процесів переносу заряду в ЕХСТЕ (електрод гідроксиду нікелю, важкорозчинні хіноїдні сполуки, проникнення  $\text{Li}^+$  у графіт та ін.) та пояснено ці процеси за допомогою різних механізмів міграції, а також запропоновано використовувати ефективний коефіцієнт дифузії для опису процесів переносу заряду в ЕХСТЕ.

Опуклу форму дифузійного профілю вздовж гвинтових дислокацій спостерігали за допомогою електронної мікроскопії в [12]. Рисунок 3 в [12] вказує на те, що дифузія

гафнію відбувається вздовж півплощини крайової дислокації між шаром HfN та шаром ScN з одночасним проникненням у об'єм (модель Фішера ( $t^{1/4}$ ) [6, 13, 27]). Дифузія вздовж дислокаційних трубок є основною причиною виходу з ладу компонентів у приладах мікроелектроніки та наноелектроніки при робочих температурах. Навіть добре відпалені монокристалічні металеві плівки містять багато дислокацій, густина яких дорівнює близько  $10^{14} \text{ м}^{-2}$  [6, 8, 12], а отже середня відстань між дислокаціями дорівнює близько 100 нм ( $10^{-7} \text{ м}$ ). Тому важливо проаналізувати форму дифузійного конуса вздовж дислокаційної трубки. Крім цього, компоненти у приладах мікроелектроніки та наноелектроніки можуть виходити з ладу завдяки перекриванню об'ємних, межових та дислокаційних дифузійних потоків та формуванню інтерметалідів [6]. В роботі [7] математично доведено, що законом росту вершини дифузійного дислокаційного конуса є залежність  $t^{1/6}$  для кінетики типу В та можливо обчислювати дислокаційні дифузійні коефіцієнти не тільки для випадку формування конусів інтерметалідів, а і для міграції атомів вздовж дислокацій і для самодифузії теж. Фізична модель дифузії вздовж дислокаційної трубки з одночасним проникненням у об'єм така (рис. 2).

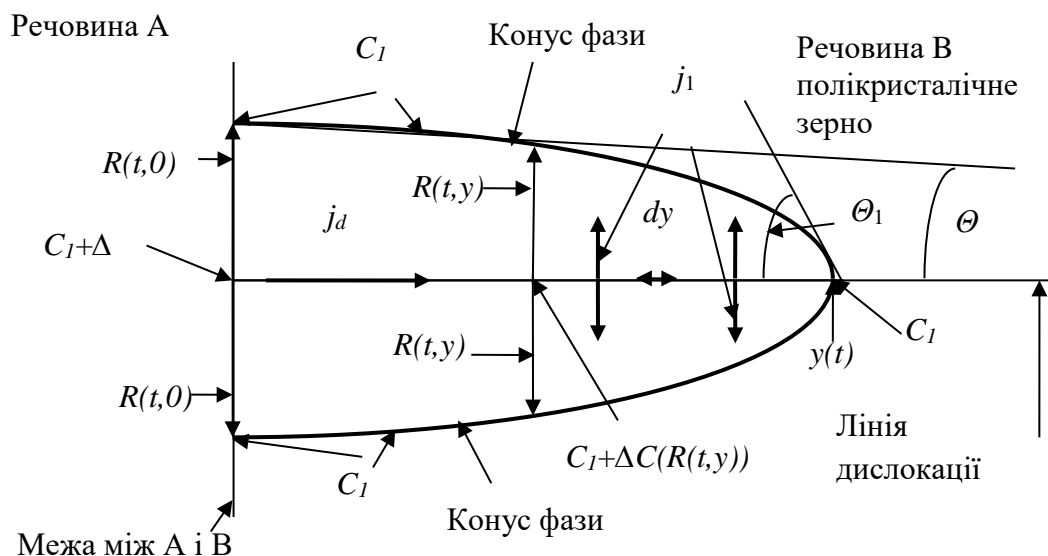


Рис. 2. Модель формування конуса інтерметаліду у процесі дифузії атомів сорту А вздовж лінії дислокації з одночасним проникненням у об'єм

Дислокаційний дифузійний потік,  $j_d$ , тече вздовж дислокаційної трубки, має коефіцієнт дифузії  $D_d$  і одночасно проникає у об'єм ( $j_1$ ) з кожної точки,  $dy$ , маючи об'ємний коефіцієнт дифузії  $D \ll D_d$ , в площину, перпендикулярну до лінії дислокації [7, 8]:

$$\pi R_d^2 C_1 \frac{dy}{dt} = \pi R_d^2 \frac{D_d \Delta C_1}{y(t)} - 2\pi R_d \int_0^{y(t)} \left( -D \frac{\partial C}{\partial R} \right) dy, \quad \frac{\partial C}{\partial R} < 0, \quad (7)$$

де  $R_d$  – радіус дислокаційної трубки. Рівняння (7) розв'язано аналітично у роботі [7].

Будемо вважати концентраційні профілі лінійними як вздовж лінії дислокації, так і вздовж радіусів конуса. Таке припущення не суперечить припущенню про майже постійну величину дифузійного потоку всередині фази і дає практично однакові результати [14]:

$$C_1 \frac{\partial R(t, y)}{\partial t} = -D \frac{\partial C}{\partial R} = \frac{D\Delta C(R(t, y))}{R(t, y)} = \frac{D\Delta C_1 \left(1 - \frac{y}{y(t)}\right)}{R(t, y)}; \frac{\partial C}{\partial R} < 0, \quad (8)$$

$$R(t, y \rightarrow y(t)) = 0.$$

Закон росту фази під час кінетики типу В такий [7]:  $y(t) = \gamma t^{1/6}$ , (9)

$$\text{де } \gamma = \left(\frac{D_d}{D}\right)^{1/3} D_d^{1/6} \left(\frac{\Delta C_1}{C_1}\right)^{1/6} \frac{3^{1/6} \delta^{2/3}}{2^{7/6}}. \quad (10)$$

Рівняння (8) можемо перетворити, використовуючи рівняння (9):

$$\frac{\partial R(t, \xi)}{\partial t} = \frac{\xi}{6t} \frac{\partial R}{\partial \xi} + \frac{D\Delta C_1}{C_1} \frac{1 - \xi}{R(t, \xi)}; R(t, \xi \rightarrow 1) = 0; \xi = \frac{y}{y(t)}; 0 < \xi < 1. \quad (11)$$

Рівняння (11) має аналітичний розв'язок:

$$R(t, \xi) = \left(\frac{2D\Delta C_1 t}{C_1}\right)^{1/2} \left(1 - \frac{6}{5}\xi + \frac{1}{5}\xi^6\right)^{1/2}. \quad (12)$$

Аналогічний розв'язок вперше знайшов А. М. Гусак для кінетики формування фазового клину для дифузійної кінетики типу В (модель Фішера  $y(t) = \gamma t^{1/4}$ ) [14]:

$$R(t, \xi) = \left(\frac{2D\Delta C_1 t}{C_1}\right)^{1/2} \left(1 - \frac{4}{3}\xi + \frac{1}{3}\xi^4\right)^{1/2}. \quad (13)$$

Ми можемо знайти кінетику збільшення об'єму фазового конуса:

$$V(t) = \int_0^{y(t)} \pi R^2(t, y) dy = \frac{2\pi D\Delta C_1 t}{C_1} \left(\gamma^{1/6} - \frac{6}{5} \frac{\gamma^{1/6}}{2} + \frac{1}{5} \frac{\gamma^{1/6}}{7}\right) = \frac{6\pi D\Delta C_1}{7C_1} \gamma^{1/6} t. \quad (14)$$

**Метод 3.** Обчислимо кут конуса  $\theta_0$  біля межі А-В:

$$\text{tg } \theta_0 = -\left. \frac{\partial R(t, y)}{\partial y} \right|_{y=0} = \frac{3}{5\gamma} \left(\frac{2D\Delta C_1}{C_1}\right)^{1/2} t^{1/3} = \frac{3}{5} \left(\frac{2^{10} D^5}{3D_d^3 \delta^4} \left(\frac{\Delta C_1}{C_1}\right)^2\right)^{1/6} t^{1/3}. \quad (15)$$

Біля вершини конуса кут  $\theta_1$  дорівнює:

$$\begin{aligned} \text{tg } \theta_1 &= -\left. \frac{\partial R(t, y)}{\partial y} \right|_{y=y(t)} = \text{tg } \theta_0 \frac{1 - \xi^5}{\left(1 - \frac{6}{5}\xi + \frac{1}{5}\xi^6\right)^{1/2}} \Bigg|_{\xi \rightarrow 1} = \\ &= \text{tg } \theta_0 \frac{5^{1/2} (5z^2 - 10z^3 + 10z^4 - 5z^5 + z^6)}{(15z^2 - 20z^3 + 15z^4 - 6z^5 + z^6)^{1/2}} \Bigg|_{z \rightarrow 0} = \frac{5}{\sqrt{3}} \text{tg } \theta_0 \approx 2.9 \text{tg } \theta_0. \end{aligned} \quad (16)$$

Ми можемо знехтувати дифузією вздовж дислокаційних трубок для кінетики типу А, адже дифузійне проникнення у об'єм,  $x(t)$ , значно перевищує середню відстань між дислокаціями, і обчислити [15–24]:

$$y(t_{B \rightarrow A}) \approx x(t_{B \rightarrow A}) = \sqrt{\frac{2D\Delta C_1}{C_1}}. \quad (17)$$

Перехідний час від кінетики типу А до кінетики типу В знайдемо таким чином [15]:

$$t_{B \rightarrow A} = \frac{D_d^{3/2}}{D^{5/2}} \frac{3^{1/2} \delta^2 C_1}{2^5 \Delta C_1}, \quad (18)$$

а дифузійне проникнення у об'єм знайдемо так:

$$y(t_{B \rightarrow A}) = \left(\frac{D_d}{D}\right)^{3/4} \frac{3^{1/4}}{4} \delta, \quad \delta = 1 \text{ нм}. \quad (19)$$

Обчислимо радіус конуса [15]

$$R(t_{B \rightarrow A}) = \frac{3^{1/2}}{2^2} \left(\frac{D_d}{D}\right)^{1/2} \delta. \quad (20)$$

Звертаємо увагу на те, що  $C_l$  і  $\Delta C_l$  відсутні у рівняннях (19) і (20), тому можливо обчислювати дислокаційні дифузійні коефіцієнти не тільки для випадку формування конусів інтерметалідів, а і для міграції атомів вздовж дислокацій і для самодифузії теж.

Кут біля вершини конуса,  $\theta_1$ , знайдемо за рівняннями (15), (16), (17):

$$\operatorname{tg} \theta_1(t) = 2^{4/3} \sqrt{\frac{3D}{D_d}} \left(\frac{x(t)}{\delta}\right)^{2/3}. \quad (21)$$

Кінетику збільшення об'єму фазового конуса знайдемо за рівняннями (14), (17), (10):

$$V(t) = \int_{x(t)}^{y(t)} \pi R^2(t, y) dy = \frac{3\pi}{7} x^2(t) (\gamma^{1/6} - x(t)) = \frac{3\pi}{7} x^2(t) (y(t) - x(t)). \quad (22)$$

Фізично прийнятно підставити  $R^2(t, 0)$  замість  $x^2(t)$  і обчислити:

$$V(t) = \frac{3\pi}{7} R^2(t, 0) (y(t) - x(t)). \quad (23)$$

Для зразків з дуже малою кількістю домішок справедливий закон Арреніуса для дислокаційної та об'ємної дифузії [6]:

$$D_d = D_{0d} e^{-\frac{E_d}{k_B T}} \text{ and } D_V = D_{0V} e^{-\frac{E_V}{k_B T}}, \quad (24)$$

де  $k_B$  – постійна Больцмана;  $E_d$  – енергія активації дислокаційної дифузії;  $E_V$  – енергія активації об'ємної дифузії;  $D_{0d}$  і  $D_{0V}$  – передекспонентні множники;  $T$  – абсолютна температура. Велика кількість домішок значно збільшує енергію активації самодифузії вздовж дислокаційних трубок [6]. Для двох температур рівняння (24) дають такий результат:



$$\ln\left(\frac{D_d(T_1)}{D_d(T_2)}\right) = \frac{E_d}{k_B} \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}, T_1 > T_2 \text{ і } E_d = \ln\left(\frac{D_d(T_1)}{D_d(T_2)}\right) k_B \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2}. \quad (25)$$

Передекспонентний множник обчислимо так:

$$D_0 = D_d(T_1) \exp\left(\frac{E_d}{k_B T_1}\right). \quad (26)$$

**Аналіз літературних експериментальних результатів.** Дислокаційні коефіцієнти для дифузії заліза  $^{59}\text{Fe}$  у залізі обчислені у роботі [25] для кінетики типу  $\text{C} \rightarrow \text{B}$ :  $D_d = 3 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$  при  $T_2 = 753 \text{ K}$  за час  $t_{\text{C} \rightarrow \text{B}} = 2400 \text{ с}$  ( $T_m/T = 2,4$ ,  $T_m$  – точка топлення заліза). Об'ємні коефіцієнти для дифузії заліза  $^{59}\text{Fe}$  у залізі обчислені у роботі [25] для кінетики типу  $\text{B} \rightarrow \text{A}$ :  $D_V = 1,5 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$  при  $T_1 = 973 \text{ K}$  за час  $t_{\text{B} \rightarrow \text{A}} = 67500 \text{ с}$  ( $T_m/T = 1,86$ ).

Обчислимо дифузійне проникнення у об'єм:  $x(t_{\text{B} \rightarrow \text{A}}) \approx \sqrt{D_V t_{\text{B} \rightarrow \text{A}}} \approx 318 \text{ нм}$ .

Рівняння (19) дає:  $\frac{D_d}{D_V} = \sqrt[3]{\frac{4^4}{3\delta^4} y^4(t_{\text{B} \rightarrow \text{A}})} = 9,55 \times 10^3 \approx 10^4$ ,  $D_d = 1,4 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ , і [15]

$$R(t_{\text{B} \rightarrow \text{A}}, 0) = \sqrt[3]{\frac{3}{4} \left(\frac{x(t_{\text{B} \rightarrow \text{A}})}{\delta}\right)^2} \delta \approx 43 \text{ нм}. \quad (27)$$

Обчислимо дифузійне проникнення вздовж дислокаційної трубки при  $T_1 = 973 \text{ K}$  за  $t_B = 1680 \text{ с}$  [7]:

$$y(t_B) = y(t_{\text{B} \rightarrow \text{A}}) \left(\frac{t_B}{t_{\text{B} \rightarrow \text{A}}}\right)^{1/6} = 172 \text{ нм} \text{ і } x(t_B) \approx \sqrt{D_V t_B} \approx 50 \text{ нм}.$$

Знайдемо радіус конуса [15]:

$$R(t_B, 0) = R(t_{\text{B} \rightarrow \text{A}}, 0) \left(\frac{t_B}{t_{\text{B} \rightarrow \text{A}}}\right)^{1/3} \approx 13 \text{ нм}. \quad (28)$$

Обчислимо дифузійний об'єм конуса за рівнянням (23):  $V(t_B) \approx 27760 \text{ нм}^3 = \frac{3}{7} V_{\text{cylinder}}(t_B)$ . Це значення менше, ніж об'єм циліндра

$V_{\text{cylinder}}(t) = \pi R^2(t, 0)(y(t) - x(t))$ , але більше, ніж об'єм конуса  $V_{\text{cone}}(t) = \frac{1}{3} V_{\text{cylinder}}(t)$ .

Кут біля вершини конуса,  $\theta_1$ , знайдемо за рівнянням (21):

$$\text{tg } \theta_1(t_B) = 0,606; \theta_1(t_B) = 31,2^\circ, \text{ tg } \theta_1(t_{\text{B} \rightarrow \text{A}}) = 2,081; \theta_1(t_{\text{B} \rightarrow \text{A}}) = 64,4^\circ.$$

Обчислимо  $E_d$  і  $D_0$  за рівняннями (25) і (26):  $D_0 = 6,85 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 / \text{с}$ ,  $E_d \approx 1,12 \text{ eV}$ .

Рис. 3 демонструє наочно отримані теоретично результати.

Дифузійний закон  $R = (at)^{1/3}$  з точкового джерела (практично крізь кінцеву точку дислокації), який теоретично отриманий у роботі [15], підтверджений експериментально у роботі [26]. Більш детальний аналіз зроблено у роботі [8]. Енергія активації дифузії вздовж дислокаційних трубок та передекспонентний множник для дифузії кремнію в алюмінієвому зерні обчислені у роботі [26]:  $D_0 \approx 2 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ ,  $E_d \approx 1,12 \text{ eV}$ , так що енергія

активації дифузії вздовж дислокаційних трубок однакова як для дифузії заліза у залізі, так і для дифузії кремнію в алюмінії, але передекспонентні множники відрізняються у  $10^5$  разів.

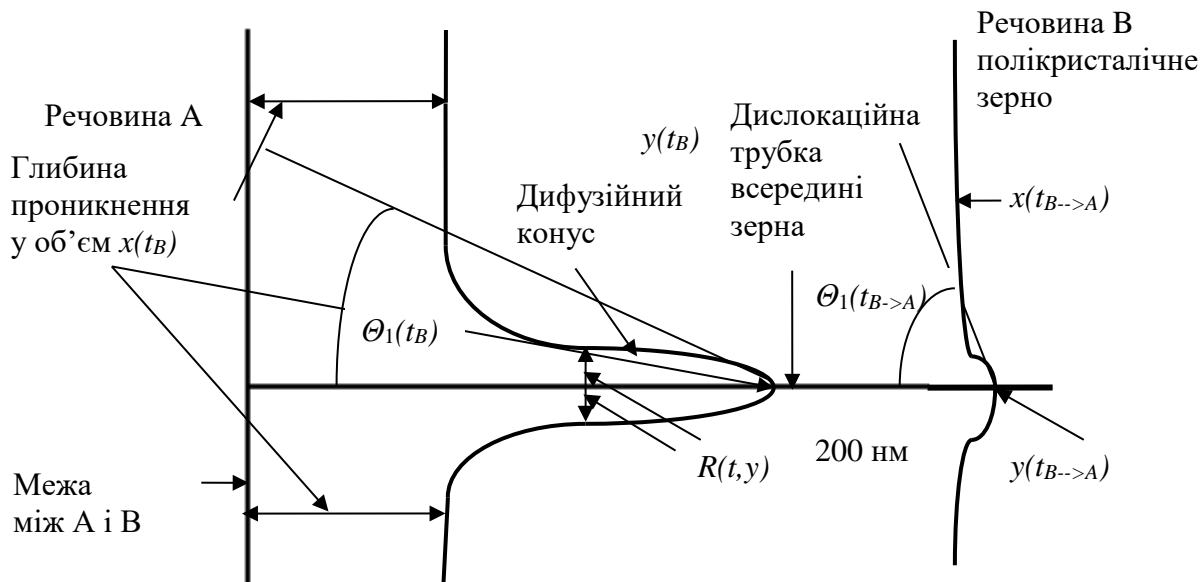


Рис. 3. Дифузійна кінетика типу В за час  $t=t_B$  і за час  $t=t_{B \rightarrow A}$

Глибину проникнення гафнію у зразок HfN/ScN було виміряно і обчислено у роботі [12] при  $950^\circ\text{C}$  за час  $t_1=24$  год:  $y(t_1)=4,5\text{нм}$ ,  $D_d^{\text{Hf}} \approx \frac{y^2(t)}{t} \approx 2,34 \cdot 10^{-22} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ .

Автори безпосередньо виявили пари крайових дислокацій вздовж дислокаційних вертикальних трубок та дифузійні клини у площини, які перпендикулярні до дислокаційних вертикальних ліній. Це явище відоме як дифузійна кінетика Фішера  $y(t)=\gamma t^{1/4}$  [13]. Неприпустимо використовувати в цьому випадку закон випадкових блукань вздовж прямої лінії ( $t^{1/2}$ ). Інше рівняння може бути запропоноване:

$$D_d \approx \frac{y^2(t_B)}{t_B} \left( \frac{y(t_B)}{\delta} \right)^2 \approx 20 D_d^{\text{Hf}} \approx 5 \cdot 10^{-21} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}. \quad (29)$$

Це значення відповідає закону Арреніуса, накресленому на Рис. 4 в роботі [12].

#### Висновки:

1. Профіль дифузійного конуса під час дифузії вздовж дислокаційних трубок з одночасним проникненням у об'єм має опуклу форму, як і під час дифузійної кінетики Фішера. Кут біля вершини конуса збільшується у процесі дифузії:

$$\text{tg } \theta_1(t) = 2^{4/3} \sqrt{\frac{3D}{D_d}} \left( \frac{x(t)}{\delta} \right)^{2/3}, \quad x(t) \approx \sqrt{Dt}, \quad \delta \approx 1\text{нм},$$

де  $x(t)$  – об'ємна глибина проникнення;  $D_d$  – дислокаційний коефіцієнт дифузії;  $D$  – об'ємний коефіцієнт дифузії.

2. Об'єм дифузійного конуса може бути обчислений так:



$$V(t_B) = \frac{9}{7} V_{cone}(t_B), V_{cone}(t) = \frac{1}{3} \pi R^2(t,0)(y(t) - x(t)), y(t) \approx \gamma^{1/6},$$

$$\gamma = \left( \frac{D_d}{D} \right)^{1/3} D_d^{1/6} \left( \frac{\Delta C_1}{C_1} \right)^{1/6} \frac{3^{1/6} \delta^{2/3}}{2^{7/6}}, R(t,0) = \left( \frac{3D\Delta C_1\delta}{2C_1} \right)^{1/3} t^{1/3},$$

де  $y(t)$  – відстань вершини конуса від початкової межі.

3. Активаційна енергія дислокаційної дифузії та відношення дислокаційного і об'ємного коефіцієнтів дифузії можуть бути розраховані так:

$$E_d = \ln \left( \frac{D_d(T_1)}{D_d(T_2)} \right) k_B \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2}, T_1 > T_2; \frac{D_d(T_1)}{D(T_1)} = \left( \frac{4^4 x^4(t_{B \rightarrow A})}{3\delta^4} \right)^{1/3}.$$

4. Для оцінки дислокаційних коефіцієнтів дифузії можуть бути запропоновані такі рівняння:

$$D_d \approx \frac{y^2(t_c)}{t_c} \text{ (закон випадкових блукань вздовж прямої } t^{1/2}, \text{ кінетика типу С);}$$

$$D_d \approx \frac{y^2(t_B)}{t_B} \left( \frac{y(t_B)}{\delta} \right)^2 \text{ (дифузійний клин, закон Фішера } t^{1/4}, \text{ кінетика типу В);}$$

$$D_d \approx \frac{y^2(t_B)}{t_B} \left( \frac{y(t_B)}{\delta} \right)^4 \text{ (дифузійний конус, закон } t^{1/6}, \text{ кінетика типу В), } \delta \approx 1 \text{ нм.}$$

#### Список використаної літератури

1. Kizaki T., Minho O., Kajihara M. Rate-Controlling Process of Compound Growth in Cu-Clad Al Wire during Isothermal Annealing at 483–543 K. *Materials Transactions*. 2020. 61 (1): 188–194. <https://doi.org/10.2320/matertrans.MT-M2019207>.
2. Braunovic M. and Alexandrov N. Intermetallic compounds at aluminum-to-copper electrical interfaces: effect of temperature and electric current. *IEEE Transactions on Components, Packaging, and Manufacturing Technology: Part A*. 1994. 17(1): 78–85. <https://doi.org/10.1109/95.296372>.
3. Goh C. S., Chong W. L. E., Lee T. K., Breach C. Corrosion Study and Intermetallics Formation in Gold and Copper Wire Bonding in Microelectronics Packaging. *Crystals*. 2013. 3 (3): 391–404. <https://doi.org/10.3390/cryst3030391>.
4. Yarmolenko M. V. Copper and aluminum electric corrosion investigation and intermetallics disappearance in Cu-Al system analysis. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2020. 21(2): 294–299. <https://doi.org/10.15330/pcss.21.2.294-299>.
5. Moisy F., Sauvage X., Hug E. Investigation of the early stage of reactive interdiffusion in the Cu-Al system by in-situ transmission electron microscopy. *Materialia*. 2020. 9: 100633. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2020.100633>.
6. Mehrer H. Diffusion in Solids. New York, Springer, 2007. 651 p. [http://users.encs.concordia.ca/~tmg/images/7/79/Diffusion\\_in\\_solids\\_Helmut\\_Mehrer.pdf](http://users.encs.concordia.ca/~tmg/images/7/79/Diffusion_in_solids_Helmut_Mehrer.pdf).
7. Yarmolenko M. V. Intermediate phase cone growth kinetics along dislocation pipes inside polycrystal grains. *AIP Advances*. 2018. 8: 095202. <https://doi.org/10.1063/1.5041728>.
8. Yarmolenko M. V. Method of Dislocation and Bulk Diffusion Parameters Determination. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol*. 2020. 42 (11): 1537–1546. <https://doi.org/10.15407/mfint.42.11.1537>.
9. Hentzell H. T. G., Tu K. N. Interdiffusion in copper–aluminum thin film bilayers. II. Analysis of marker motion during sequential compound formation. *Journal of Applied Physics*. 1983. 54: 6929. <https://doi.org/10.1063/1.332000>.
10. Darken L. S. Diffusion, mobility and their interrelation through free energy in binary metallic systems. *Transactions of the AIME*. 1948. 175: 184–201.
11. Yarmolenko M. V. Intermetallics Disappearance Rate Analysis in Double Multiphase Systems. *Defect and Diffusion Forum*. 2021. 407: 68. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.407.68>.
12. Garbrecht M., Saha B., Schroeder J. L., Hultman L., and Sands T. D. Dislocation-pipe diffusion in nitride superlattices observed in direct atomic resolution. *Scientific Reports*. 2017. 7: 46092. <https://doi.org/10.1038/srep46092>.
13. Fisher J. C. Calculation of Diffusion Penetration Curves for Surface and Grain Boundary Diffusion. *J. Appl. Phys*. 1951. 22 (1): 74. <https://doi.org/10.1063/1.1699825>.

14. Yarmolenko M. V., Gusak A. M., Gurov K. P. A model of growth of an intermediate phase in bi- and polycrystals. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. 1993. 65: 876–881. <https://doi.org/10.1007/BF00862930>.
15. Yarmolenko M. V. Analytically Solvable Differential Diffusion Equations Describing the Intermediate Phase Growth. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* 2018. 40 (9): 1201–1207. <https://doi.org/10.15407/mfint.40.09.1201>.
16. Yarmolenko M. V. Intrinsic Diffusivities Ratio Analysis in the Al-Cu System. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2020. 21 (4): 720. <https://doi.org/10.15330/pcss.21.4.720-726>.
17. Bogdanov V. V., Paritskaya L. N., Yarmolenko M. V. Effect of Internal Stresses on Diffusion Phase Growth in Cylindrical Specimens. *Metallofizika*. 1990. 12 (5): 98. [https://www.researchgate.net/publication/328789333\\_Effect\\_of\\_Internal\\_Stresses\\_on\\_Diffusion\\_Phase\\_Growth\\_in\\_Cylindrical\\_Specimens](https://www.researchgate.net/publication/328789333_Effect_of_Internal_Stresses_on_Diffusion_Phase_Growth_in_Cylindrical_Specimens).
18. Bogdanov V. V., Gusak A. M., Paritskaya L. N., Yarmolenko M. V. Osobennosti diffuzionnogo rosta faz v obraztsakh tsilindricheskoy formy. *Metallofizika*. 1990. 12 (3): 60. [https://www.researchgate.net/publication/328769306\\_Osobennosti\\_diffuzionnogo\\_rosta\\_faz\\_v\\_obraztsakh\\_tsilindricheskoy\\_formy](https://www.researchgate.net/publication/328769306_Osobennosti_diffuzionnogo_rosta_faz_v_obraztsakh_tsilindricheskoy_formy).
19. Yarmolenko M. V. Describing the Diffusion Phase Growth in Polycrystals: Analytical Solution. *Defect and Diffusion Forum*. 1997. 143–147: 1567–1572. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.143-147.1567>.
20. Gusak A. M., Yarmolenko M. V. A simple way of describing the diffusion phase growth in cylindrical and spherical samples. *J. Appl. Phys.* 1993. 73(10): 4881. <https://doi.org/10.1063/1.353805>.
21. Yarmolenko M. V. Deviation from parabolic growth of phase layers in cylindrical and spherical samples: curvature and internal stress influence. *Proceedings of an International Conference on Solid – Solid Phase Transformations*. 1994. 1177. [https://www.researchgate.net/publication/329069886\\_DEVIATION\\_FROM\\_PARABOLIC\\_GROWTH\\_OF\\_PHASE\\_LAYERS\\_IN\\_CYLINDRICAL\\_AND\\_SPHERICAL\\_SAMPLES\\_CURVATURE\\_AND\\_INTERNAL\\_STRESS\\_INFLUENCE](https://www.researchgate.net/publication/329069886_DEVIATION_FROM_PARABOLIC_GROWTH_OF_PHASE_LAYERS_IN_CYLINDRICAL_AND_SPHERICAL_SAMPLES_CURVATURE_AND_INTERNAL_STRESS_INFLUENCE).
22. Yarmolenko M. V. Stress in spherical samples with mutual diffusion. *Russian Metallurgy*. 1990. 3: 187. [https://www.researchgate.net/publication/328698369\\_Stress\\_in\\_spherical\\_samples\\_with\\_mutual\\_diffusion](https://www.researchgate.net/publication/328698369_Stress_in_spherical_samples_with_mutual_diffusion).
23. Yarmolenko M. V. The Kirkendall Effect: Analytical Solution and Monte Carlo Modeling. *Defect and Diffusion Forum*. 1997. 143–147: 509–514. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.143-147.509>.
24. Yarmolenko M. V. Intermetallics Disappearance Rates and Intrinsic Diffusivities Ratios Analysis in the Cu-Zn and the Cu-Sn Systems. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2021. 22 (1): 80–87. <https://doi.org/10.15330/pcss.22.1.80-87>.
25. Shima Y., Ishikawa Y., Nitta H., Yamazaki Y., Mimura K., Isshiki M. and Iijima Y. Self-Diffusion along Dislocations in Ultra High Purity Iron. *Materials Transactions*. 2002. 43 (2): 173. <https://www.jim.or.jp/journal/e/43/02/173.html>.
26. Legros M., Dehm G., Arzt E., Balk T. J. Observation of Giant Diffusivity Along Dislocation Cores. *Science*. 2008. 319: 1646–1649. <https://doi.org/10.1126/science.1151771>.
27. Divinski S. V. and Bokstein B. S. Recent Advances and Unsolved Problems of Grain Boundary Diffusion. *Defect and Diffusion Forum*. 2011. 309–310: 1–8. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.309-310.1>.
28. Nam D., Kwon M., Ko Y., Huh J., Lee S. W., Cho J. Aluminum textile-based binder-free nanostructured battery cathodes using a layer-by-layer assembly of metal/metal oxide nanoparticles. *Applied Physics Reviews*. 2021. 8: 011405. <https://doi.org/10.1063/5.0039990>.
29. Nam D., Kwon M., Ko Y., Huh J., Lee S. W., Cho J. Erratum: “Aluminum textile-based binder-free nanostructured battery cathodes using a layer-by-layer assembly of metal/metal oxide nanoparticles” [Appl. Phys. Rev. 8, 011405 (2021)]. *Applied Physics Reviews*. 2021. 8: 029901. <https://doi.org/10.1063/5.0053348>.
30. Barsukov V., Khomenko V., Chernysh O., Electrochem J. On the processes of migration and diffusion in the systems with solid-state reagents. *Sci. Eng.* 2020. 10 (2): 219. <http://dx.doi.org/10.5599/jese.753>.