



**Limburgs Universitair Centrum
Faculteit Wetenschappen**

**Het bepalen van activatie-energiespectra voor structuurrelaxatie
van thermisch niet-stabiele systemen**

Proefschrift voorgelegd tot het behalen van de graad van
Doctor in de Wetenschappen
aan het Limburgs Universitair Centrum, te verdedigen door

Herwig Stulens

**Promotor
Prof. dr. L.M. Stals
Prof. dr. G. Knuyt**

1994



**Limburgs Universitair Centrum
Faculteit Wetenschappen**

941559

**Het bepalen van activatie-energiespectra voor structuurrelaxatie
van thermisch niet-stabiele systemen**



Proefschrift voorgelegd tot het behalen van de graad van
Doctor in de Wetenschappen

aan het Limburgs Universitair Centrum, te verdedigen door **02 SEP. 1994**

Herwig Stulens

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK LIMBURG



03 04 0048598 0

**Promotor
Prof. dr. L.M. Stals
Prof. dr. G. Knuyt**

1994

539.2

STUL

1994

u.bib.Limburg

Met mijn bijzondere dank aan allen die geholpen hebben bij het tot stand komen van dit proefschrift :

aan mijn promotor Prof. dr. L.M. Stals voor de geboden mogelijkheden en de deskundige begeleiding,

aan Prof. dr. G. Knuyt voor de hulp bij de uitwerking van berekeningen en voor de vele verhelderende discussies,

aan Prof. dr. L. De Schepper voor de discussies en raadgevingen,

aan dr. W. De Ceuninck voor de vele gesprekken omtrent allerlei praktische problemen,

aan dr. A. Scorzoni (CNR-LAMEL, Bologna) voor de nuttige (en plezierige) gesprekken omtrent de praktische toepassing van activatie-energiemodellen,

aan drs. J. D'Haen voor het uitvoeren van de TEM-opnamen,

aan ing. E. Thoonen die steeds bereid was voor het geven van technische hulp,

aan al de overige collega's van het instituut voor materiaalonderzoek voor hun medewerking en voor de aangename werksfeer.

941559



02 SEP. 1994

Inhoudstafel

Inleiding	1
1 De experimentele opstelling	2
1.1 De meettechniek	2
1.2 Beschrijving van het ovensysteem	3
1.3 Beschrijving van de preparaathouder	7
1.4 Beschrijving van de software	9
2 Activatie-energiemodellen	11
2.1 Relaxatieprocessen gekarakteriseerd door één activatie-energie	12
2.1.1 Methode van de dwarsdoorsnede voor warmtebehandelingen met een constante gloeitemperatuur	13
2.1.2 Methode van de dwarsdoorsnede voor warmtebehandelingen met een lineair toenemende gloeitemperatuur	14
2.1.3 Chemische snelheidsvergelijking	15
2.1.4 Enkele opmerkingen bij het gebruik van een één-activatie-energiemodel	20
2.1.4.1 Invloed van de opwarmtijd op de bepaling van de activatie-energie (isotherme uitgroeiingen)	20
2.1.4.2 Meerdere activatie-energieën	23
2.2 Het activatie-energiemodel volgens Primak.	26
2.3 Het activatie-energiemodel volgens Gibbs	31
2.3.1 Reversibele en irreversibele processen	33
2.3.2 Cross-over gedrag	35
2.4 Besluit	37

3 De berekening van het spectrum	38
3.1 Benaderende oplossingsmethoden	38
3.2 Exacte oplossingsmethoden	39
3.3 Een spectrumberekeningsmodel gebaseerd op Fourier technieken	40
3.3.1 Isotherme uitgloeibehandelingen	41
3.3.1.1 Uittesten van de oplossingsmethode (isotherm geval)	47
a Processen gedreven door één activatie-energie	47
b Processen gedreven door een spectrum van activatie-energieën	48
3.3.2 Uitgloeibehandelingen met een lineaire opwarmsnelheid	53
3.3.2.1 Uittesten van de oplossingsmethode (lineaire opwarming) ..	61
a Processen gedreven door één activatie-energie	61
b Processen gedreven door een spectrum van activatie-energieën	62
3.4 Het berekenen van het spectrum $S(E)$ in het geval dat de meetdata statistische fouten bevatten. De invoering van het Fourier filter	65
3.5 Het berekenen van het spectrum $S(E)$ bij hogere orde n	69
3.6 Besluit	71
4 Toepassing 1: De defectrelaxatie van Al-1%Si metallisatiebanen	72
4.1 Defectrelaxatie van een Al-1%Si metallisatiebaan t.g.v. isotherme uitgloeibehandelingen	75
4.1.1 Het berekenen van de activatie-energie m.b.v. een één-activatie-energiemodel (isotherme experimenten)	78
4.1.2 Het berekenen van het activatie-energiespectrum van de defectrelaxatie in een Al-1%Si metallisatiebaan (isotherme experimenten)	79
4.1.3 De bepaling van de frequentiefactor ν_0 (isotherme experimenten)	82

4.2 Defectrelaxatie van een Al-1%Si metallisatiebaan t.g.v. lineaire opwarmingsexperimenten	84
4.2.1 Het gebruik van de regel van Matthiessen bij de studie van de defectrelaxatie in een Al-1%Si metallisatiebaan	88
4.2.2 Het berekenen van de activatie-energie m.b.v. een één-activatie-energiemodel (lineaire opwarming)	95
4.2.3 Het berekenen van het activatie-energiespectrum van de defectrelaxatie in een Al-1%Si baan (lineaire opwarming)	96
4.2.4 De bepaling van de frequentiefactor ν_0 (lineaire opwarming)	98
4.3 De fysische relevantie van het berekende AES	101
4.4 Besluit	105
5 Toepassing 2 : De structuurrelaxatie van een $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ amorfe legering	106
5.1 Structuurrelaxatie van een $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ amorfe legering t.g.v. een isotherme uitgloeibehandeling	109
5.2 Structuurrelaxatie van een $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ amorfe legering t.g.v. lineaire opwarmingsexperimenten	113
5.3 De bepaling van de frequentiefactor ν_0 voor de structuurrelaxatie van een $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ amorfe legering	117
5.4 Besluit	121
6 Algemeen besluit	122
Appendix 1	124
7 Referentielijst	127

Inleiding

Systemen die zich in een thermisch niet-stabiele toestand bevinden zullen i.f.v. de tijd naar evenwicht relaxeren. Daar deze veranderingen zich eventueel kunnen afspelen op een tijdschaal van jaren, gebruikt men hier vaak de term 'veroudering van een metastabiel systeem' (REY74). Op microscopisch vlak komt deze veroudering overeen met het streven van de atoomstructuur naar een energetisch lagere toestand. Men spreekt daarom over structuurrelaxatie (CHE80). Het bestuderen van deze microscopische structuurrelaxatie (of macroscopische veroudering), is interessant vanuit zowel toegepast als fundamenteel wetenschappelijk standpunt. Het toegepast belang van zulke studies ligt voor de hand. De bruikbaarheid van een component wordt immers in hoge mate bepaald door zijn verouderingsgedrag. Fundamentele studies omtrent de processen die verantwoordelijk zijn voor de structuurrelaxatie, leiden dan weer tot een beter inzicht in de betreffende relaxatiemechanismen. Het hoofddoel van dit werk is om een techniek te ontwikkelen waarmee een kwantitatieve beschrijving van het structuurrelaxatiegedrag mogelijk wordt. In dit werk zullen enkel systemen bestudeerd worden waarvan de veroudering gekarakteriseerd kan worden door een elektrische parameter, i.h.b. de dc-elektrische weerstand R .

In het algemeen zal men trachten om het kinetisch gedrag van een thermisch niet-stabiel systeem te beschrijven a.d.h.v. een model, een activatie-energiemodel. Deze naamgeving is een gevolg van het feit dat de activatie-energie een essentiële parameter is in zulke structuurrelaxatiemodellen. Indien de beschrijving van de relaxatiekinetiek een continue verdeling van de activatie-energieën vereist, spreekt men over een activatie-energiespectrum. In hoofdstuk 2 worden zowel het één-activatie-energiemodel als het spectrum-activatie-energiemodel besproken.

In hoofdstuk 3 wordt een nieuwe methode voorgesteld die een exacte bepaling van het activatie-energiespectrum toelaat. Deze techniek is toepasbaar op isotherme meetgegevens alsook op gegevens afkomstig van lineaire opwarmingsexperimenten. In hoofdstuk 4 en hoofdstuk 5 wordt deze spectrumberekeningsmethode toegepast op het relaxatiegedrag van twee totaal verschillende systemen, nl. een Al-1%Si film en een $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ amorfe legering. In beide gevallen is het relaxatiegedrag opgemeten m.b.v. in-situ elektrische weerstandsmetingen. De meettechniek en meetopstelling zijn beschreven in hoofdstuk 1.

1 De experimentele opstelling

1.1 De meettechniek

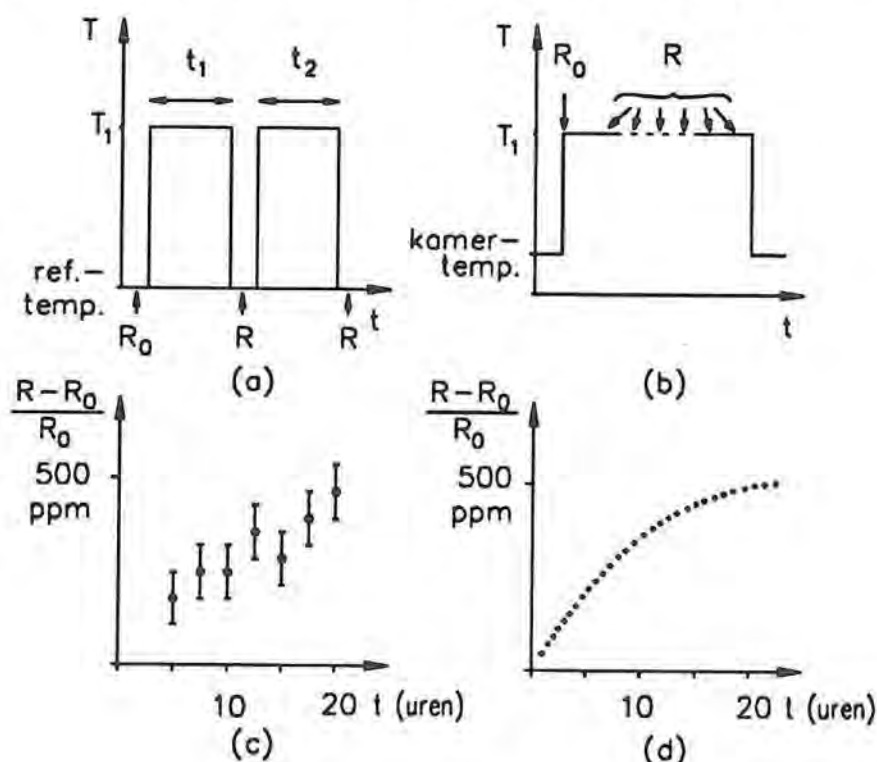
Om de structuurrelaxatie van een thermisch niet-stabiel systeem op een efficiënte wijze te bestuderen, is het noodzakelijk dat het verouderingsproces wordt versneld. Waar de tijdsduur van het verouderingsproces bij normale werking van het systeem enkele jaren kan bedragen, vereist praktisch experimenteel werk dat deze tijd ingekort wordt tot een periode van enkele dagen. Het volstaat hiervoor om in de meeste gevallen het betreffende systeem op een temperatuur te plaatsen die beduidend hoger is dan de eigenlijke werkingstemperatuur van het systeem (REY74,STI75). Deze nieuwe verouderingstemperatuur moet echter zodanig gekozen worden dat er tijdens de versnelde veroudering geen nieuwe relaxatiemechanismen worden geïntroduceerd, d.i. mechanismen die bij de normale werking van het systeem niet zouden optreden. De versnelde veroudering moet immers representatief blijven voor de normale veroudering.

De methoden waarmee het verouderingsgedrag op een snellere manier kan worden gekarakteriseerd kunnen ingedeeld worden in twee groepen, de traditionele en de in-situ verouderingsmethoden. We zullen beide methoden in het kort toelichten. Een uitgebreide bespreking van de voor- en nadelen van beide methoden kan gevonden worden in het overzichtsartikel van De Schepper en medewerkers (DES90A).

Bij **traditionele** versnelde verouderingstesten wordt het meetmonster gedurende een bepaalde tijd t_1 versneld verouderd bij een temperatuur T_1 ($T_1 >$ normale werkingstemperatuur). De te bestuderen fysische eigenschap, b.v. de elektrische weerstand R , wordt opgemeten voor en na de thermische behandeling. Deze cyclus wordt meermaals herhaald en het verloop van de opgemeten eigenschap wordt uitgezet als functie van de totale tijd $t = \sum t_i$ dat het preparaat op temperatuur T_1 is geweest (zie figuur 1.1.a en 1.1.c). Deze verouderingsmethode heeft verschillende nadelen :

- De eigenschap (v.b. de weerstand R) wordt enkel voor en na iedere verouderingscyclus opgemeten, zodat er een grote kans bestaat dat er heel wat informatie omtrent het verouderingsgedrag verloren gaat.
- Om op laboschaal de duur van het totale verouderingsexperiment realistisch te houden is men verplicht om het aantal meetpunten te beperken (< 50). Dit heeft zeker nadelige gevolgen voor de latere kinetiekanalyse.
- Het steeds opnieuw aanbrengen van de meetdraden bij elke nieuwe eigenschapsmeting heeft een nadelige invloed op de meetresolutie.
- Daar de referentietemperatuur en de gloeitemperatuur vaak erg verschillend zijn, onderwerpt men het preparaat bij iedere meting aan een thermische schok. Dit kan eveneens nadelige gevolgen hebben voor de betrouwbaarheid van de meetpunten.

Bij de *in-situ* verouderingsmethode zijn de bovengenoemde nadelen niet aanwezig. De eigenschap wordt nu opgemeten tijdens de gloeibehandeling op de verouderingstemperatuur T_1 (zie figuur 1.1.b en 1.1.d). Daarbij is heel de meetopstelling geoptimaliseerd zodat het verouderingsgedrag opgemeten kan worden met een maximale resolutie. Deze maximale resolutie is vereist daar de versnelde relaxatie maar gedurende een relatief korte tijd (± 1 dag) wordt opgemeten. Een uitgebreide bespreking van de specifieke technische problemen verbonden aan deze optimalisering is terug te vinden in het proefschrift van De Ceuninck (DEC90).



Figuur 1.1: Vergelijking tussen de traditionele verouderingstechniek (a,c) en de *in-situ* verouderingstechniek (b,d). Voor de traditionele verouderingstechniek is de totale meettijd typisch 1000 tot 10000 uren en de resolutie is in de orde van 500 ppm. Bij de *in-situ* meettechniek is de meettijd typisch 24 tot 48 uren en de meetresolutie is in de orde van 1 tot 10 ppm.

1.2 Beschrijving van het ovensysteem

De figuren 1.2.a en 1.2.b geven een schematisch beeld van de in dit werk gebruikte opstellingen voor het uitvoeren van *in-situ* elektrische weerstandsmetingen. De opstelling getoond in figuur 1.2.a is gebruikt voor de studie van de defectrelaxatie van Al-1%Si systemen (zie hoofdstuk 4). De studie van de structuurrelaxatie van amorfe legeringen (zie hoofdstuk 5) is gebeurd m.b.v. de opstelling zoals getoond in figuur 1.2.b. Het gebruik van twee verschillende meetconfiguraties is een gevolg van het

verschil in preparaattype (zie § 1.3). In beide figuren zijn de verschillende componenten van de opstelling genummerd. De componenten (1) t/m (9) zijn voor beide opstellingen identiek en worden dan ook maar éénmaal besproken. De overige componenten worden apart per opstelling toegelicht.

Het centrale deel van de meetopstelling is het ovenlichaam (1). Het ovenlichaam bestaat uit een dunwandige inox-buis (wanddikte = 0.3 mm, $\varnothing_{\text{buiten}} = 25$ mm, lengte 200 mm) die bifilair omwikkeld is met weerstandsdraad. Om elektrisch contact tussen de ovenbuis en de verwarmingsdraad te vermijden, is rond de verwarmingsdraad een elektrisch isolerende kwartskous aangebracht. Het geheel, oven + verwarmingsdraad, is verder nog eens omgeven met een kwartslint. Dit kwartslint heeft niet alleen een beschermende functie (beschadiging van de kwartskous kan leiden tot kortsluiting) maar zorgt eveneens voor een lichte thermische isolatie van de oven.

De stroom door de ovenwikkelingen wordt geleverd door een dc-gestabiliseerde spanningsbron (2). De door de bron uitgegeven spanning wordt gecontroleerd door de temperatuurcomputer (3), d.i. de computer die verantwoordelijk is voor alles wat betrekking heeft op de temperatuur in de oven. Het aansturen van de spanningsbron (2) door de temperatuurcomputer (3) gebeurt m.b.v. een digitaal-analoog bord.

De temperatuur van het preparaat wordt bepaald m.b.v. een platina-weerstand-thermometer (Pt100). Opdat de gemeten temperatuur zo goed mogelijk in overeenstemming zou zijn met de echte preparaattemperatuur, is de Pt100-sensor op de preparaathouder (4) bevestigd (zie § 1.3). Het preparaat en de temperatuursensor bevinden zich hierdoor in goed thermisch contact. De weerstandsbepaling van de Pt100 gebeurt m.b.v. een hoge precisie multimeter (5) (vierpuntsmeting) die de opgemeten weerstandswaarde, via IEEE-communicatie, doorgeeft aan de temperatuurcomputer (3). Deze rekent de opgemeten weerstandswaarde van de Pt100-sensor om naar een temperatuurwaarde en vergelijkt deze met de gewenste temperatuur. Naargelang de waarde van dit verschil wordt de spanningsbron (2) meer of minder aangestuurd. Voor de berekening van de aanstuurwaarde wordt gebruikgemaakt van een PID-regelalgoritme (MIN88) (zie § 1.4).

De verouderingsexperimenten hebben steeds plaatsgevonden onder een inerte atmosfeer, nl. 400 mbar helium overdruk (6). Het gas doorstroomt het volledige ovenlichaam en verdwijnt via de debietregelaar (7) uit het systeem. Het doorstroomdebiet bedraagt 20 sccm.

De Al-1%Si preparaten bevatten steeds drie identieke, naast elkaar liggende, metallisatiebanen. Het (sequentieel) opmeten van de elektrische weerstand van ieder van deze drie metallisatiebanen vereist het gebruik van een multiplexer (10). De kanaalselectie van deze multiplexer gebeurt d.m.v. IEEE-communicatie met de weerstandscomputer (8), d.i. de computer die alle acties coördineert die in verband staan met het opmeten van het verouderingsgedrag. De uitgang van de multiplexer

(2 stroomdraden + 2 spanningsdraden) is doorverbonden naar een hoge precisie digitale multimeter (9), die m.b.v. een vierpunts-weerstandsmeting (true-ohm mode) de weerstandswaarde van het geselecteerde kanaal bepaalt. De bepaalde weerstandswaarde wordt vervolgens, via IEEE-communicatie, doorgegeven aan de weerstandscomputer (8).

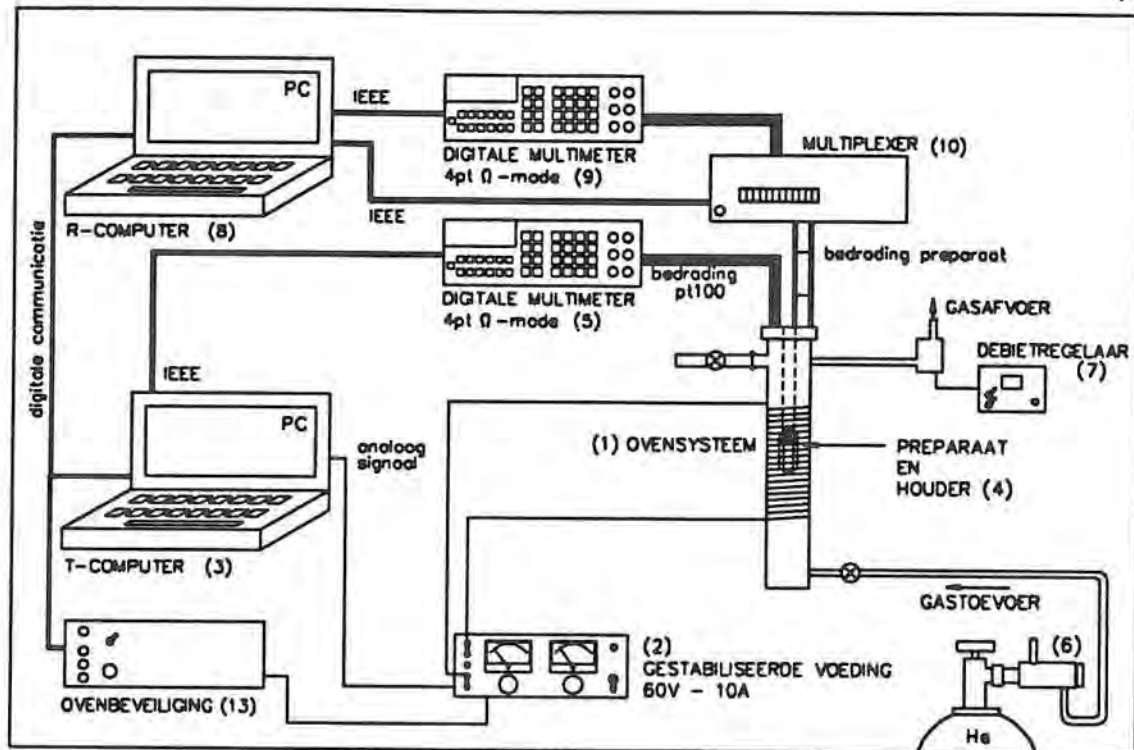
De meetconfiguratie die gebruikt is bij de studie van structuurrelaxatie van amorfe legeringen (figuur 1.2.b) verschilt in twee punten van de opstelling gebruikt bij de studie van het verouderingsgedrag van de Al-1%Si preparaten (figuur 1.2.a).

- De preparaathouder van de amorfe legeringen laat maar toe om één preparaat per keer op te meten. Een multiplexer is dus niet meer nodig.
- De weerstandswaarde van een amorf preparaat ligt in de orde van 0.15Ω (t.o.v. 200Ω voor de Al-1%Si metallisatiebanen). Het meten van zulke kleine weerstandswaarden m.b.v. een multimeter in true-ohm mode is af te raden. Dit komt omdat de interne stroombron die de digitale multimeter gebruikt om een weerstandsmeting te doen, beperkt is tot 10 mA (in dit geval corresponderende met een spanningsval over het preparaat van 15 mV). Bij gebruik van een multimeter in true-ohm mode is de meetresolutie over een weerstand van 0.15Ω dan ook niet beter dan 100 à 200 ppm. Deze resolutie kan merkbaar verbeterd worden door gebruik te maken van een externe stroomcalibrator. De weerstandswaarde wordt dan bepaald d.m.v. een spanningsmeting over het preparaat. Stuur de stroomcalibrator bijvoorbeeld 100 mA door het preparaat dan verbetert de resolutie meteen met een factor 10 t.o.v. een door een multimeter uitgevoerde vierpunts-weerstandsmeting. In figuur 1.2.b is de stroomcalibrator aangegeven met het nummer (11). De multimeter die zorgt voor de spanningsmeting over het preparaat is aangegeven met het nummer (9). Beide toestellen worden door de weerstandscomputer aangesproken m.b.v. IEEE-communicatie.

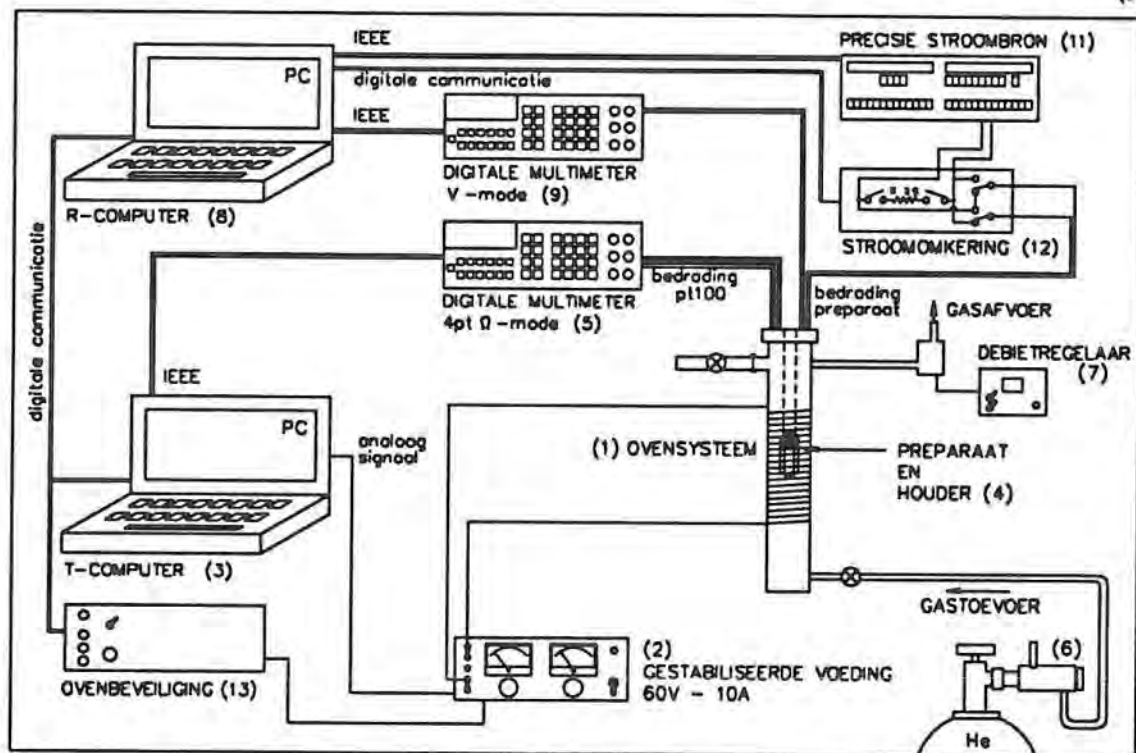
De verschillende samenstelling van het preparaat, de contactblokjes en de bedrading (zie § 1.3) maakt dat er over de contactpunten thermospanningen komen te staan. Deze thermospanningen kunnen voor een onbekende, niet constante, spanningsbijdrage zorgen. De bijdrage van deze thermospanningen tot de gemeten spanningsval kan men elimineren m.b.v. de stroomomkeringstechniek¹ (KEI84). Hiervoor verricht men twee opeenvolgende spanningsmetingen over het preparaat, waarbij de zin van de meetstroom wordt omgekeerd. Daar thermospanningen onafhankelijk zijn van de stroomzin kunnen ze geëlimineerd worden uit beide spanningsmetingen (DEC90). De stroomomkeerder is in figuur 1.2.b aangeduid met het nummer (12). Het aansturen van de stroomomkeerder gebeurt door de weerstandscomputer m.b.v. digitale communicatie.

¹ Bij gebruik van de multimeter in true-ohm mode (zie meetopstelling Al-1%Si metallisatiebanen) gebeurt de correctie voor thermospanningen automatisch. De door de multimeter uitgegeven weerstandswaarde is immers al het resultaat van het verschil van een meting met stroombelasting en één zonder stroombelasting.

(a)



(b)



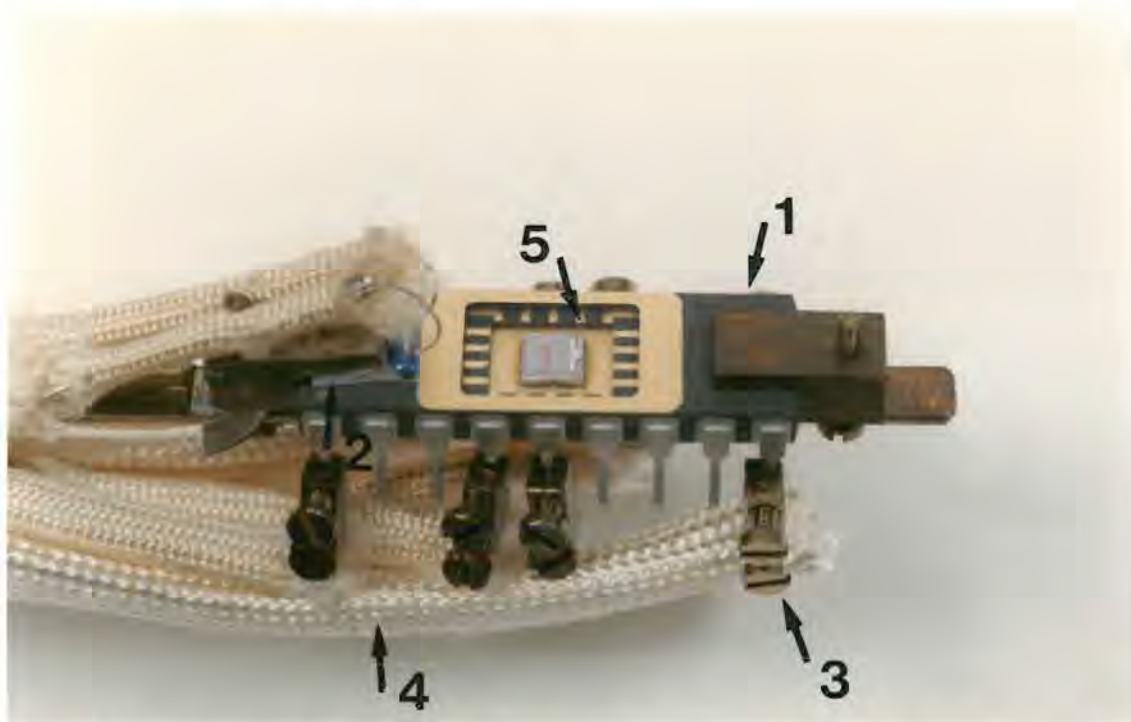
Figuur 1.2: Schema van de gebruikte meetopstellingen voor in-situ elektrische weerstandsmetingen.
 a. Opstelling gebruikt voor het meten van de structuurrelaxatie van Al-1%Si metallisaties.
 b. Opstelling gebruikt voor het meten van de structuurrelaxatie van amorfe $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ legeringen.

Aangezien de thermische massa van het gehele ovensysteem zeer klein is en de thermische koppeling tussen de ovenwand en het preparaat zeer snel is, vereisen hoge precisie metingen dat ook de ovenomgeving zeer stabiel is, d.i. minimale lucht turbulenties en stabiele kamertemperatuur. Het volledige ovensysteem is daarom in een kleine ruimte geplaatst (2 m * 2 m * 2.5 m) die in contact staat met een grotere temperatuur-geconditioneerde kamer. De zeer stabiele kamertemperatuur zorgt er ook voor dat een eventuele driftbijdrage t.g.v. de temperatuurcoëfficiënt van de meetapparatuur verwaarloosbaar is.

1.3 Beschrijving van de preparaathouder

Een goed ontwerp van de preparaathouder is een essentieel punt om optimale in-situ resultaten te bekomen. De preparaathouder moet er immers voor zorgen dat :

- het specimen op een gemakkelijke en reproduceerbare manier gemonteerd kan worden,
- de specimenmontage, d.i. het aanbrengen van stroom- en spanningsdraden, geen veranderingen in het preparaat met zich meebrengt (b.v. door het introduceren van mechanische spanningen).

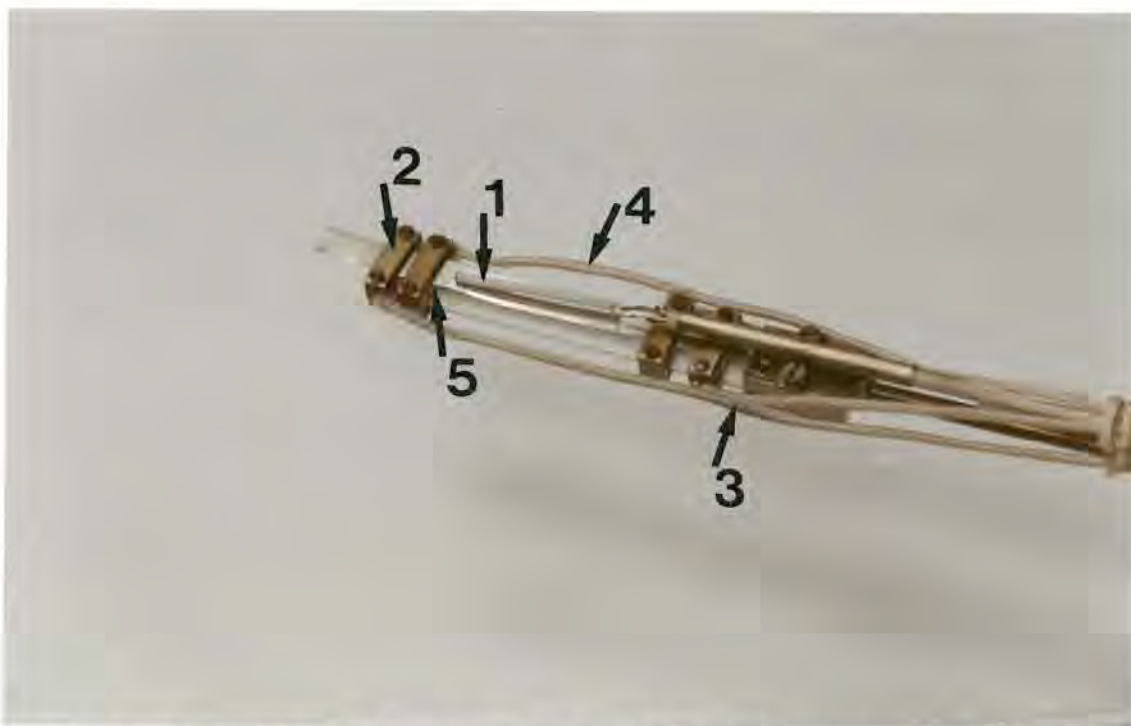


Figuur 1.3.a : Specimenhouder gebruikt voor de studie van de structuurrelaxatie van Al-1%Si metalisatiebanen (schaal 3:1).

- 1: de keramische IC-verpakking
- 2: de temperatuursensor (Pt100)
- 3: inox schroefcontacten
- 4: geïsoleerde stroom- en spanningsdraden (nikkeldraad)
- 5: aluminium bondingdraad ($\varnothing = 25 \mu\text{m}$)

Figuur 1.3.a toont de specimenhouder gebruikt voor de studie van de defectrelaxatie van Al-1%Si metallisatiebanen. In dit geval zijn de metallisatiebanen volledig ingebouwd in een keramische IC-verpakking. De stroom- en spanningsdraden (geïsoleerde nikkeldraad) worden via inox schroefcontacten aangebracht op de vernikkelde IC-pootjes. De verbinding tussen de keramische verpakking en de metallisatiebanen gebeurt m.b.v. aluminium draadverbindingen ($\varnothing = 25 \mu\text{m}$). Het concept van deze specimenhouder is ontwikkeld in samenwerking met IMEC-Leuven.

De volledige bedrading van de temperatuursensor en het preparaat worden zonder onderbreking in de oven binnengebracht. Hierdoor vermijdt men het ontstaan van bijkomende thermospanningen. De doorvoeropening is vacuumdicht gemaakt met ingesmolten twee-componentenlijm.



Figuur 1.3.b : Specimenhouder gebruikt voor de amorfe $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ preparaten (schaal 1:1,2).

- 1: de temperatuursensor (Pt100)
- 2: inox klemblokjes
- 3: geïsoleerde stroomdraden (nikkeldraad)
- 4: geïsoleerde spanningsdraden (nikkeldraad)
- 5: laagje gepuntlast platina

Figuur 1.3.b toont de preparaathouder voor de amorfe preparaten. De stroom- en spanningsdraden worden in dit geval rechtstreeks op het preparaat ingeklemd. De klemblokjes kunnen vrij glijden over een keramisch steunplaatje. Hierdoor zullen eventuele lengteveranderingen van het preparaat (t.g.v. structuurrelaxatie) geen aanleiding geven tot extra spanningen in het preparaat. Om een optimaal contact (mechanisch + elektrisch) te verkrijgen tussen de klemblokjes en het amorfe lint, is een dun stripje platina op de contactblokjes aangebracht (gepuntlast). Net zoals bij de specimenhouder voor de Al-1%Si baantjes, is ook nu de temperatuursensor in nauw

thermisch contact met het preparaat. Door de vorm van de Pt100 aan te passen aan de vorm van het preparaat is ervoor gezorgd dat de opgemeten temperatuurwaarde representatief is voor de temperatuur van het gehele preparaat.

1.4 Beschrijving van de software

Het volledige meet- en regelsysteem wordt gestuurd door twee IBM compatibele computers. Eén daarvan controleert de preparaattemperatuur en de andere meet de veroudering van de component(en). Het opsplitsen van beide taken heeft als grote voordeel dat de oventemperatuur op een vlugge manier kan bijgestuurd worden. De meet- en regelsoftware + de latere dataverwerking is geschreven binnen het wetenschappelijk pakket Asyst.

Het algemeen principe van de gebruikte temperatuursturing is een driepunts digitale PID-regelaar (MIN88,COO69). Bij dit type regelaar wordt het verloop van drie opeenvolgende temperatuurpunten vergeleken met het gewenste temperatuurverloop. In het geval van isotherme gloei-experimenten is gebruikgemaakt van twee verschillende sets parameters. Eén set regelparameters is geoptimaliseerd voor het op temperatuur brengen van de oven en één set parameters is geoptimaliseerd voor het bekomen van een maximale stabiliteit tijdens een stationair regime. De optimale instelling van de PID-parameters is bekomen m.b.v. de oscillatiemethode (DEK90). Met dit temperatuur-regelsysteem bereikt het in § 1.2 beschreven ovensysteem, een stabiliteit van ± 0.01 °C over enkele dagen. Op termijn van enkele uren is de ovenstabiliteit beter dan ± 0.002 °C. Figuur 1.4 is hiervan een illustratie. Deze hoge stabiliteit is mede een gevolg van het gebruik van een aparte temperatuurcomputer. Hierdoor kan de oventemperatuur op een vlugge en regelmatige wijze worden bijgestuurd.

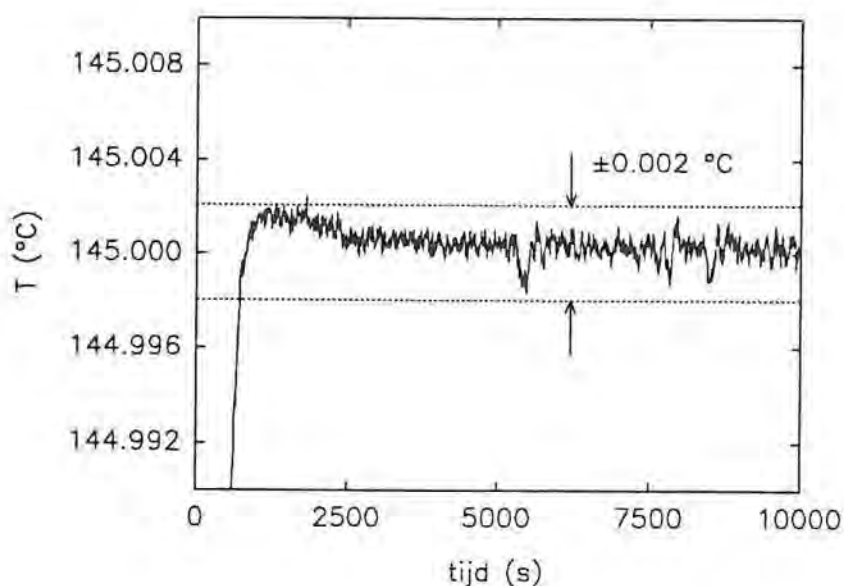
Het opsplitsen van de meet- en regeltaken in volledig gescheiden temperatuur- en weerstandstaken, gecontroleerd door de temperatuur- en weerstandscomputer, impliceert dat :

- (a) de temperatuur- en weerstandsmetingen meestal op een verschillend tijdstip worden uitgevoerd,
- (b) er eveneens weerstandsmetingen gebeuren wanneer de oventemperatuur verschilt van de gewenste temperatuur (b.v. tijdens het op temperatuur komen of tijdens temperatuur-instabiliteiten).

Nadat het verouderingsexperiment afgelopen is moeten de temperatuur-tijd en weerstand-tijd meetpunten dus aan elkaar gekoppeld worden waarbij enkel die punten mogen worden geselecteerd waarbij de oventemperatuur voldoende dicht het vooropgestelde temperatuurverloop benaderde. Het computerprogramma dat de temperatuur- en weerstandsgegevens met elkaar in verband brengt is eveneens geschreven in Asyst.

De temperatuur- en weerstandstaken lopen niet volledig onafhankelijk van elkaar. Tussen beide computers is er namelijk ook nog een eenvoudige digitale communicatie voorzien (zie figuur 1.2). Hierdoor is het bijvoorbeeld mogelijk om op geregelde tijdstippen beide computerklokken gelijk te zetten (om de 3 uur). Dit sluit een eventuele tijdsverschuivingen tussen beide computerklokken uit. Ook foutmeldingen of een 'einde meting' boodschap worden op deze manier doorgegeven.

De oven + de preparaathouder zijn tenslotte nog op een dubbele wijze beschermd tegen een (ongewenste) te hoge temperatuur: a) software-matig door het uitschakelen van de voeding bij het inlezen van een temperatuur die een ingestelde maximale temperatuur overschrijdt, en b) hardware-matig door het zogenaamde ovenbeveiligingssysteem. Dit ovenbeveiligingssysteem schakelt de voeding uit indien het stuurprogramma uitvalt of ophangt. Het bestaat uit een beveiligingsrelais dat bekrachtigd gehouden wordt door een monostabiele multivibrator (MMV) die zich in de niet-stabiele toestand bevindt. Dit beveiligingsrelais staat in de netspanningstoevoer van de ovenvoeding. De MMV blijft in de niet-stabiele toestand zolang het op regelmatige tijdstippen (20 seconden) een digitale puls ontvangt vanuit de temperatuurcomputer. Valt deze digitale puls weg omdat bijvoorbeeld het stuurprogramma ophangt, dan komt de MMV terug in de evenwichtspositie waardoor het beveiligingsrelais open-springt. Het ovenbeveiligingssysteem is in de figuren 1.2.a en 1.2.b aangegeven met het nummer (13).



Figuur 1.4: Illustratie van de temperatuurstabiliteit over een periode van enkele uren. De tijdsoorsprong $t = 0$ is genomen vlak voor de start van het isotherm experiment, d.i. op kamertemperatuur.

2 Activatie-energiemodellen

We beginnen dit hoofdstuk met een beschrijving van het kinetisch gedrag van systemen gekarakteriseerd door één activatie-energie. Dit is het oudste en nog steeds meest gebruikte formalisme bij de studie van kristallijne materialen. Ondanks het feit dat dit activatie-energiemodel en de bijhorende activatie-energie-bepalingsmethoden reeds lang geleden bestudeerd en gepubliceerd werden, lijkt het ons toch zinvol om hier een kort overzicht te geven. Het gebruik van de in-situ meettechniek heeft er immers toe geleid dat in een aantal gevallen systematische fouten zijn gemaakt bij de bepaling van de activatie-energie (JEN85). Deze systematische fouten zijn o.a. aan het licht gekomen na een vergelijkende studie m.b.v. een spectrumberekeningsmethode (STU94).

In 1955 suggereerde Primak een uitbreiding op dit model (PRI55): het één-energie-activatiemodel werd vervangen door een multi-energieactivatiemodel. We zullen deze uitbreiding bespreken in § 2.2. Ondanks de vele experimentele bevestigingen van Primak's werk, blijft men een spectrum van activatieprocessen vaak beschouwen als een vervelende complicatie bij de studie van thermische relaxatie. De reden hiervoor ligt in het feit dat, volgens Primak, de spectrale verdeling enkel berekenbaar is voor systemen waar de activatie-energieën verspreid zijn over een zeer ruim energie-interval. Voor systemen waar dit laatste niet van toepassing is, is het spectrum niet exact berekenbaar en het wordt in dit geval dan ook vaak (verkeerdelijk) vervangen door één vaste activatie-energie. In 1983 brachten Gibbs en medewerkers (GIB83) enkele eenvoudige, maar zeer verrijkende, wijzigingen aan in het model van Primak. Deze aanpassingen resulteerden in een nieuw model, het zogenaamde model van Gibbs. Ondanks het feit dat structuurrelaxatie nu in zijn geheel veel begrijpbaarder werd, was een exacte bepaling van het activatie-energiespectrum echter nog steeds onmogelijk. Het model van Gibbs wordt besproken in § 2.3. In hoofdstuk 3 zullen we tenslotte een methode voorstellen om het spectrum van activatie-energieën op een exacte manier te bepalen.

2.1 Relaxatieprocessen gekarakteriseerd door één activatie-energie

Ieder reëel systeem dat zich op een temperatuur T (boven het absolute nulpunt) bevindt, bevat een zekere hoeveelheid aan defecten. Bij defectvorming zal immers zowel de interne energie als de entropie van het systeem toenemen. Thermisch evenwicht zal dus optreden indien beide bijdragen in balans zijn (energiebijdrage streeft naar een minimum, entropiebijdrage streeft naar een maximum). Voor systemen die niet in thermisch evenwicht zijn is de defectconcentratie verschillend van de evenwichtsdefectconcentratie. Er treedt dan relaxatie op.

Het evolueren naar evenwicht wordt in hoge mate beïnvloed door de temperatuur, in het bijzonder is de relaxatiesnelheid een stijgende functie van de omgevingstemperatuur. We zullen verder in deze tekst twee types van aangelegde uitgloeibehandelingen bekijken: de isotherme behandeling en de behandeling bij constante opwarmingsnelheid.

Voor processen die gedreven worden door één activatie-energie wordt de verandering van de defectconcentratie met de tijd t vaak beschreven door (NIH66,DAM71)

$$\frac{dq}{dt} = -F(q)K = -F(q)v_0 e^{-E/kT}. \quad (2.1)$$

Hierbij is q de volumeconcentratie aan defecten die beschikbaar is voor relaxatie en $F(q)$ een willekeurige functie van q . De dichtheid q beschrijft dus in welke mate de defectverdeling van het systeem afwijkt van de evenwichtsdefectverdeling. De grootte K is de karakteristieke snelheidsconstante van het relaxatieproces. Deze kan volgens de wet van Arrhenius opgesplitst worden in een preëxponentiële factor v_0 en een Boltzmann factor $e^{-E/kT}$. De factor v_0 wordt vaak ook frequentiefactor of pogingsfrequentie genoemd. In een chemische reactie stelt ze de botsingsfrequentie voor van de met elkaar reagerende moleculen. De Boltzmann factor stelt dan de fractie voor van de moleculaire botsingen die een energie hebben groter dan de activatie-energie E . De parameter k is de Boltzmann constante, $k = 8.617 \cdot 10^{-5}$ eV/K. Betrekking (2.1) is een empirische vergelijking en de parameters v_0 en E moeten experimenteel bepaald worden.

Men kan vergelijking (2.1) ook bekijken vanuit een thermodynamische standpunt (absolute snelheidstheorie) (CHR81). In dit geval wordt vergelijking (2.1) geformuleerd in termen van de Gibbs vrije energie G

$$\frac{dq}{dt} = -F(q)v_0 e^{-\Delta G/kT} = -F(q)v_0 e^{-(\Delta H - T\Delta S)/kT} = -F(q)v_0 e^{\Delta S/k} e^{-\Delta H/kT}. \quad (2.2)$$

Hierbij is ΔH de enthalpieverandering, ΔS is de verandering in activatie-entropie ten gevolge van de defectrelaxatie en v_0 is de Debye frequentie. In deze uitdrukking is

verondersteld dat de defectrelaxatie plaatsvindt bij een constante temperatuur en een constante druk. Uit het vergelijken van de empirisch afgeleide uitdrukking (2.1) met de thermodynamische formulering van het probleem (2.2), verkrijgt men dat

$$v_0 = v_D e^{\Delta S/k} \quad \text{en} \quad \Delta H = E. \quad (2.3)$$

Vanuit dit gezichtspunt is het goed te begrijpen dat voor processen waar groepen van atomen op een collectieve manier een relaxatie ondergaan, de frequentiefactor beduidend verschillend zal zijn van de Debye frequentie. Indien de processen echter betrekking hebben op bewegingen van individuele atomen of eenvoudige moleculen zal de frequentiefactor echter wel in de orde liggen van de Debye frequentie.

Ondanks de vrij algemene vorm van vergelijking (2.1) met betrekking tot de defectkinetiek (de functie F is willekeurig), is het toch mogelijk om een methode op punt te stellen die een bepaling van de activatie-energie E uit het $q(t)$ -verloop toelaat. Deze methode staat bekend als de methode van de dwarsdoorsnede (cross-cut) (DAM71). Ze is toepasbaar op zowel isotherme uitgloeibehandelingen als op lineaire opwarmingsprofielen. We zullen deze methode nu nader toelichten.

2.1.1 Methode van de dwarsdoorsnede voor warmtebehandelingen met een constante gloeitemperatuur

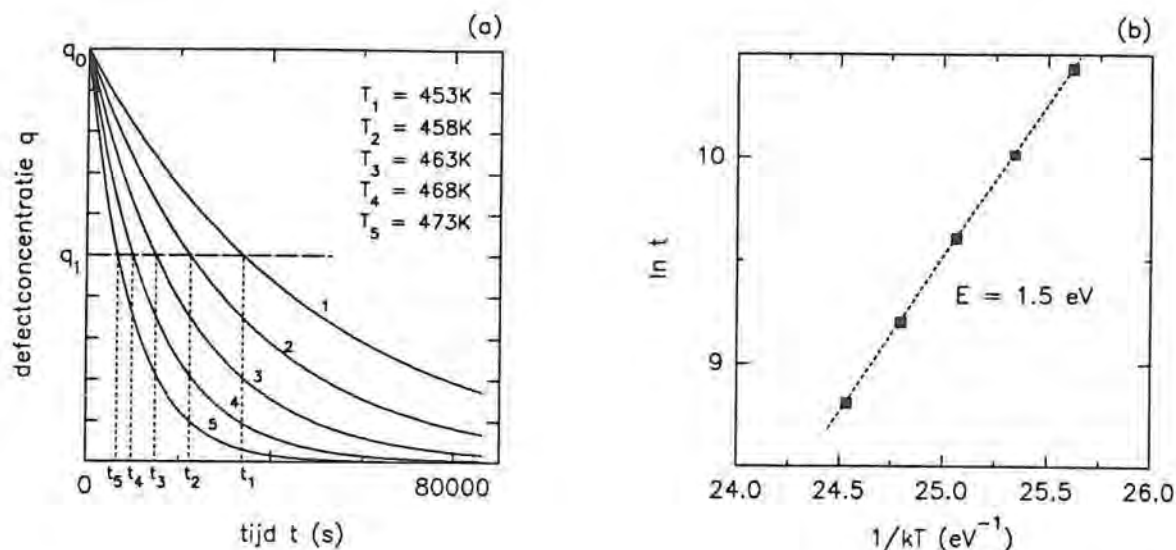
Figuur 2.1.a toont het gesimuleerde relaxatieverloop van vijf identieke preparaten, ieder bij een eigen constante uitgloeitemperatuur T_i . Deze simulaties zijn uitgevoerd vertrekkende van betrekking (2.1) waarbij $F(q) = q$, $v_0 = 10^{12}$ Hz en $E = 1.5$ eV werd genomen. De gestreepte horizontale lijn verbindt de punten waarvoor de defectdichtheid q gedaald is van de initiële waarde q_0 tot een bepaalde waarde q_1 . Deze punten worden gedefinieerd door integratie van vergelijking (2.1)

$$\text{constante} = C = -\frac{1}{v_0} \int_{q_0}^{q_1} \frac{dq}{F(q)} = t e^{-E/kT}. \quad (2.4)$$

De verandering in de defectdichtheid ($q_0 - q_1$) is echter niet rechtstreeks meetbaar. We kunnen enkel de corresponderende verandering van een gemeten fysische grootheid (b.v. : de elektrische weerstand) bepalen. Dit betekent dat in de praktijk de methode van de dwarsdoorsnede punten van bijvoorbeeld gelijke weerstandsdrijf verbindt.

Uit vergelijking (2.4) volgt meteen dat de verschillende snijpunten (T_i, t_i) in een $\ln t$ versus $1/kT$ grafiek op een rechte liggen. De activatie-energie E wordt gevonden als de richtingscoëfficiënt van deze rechte (zie figuur 2.1.b) (de getallen t_i geven hier de tijd weer uitgedrukt in seconden)

$$\ln t_i = \ln C + \frac{E}{kT_i}. \quad (2.5)$$



Figuur 2.1 : a. Het relaxatieverloop t.g.v. een één-activatie-energieproces bij vijf verschillende temperaturen T_i . De horizontale gestreepte lijn verbindt punten van gelijke verandering. De getoonde relaxatieverlopen werden berekend m.b.v. vergelijking (2.1), waarbij $F(q) = q$, $\nu_0 = 10^{12} \text{ Hz}$ en $E = 1.5 \text{ eV}$ werd genomen.
b. Toepassing van vergelijking (2.5) op de snijpunten (T_i, t_i) aangegeven in figuur 2.1.a.

2.1.2 Methode van de dwarsdoorsnede voor warmtebehandelingen met een lineair toenemende gloeitemperatuur

De bovenstaande redenering voor de bepaling van de activatie-energie E , kan herhaald worden voor een lineair opwarmingsprofiel, in het bijzonder voor uitgloeibehandelingen met een verschillende opwarmsnelheid β . De grootheid β wordt hier gedefinieerd door

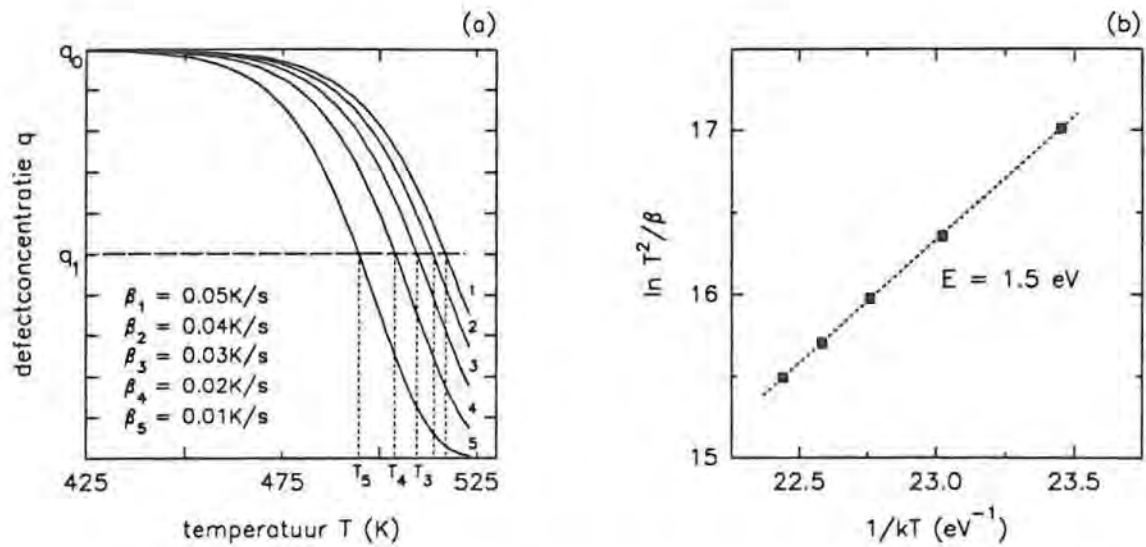
$$T = \beta t + T_0, \quad (2.6)$$

Hierbij is T de temperatuur (in Kelvin) op een tijdstip t (in seconden) en $T_0 = T(t = 0)$ de starttemperatuur van de behandeling (meestal de kamertemperatuur). Integratie van vergelijking (2.1) over het temperatuurprofiel geeft in dit geval (een uitgebreide bespreking van deze afleiding wordt gegeven in de opmerking op p.17)

$$\int_{q_0}^{q_1} \frac{dq}{F(q)} \approx \frac{-\nu_0 E}{k\beta} \left[\frac{kT}{E} \right]^2 e^{-E/kT}. \quad (2.7)$$

Door het nemen van het logaritme van beide leden van vergelijking (2.7) volgt dat ook in dit geval de activatie-energie E gegeven wordt als de richtingscoëfficiënt van een rechte. Deze rechte wordt gevonden door de snijpunten (T_i, β_i) in een $\ln T^2/\beta$ versus $1/kT$ grafiek uit te zetten (zie figuur 2.2.a)

$$\ln \frac{T_i^2}{\beta_i} = c'' + \frac{E}{kT_i}. \quad (2.8)$$

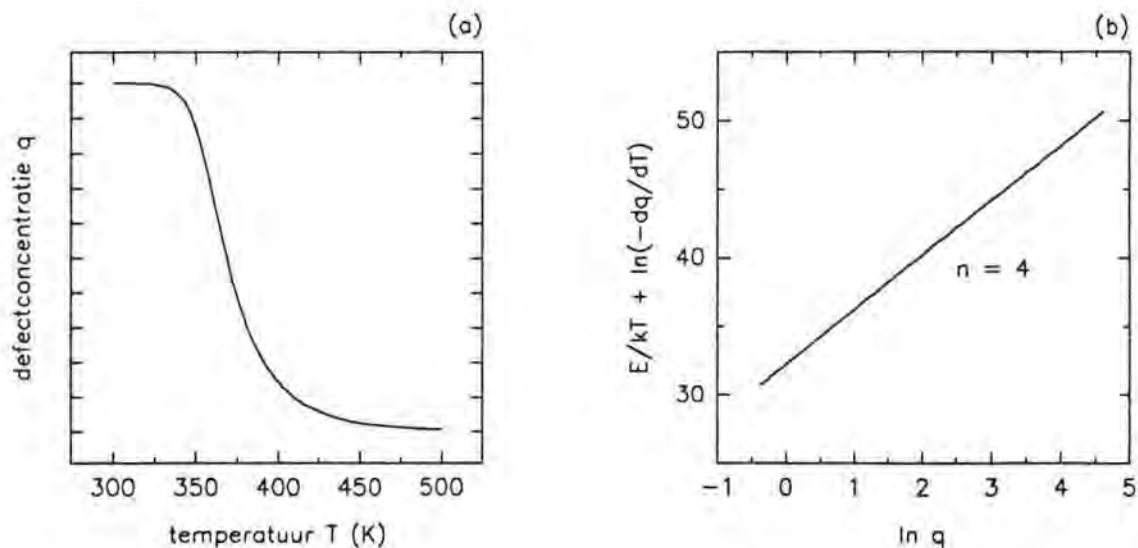


Figuur 2.2: a. Het gesimuleerd relaxatieverloop van een één-activatie-energieproces bij vijf verschillende opwarmingssnelheden β . De gestreepte lijn verbindt opnieuw punten van gelijke verandering. De getoonde curven werden berekend m.b.v. vergelijking (2.7), waarbij $F(q) = q$, $\nu_0 = 10^{12} \text{ Hz}$ en $E = 1.5 \text{ eV}$ genomen werd.
b. Toepassing van vergelijking (2.8) op de snijpunten (T_i, β_i) aangegeven in figuur 2.2.a.

2.1.3 Chemische snelheidsvergelijking

Een bijzonder geval doet zich voor indien de defectverandering tijdens een warmtebehandeling beschreven kan worden met behulp van een zogenaamde chemische snelheidsvergelijking. Dit is het geval indien vergelijking (2.1) te schrijven is als

$$\frac{dq}{dt} = -Kq^n = -\nu_0 q^n e^{-E/kT}. \quad (2.9)$$



Figuur 2.3: a. Berekende defectconcentratie bij lineaire opwarming ($n = 4$, $E = 1.5 \text{ eV}$, $\beta = 0.01 \text{ K/s}$).
b. Bepaling van de reactieorde m.b.v. betrekking (2.10).

Hierbij wordt de parameter n de reactieorde genoemd. Indien de activatie-energie E gekend is (b.v. uit de methode van de dwarsdoorsnede) dan kan de reactieorde n eenvoudig bepaald worden uit een set lineaire opwarmingsexperimenten. Immers logaritmeneming van linker- en rechterlid van vergelijking (2.9) met $T = T_0 + \beta t$ geeft, voor een vaste waarde van E , de vergelijking van een rechte met n als helling

$$\frac{E}{kT} + \ln \left[-\frac{dq}{dT} \right] = \ln \frac{v_0}{\beta} + n \ln q. \quad (2.10)$$

Figuur 2.3.a toont een gesimuleerd $q(T)$ verloop voor $n = 4$ en $E = 1.5$ eV. Dit relaxatiedrag is bekomen na integratie van betrekking (2.9) tussen $T = 300$ K en $T = 500$ K. De opwarmsnelheid werd $\beta = 0.01$ K/s genomen. Figuur 2.3.b toont het resultaat van de toepassing van vergelijking (2.10) op het berekende $q(T)$ verloop.

Daar de functie q het aantal defecten per volume-eenheid aangeeft zal de frequentiefactor v_0 alleen voor $n = 1$ de dimensie van een frequentie bezitten. Algemeen, voor willekeurige orde n , zal v_0 de dimensie $s^{-1} \cdot (m^3)^{-n-1}$ hebben. Beide leden in vergelijking (2.9) moeten immers dezelfde dimensie hebben.

Opmerking

- Zoals reeds vroeger aangehaald is de verandering van de functie $q(t)$ niet rechtstreeks te bepalen. Bovenstaande redeneringen moeten dus eigenlijk worden toegepast op het corresponderende relaxatiedrag van een fysisch meetbare grootheid.
- Daar de snelheidsconstante K in vergelijking (2.9) een exponentiële temperatuurafhankelijkheid bezit, zal de totale eigenschapsverandering bij een lineair opwarmingsexperiment vrijwel volledig plaatsvinden in een zeer klein temperatuurinterval. De ordebepaling gebeurt op basis van de relaxatiedata afkomstig uit dit temperatuurinterval. Voor de gegevens van figuur 2.3.a volstond het daarom om de integratie uit te voeren tussen 300 K en 500 K.
- De in figuur 2.1.a en 2.2.b getoonde relaxatiecurven zijn het resultaat van een integratie van betrekking (2.1) over het betreffende uitgloeiprofiel. In een aantal gevallen is deze integratie niet triviaal. De volledige uitwerking van deze berekeningen zijn daarom weergegeven in de drie volgende pagina's. Het begrijpen van de rest van dit werk vereist echter geenszins het volledig navolgen van deze berekeningen.

Berekening van de verandering van een fysische eigenschap p t.g.v. een één-activatie-energieproces

Indien de relaxatie beschreven kan worden door een chemische snelheidsvergelijking dan wordt het defectverloop gevonden door integratie van vergelijking (2.9) over het betreffende uitgloeiprofiel. We zullen deze integratie nu expliciet uitvoeren in het geval van een isotherm en een lineair uitgloeiprofiel. De resulterende formules (2.14) t.e.m. (2.17) geven de relatie aan tussen de verandering van een fysische eigenschap p en de initiële defectconcentratie $q(t_0)$. Hierbij is verondersteld dat het verband tussen de defectverandering dq/dt en de verandering dp/dt van de gemeten eigenschap p , beschreven wordt door de grootheid C .

$$\frac{dp}{dt} = C \frac{dq}{dt} \quad (2.11)$$

waaruit, na integratie over beide leden

$$p(T, t) - p(T, t_0) = C(q(T, t) - q(t_0)) \quad \text{met } t_0 \equiv (t = 0) \quad (\text{isotherm}) \quad (2.12)$$

$$p(T, \beta) - p(T_0) = C(q(T, \beta) - q(T_0)) \quad \text{met } T_0 \equiv T(t = 0) \quad (\text{lineaire opwarming}) \quad (2.13)$$

a. isotherm geval, $n = 1$

Betrekking (2.9) herleidt zich in dit geval tot

$$\begin{aligned} \frac{dq}{dt} &= -v_0 q e^{-E/kT} \\ \int_{q(t_0)}^{q(t)} \frac{dq}{q} &= \int_{t_0}^t -v_0 e^{-E/kT} dt \\ q(t) &= q(t_0) \exp(-v_0 t e^{-E/kT}) \end{aligned}$$

of m.b.v. vergelijking (2.12)

$$\Delta p(T, t) = p(T, t_0) - p(T, t) = C q(t_0) [1 - \exp(-v_0 t e^{-E/kT})] \quad (2.14)$$

b. isotherm geval, $n \neq 1$

$$\begin{aligned} \frac{dq}{dt} &= -v_0 q^n e^{-E/kT} \\ \int_{q(t_0)}^{q(t)} \frac{dq}{q^n} &= \int_{t_0}^t -v_0 e^{-E/kT} dt \\ q(t) &= q(t_0) \left[1 - \frac{1-n}{q^{1-n}(t_0)} v_0 t e^{-E/kT} \right]^{1/(1-n)} \\ \Delta p(T, t) &= p(T, t_0) - p(T, t) = C q(t_0) \left[1 - \left(1 - \frac{1-n}{q^{1-n}(t_0)} v_0 t e^{-E/kT} \right)^{1/(1-n)} \right] \\ &= C q(t_0) [1 - [1 - (1-n) B t e^{-E/kT}]^{1/(1-n)}] \quad \text{met} \quad B = \frac{v_0}{q^{1-n}(t_0)} \quad (2.15) \end{aligned}$$

c. lineaire opwarming, $n = 1$

$$\frac{dq}{dt} = -v_o q e^{-E/kT} \quad \text{en} \quad T = T_o + \beta t$$

$$\int_{q(T_o)}^{q(T)} \frac{dq}{q} = -\frac{v_o}{\beta} \int_{T_o}^T e^{-E/kT} dT = -\frac{v_o}{\beta} \left[\int_0^T e^{-E/kT} dT - \int_0^{T_o} e^{-E/kT} dT \right]$$

of gebruikmakend van de integratieveranderlijke E/kT

$$\ln \frac{q(T)}{q(T_o)} = -\frac{v_o}{\beta} [T E_2(E/kT) - T_o E_2(E/kT_o)]$$

waarbij de exponentiële integraal $E_2(x)$ gedefinieerd is als

$$E_2(x) = x \int_x^\infty u^{-2} e^{-u} du.$$

Voor een temperatuurinterval groter dan 100 K is de term $T_o E_2(E/kT_o)$ minstens 10^6 maal kleiner dan de term $T E_2(E/kT)$. We kunnen in goede benadering dus schrijven dat

$$\ln \frac{q(T)}{q(T_o)} \approx -\frac{v_o}{\beta} T E_2(E/kT)$$

waaruit, gebruikmakend van betrekking (2.13)

$$\Delta p(T, \beta) = p(T_o) - p(T, \beta) \approx C q(T_o) \left[1 - \exp \left[-\frac{v_o}{\beta} T E_2(E/kT) \right] \right].$$

De grootte E/kT ligt voor praktische omstandigheden in het interval $20 \leq E/kT \leq 50$. Een bevredigende benadering van bovenstaande exponentiële integraal $E_2(E/kT)$ wordt dan, volgens Primak (PR155), gegeven door ¹

$$E_2(E/kT) \approx \frac{e^{-E/kT}}{2 + E/kT}.$$

De verandering van de fysische variabele p t.g.v. thermische relaxatieprocessen wordt dan

$$\Delta p(T, \beta) = p(T_o) - p(T) \approx C q(T_o) \left[1 - \exp \left[-\frac{v_o}{\beta} T \frac{e^{-E/kT}}{2 + E/kT} \right] \right]. \quad (2.16)$$

¹ Volgens het standaardwerk "Handbook of Mathematical Functions" van Abramowitz en Stegun (ABR70), zou bovenstaande benadering van de exponentiële integraal $E_2(x)$ enkel correct zijn voor grote x . Uit een numerieke oplossing van $E_2(x)$ blijkt echter dat bovenstaande benadering enkel correct is voor grote x waarden.

d. lineaire opwarming, $n \neq 1$

$$\frac{dq}{dt} = -v_0 q^n e^{-E/kT} \quad \text{en} \quad T = T_0 + \beta t$$

$$\int_{q(T_0)}^{q(T)} \frac{dq}{q^n} = -\frac{v_0}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-E/kT} dT = -\frac{v_0}{\beta} T E_2(E/kT)$$

waaruit

$$\begin{aligned} \Delta p(T, \beta) &= p(T_0) - p(T, \beta) \approx C q(T_0) \left[1 - \left(1 - \frac{v_0(1-n)}{\beta q^{1-n}(T_0)} T E_2(E/kT) \right)^{1/(1-n)} \right] \\ &= C q(T_0) \left[1 - \left(1 - \frac{1-n}{\beta} B T E_2(E/kT) \right)^{1/(1-n)} \right] \\ &\approx C q(T_0) \left[1 - \left(1 - \frac{1-n}{\beta} B T \frac{e^{-E/kT}}{2 + E/kT} \right)^{1/(1-n)} \right] \end{aligned} \quad \text{met} \quad B = \frac{v_0}{q^{1-n}(T_0)}. \quad (2.17)$$

De betrekkingen (2.14) tot en met (2.17) geven de verandering weer van een fysische variabele p t.g.v. thermische relaxatieprocessen met één vaste activatie-energie E . De parameter B , ingevoerd in vergelijking (2.15) en (2.17), heeft voor iedere orde n de dimensie van een frequentie. In het geval van een eerste orde snelheidsvergelijking is de grootte B gelijk aan de frequentiefactor v_0 .

2.1.4 Enkele opmerkingen bij het gebruik van een één-activatie-energie-model

Bij de studie van metastabiele systemen is de activatie-energie een essentiële grootheid. Dit niet enkel omdat ze een karakterisatie van de betreffende relaxatieprocessen toelaat maar, en dit is in de praktijk vaak veel belangrijker, omdat ze in een aantal gevallen een voorspelling van het verouderingsgedrag van het systeem mogelijk maakt.

Deze voorspellingen zijn het resultaat van extrapolaties van het relaxatiegedrag tijdens een versnelde veroudering, d.i. een veroudering bij een temperatuur hoger dan de werkingstemperatuur. Deze voorspellingen bepalen niet enkel de bruikbaarheid van het produkt, maar hebben ook een grote terugwerkende kracht op het produktieproces.

In de vorige sectie hebben we laten zien hoe, m.b.v. het Arrhenius-formalisme, de activatie-energie van een relaxatieproces kan worden bepaald. Het succes van deze theorie bij de beschrijving van de reactiekinetiek van scheikundige en fysische processen, gekoppeld aan de eenvoud van het formalisme heeft tot een zeer wijde verspreiding van het Arrhenius formalisme, als analysetechniek voor relaxatieverschijnselen, geleid. Het automatisch toepassen van de Arrhenius analysetechniek bij de studie van verouderingsprocessen, kan echter aanleiding geven tot tegenstrijdige wetenschappelijke resultaten. Met name zijn in een aantal kwaliteit- en betrouwbaarheidsstudies grote verschillen waargenomen tussen de voorspelde en de waargenomen relaxatiedrift (JEN85,OCO90,STU94). Deze verschillen zijn o.a. het resultaat van een zeer grote spreiding op de waarde van de bepaalde activatie-energie.

Wil men de activatie-energie gebruiken als karakteristieke parameter voor verouderingsprocessen dan moet men bovenvermelde discrepanties kunnen verklaren. We zullen daarom nu enige opmerkingen formuleren omtrent het gebruik van de Arrhenius analyse.

2.1.4.1 Invloed van de opwarmtijd op de bepaling van de activatie-energie (isotherme uitgloeelingen)

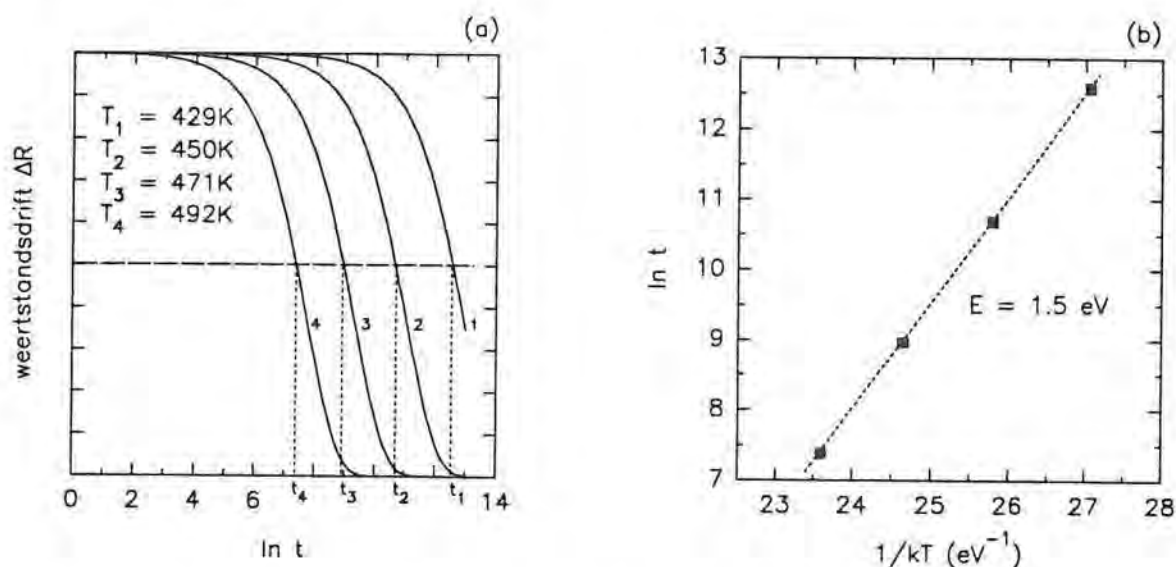
Vertrekken we terug van formule (2.9) en berekenen we de eigenschapsverandering veroorzaakt door een 1^o orde relaxatieproces met een vaste activatie-energie E tijdens een isotherme gloeibehandeling op een temperatuur T

$$\frac{dq}{dt} = -qV_0 e^{-E/kT}. \quad (2.18)$$

De totale gemeten eigenschapsverandering, b.v. de verandering ΔR van de elektrische weerstand, veroorzaakt door een verandering van het aantal defecten per volume-eenheid, wordt dan volgens betrekking (2.14) gegeven door (p wordt R)

$$\Delta R = R(T, t_0) - R(T, t) = C[q(t_0) - q(t)] = Cq(t_0)[1 - \exp(-v_0 t e^{-E/kT})]. \quad (2.19)$$

Hierbij beschrijft de parameter C het verband tussen de verandering van de meetbare macroscopische fysische grootheid (in dit geval de elektrische weerstand) en de verandering van de defectconcentratie. M.a.w., de parameter C geeft weer in welke mate de elektrische weerstand zal veranderen t.g.v. de thermische activatie van een proces met energie E. Figuur 2.4.a toont het berekend verloop ΔR als functie van het logaritme van de tijd voor vier verschillende isotherme uitgloeiingen. Dit weerstandsverloop is uitgerekend m.b.v. formule (2.19), waarbij $v_0 = 10^{12}$ Hz en $E = 1.5$ eV genomen werd.

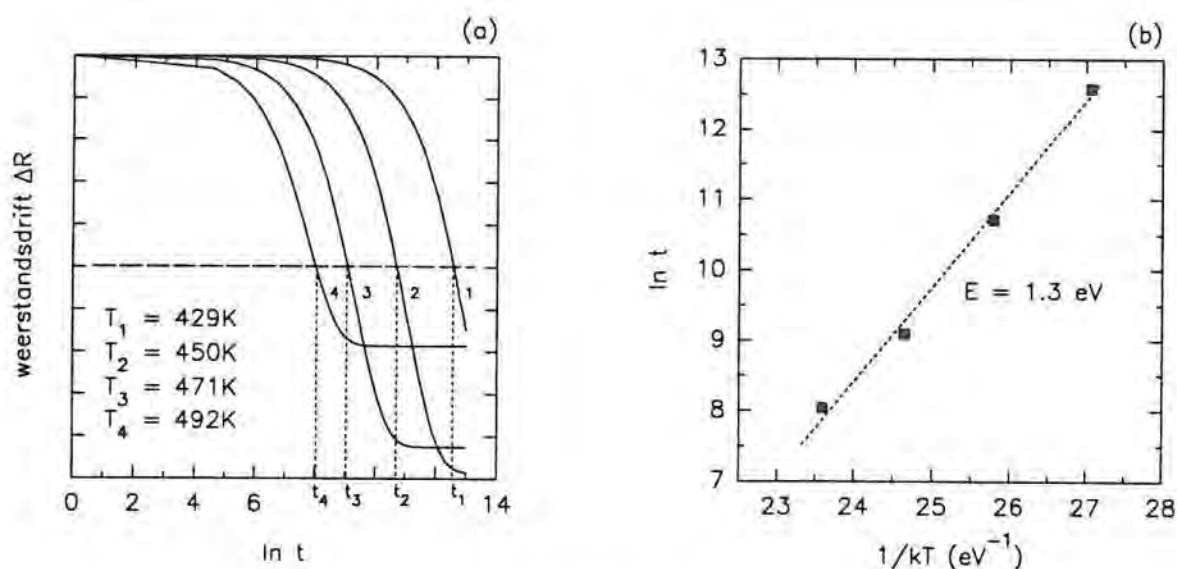


Figuur 2.4: a. Berekende weerstandsdrijf als gevolg van een één-activatieproces (vgl. (2.19) met $E_a = 1.5$ eV en $v_0 = 10^{12}$ Hz) voor vier verschillende temperaturen.
b. Activatie-energie berekend m.b.v. de dwarsdoorsnede techniek vergelijking (2.5).

Het weerstandsverloop, getoond in bovenstaande figuur, is echter geen realistische voorstelling van een set experimenteel opgemeten isotherme meetcurven. Het is immers in de praktijk onmogelijk om de volledige eigenschapsverandering waar te nemen (zelfs voor oneindig lange tijden). De reden hiervoor is dat de snelheidsconstante K van het relaxatieproces, exponentieel afhankelijk is van de temperatuur. De defectuitgloeing gebeurt dus vlugger naarmate de temperatuur stijgt. Dit betekent dus ook dat het aantal processen dat wordt aangesproken tijdens de opwarming (het op temperatuur komen) groter wordt naarmate de uitgloeitemperatuur toeneemt.

In de praktijk bekijkt men de drift tijdens een isotherm experiment steeds t.o.v. het eerst genomen meetpunt op temperatuur. De drift die opgetreden is vooraleer dit eerste meetpunt werd genomen is onbekend, en wordt in de meeste gevallen (verkeerdelijk) verwaarloosd. Het eerste meetpunt op temperatuur correspondeert dan dus met drift $\Delta R = 0$. Figuur 2.5.a toont hoe de meetcurve van figuur 2.4.a dus in werkelijkheid worden waargenomen indien het preparaat reeds 15 minuten op temperatuur was vooraleer het eerste meetpunt werd opgetekend (compensatie voor de opwarmtijd + eventuele overtemperatuur).

Figuur 2.4.b toont de, met vergelijking (2.5), berekende activatie-energie. De horizontale gestreepte lijn in figuur 2.4.a toont het hierbij gebruikte driftcriterium. De gevonden waarde $E = 1.5$ eV is natuurlijk in overeenstemming met de energiewaarde gebruikt in de simulatie van de weerstandsdrift. Het trekken van een horizontale dwarsdoorsnede in figuur 2.5.a verbindt echter geen punten meer van gelijke drift. Als gevolg van het driftverlies tijdens de opwarming zullen de criteriumtijden t_i , bij stijgende temperatuur, een almaar grotere overschatting worden van de werkelijke drifttijden. De gevonden activatie-energie is dan steeds een onderschatting van de werkelijke activatie-energie (een dwarsdoorsnede van gelijke driftwaarden moet dus eigenlijk als een schuine lijn worden getrokken). Dit is getoond in figuur 2.5.b.



Figuur 2.5 : a. Zelfde meetcurve als in figuur 2.4. De drift voor tijden kleiner dan deze van het eerste meetpunt (na 15 minuten) is echter verwaarloosd.
b. Activatie-energie berekend m.b.v. de dwarsdoorsnede techniek (vgl.(2.5)).

Bij isotherme meetgegevens, afkomstig van een in-situ meetmethode, is het gebruik van de dwarsdoorsnede techniek dus ten stelligste af te raden. Merk op dat bovvermelde problemen niet van toepassing zijn op de lineaire opwarmingstechniek. De activatie-energiebepaling zoals beschreven door vergelijking (2.8) blijft dus geldig. In

hoofdstuk 3 zullen we een nieuwe analysemethode voorstellen die een correcte activatie-energiebepaling toelaat op basis van isotherme in-situ meetgegevens. Deze techniek is vrijwel ongevoelig aan het driftverlies t.g.v. de eindige opwarmingssnelheid.

2.1.4.2 Meerdere activatie-energieën

Een andere complicatie die kan optreden bij het gebruik van het Arrhenius formalisme doet zich voor indien de defectrelaxatie niet beschreven kan worden m.b.v. één activatie-energie. Dit is mogelijk indien verschillende relaxatiemechanismen aanwezig zijn, of indien een relaxatiemechanisme een zekere 'energie-lijnbreedte' bezit. We zullen hierop uitgebreid weerkeren in het verdere verloop van de tekst.

Voor i verschillende typen defecten, ieder met een eigen activatie-energie E_i , kunnen we vergelijking (2.9) opnieuw neerschrijven als

$$\frac{dq_1}{dt} = -q_1 v_0 e^{-E_1/kT}, \quad \dots, \quad \frac{dq_i}{dt} = -q_i v_0 e^{-E_i/kT}. \quad (2.20)$$

In bovenstaande vergelijking is verondersteld dat de relaxatie van ieder van deze processen onafhankelijk gebeurt van de andere processen. Met name is de afname van de defectconcentratie q_i niet afhankelijk van de overige concentraties q_j (er treden geen mengtermen op). Verder is eveneens verondersteld dat de reactieorde $n = 1$. De bespreking van het geval $n \neq 1$ gebeurt na de afleiding van het spectrum-berekeningsformalisme, zie § 3.5. De totale waargenomen weerstandsdraft wordt gegeven door uitbreiding van vergelijking (2.14)¹ (Δp wordt ΔR)

$$\Delta R(T, t) = \sum_i C_i [q_i(t_0) - q_i(t)] = \sum_i C_i q_i(t_0) [1 - \exp(-v_0 t e^{-E_i/kT})]. \quad (2.21)$$

De energiebarrière E_i die bij relaxatie overschreden moet worden, is vaak (continu) variabel in hoogte. Ze wordt bepaald door interne karakteristieken zoals onzuiverheden, korrelgrenzen en materiaalspanningen. Bovenstaande discrete som kan dan vervangen worden door een integraal

$$\begin{aligned} \Delta R(T, t) = R(T, t_0) - R(T, t) &= \int_0^\infty C(E) \frac{dq(E, t_0)}{dE} [1 - \exp(-v_0 t e^{-E/kT})] dE \\ &= \int_0^\infty S(E) \theta(E, T, t) dE \end{aligned} \quad (2.22)$$

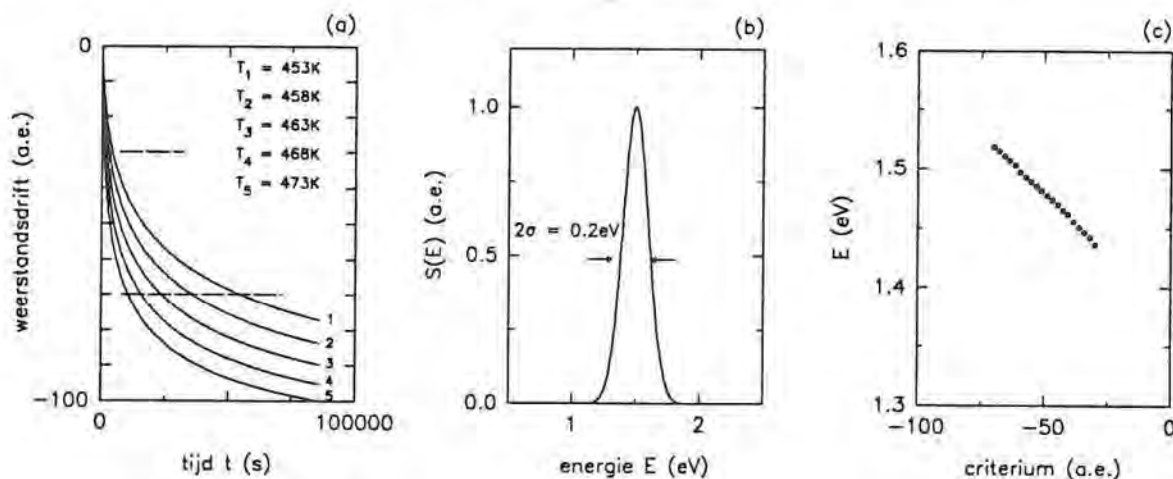
$$\text{met } S(E) = C(E) \frac{dq(E, t_0)}{dE} \quad (2.23)$$

$$\theta(E, T, t) = 1 - \exp(-v_0 t e^{-E/kT}). \quad (2.24)$$

¹ De afleiding wordt hier enkel expliciet gegeven voor isotherme uitgloeibehandelingen met orde $n=1$. Voor het geval van een ander opwarmingsprofiel of een andere reactieorde n kan echter een identieke redenering worden gevolgd.

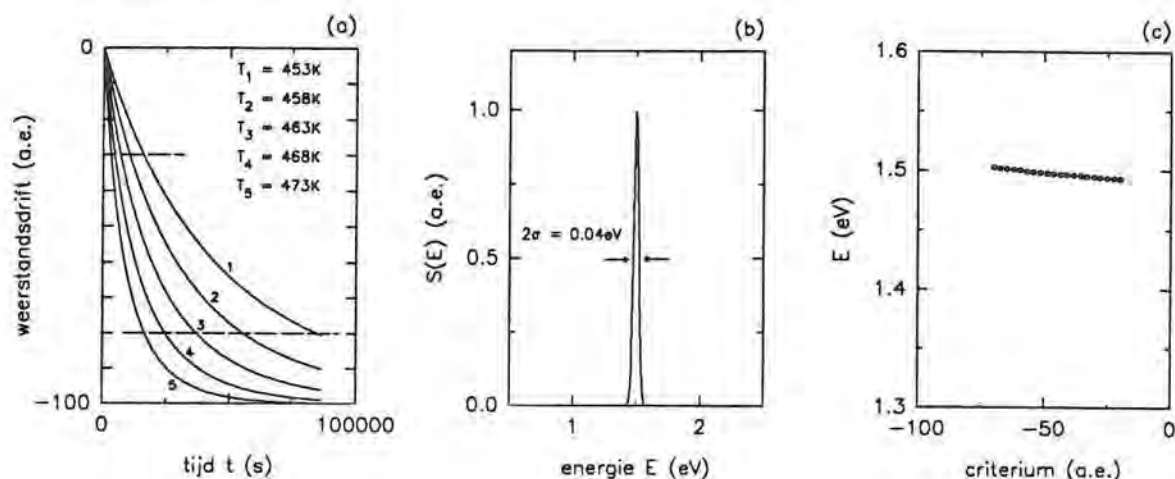
Hierbij is ΔR de totale elektrische weerstandsdriфт bij uitgloeïng tot een energie E , $S(E)$ de initiële defectverdeling en $\theta(E, T, t)$ de zogenaamde gloeifunctie. Verder is dq/dE de concentratie aan defecten per energie-interval en per volume-interval, opgemeten bij het begin van de warmtebehandeling. De functie $C(E)$ tenslotte, geeft weer in welke mate de elektrische weerstand R zal veranderen ten gevolge van de thermische activatie van een proces met energie E . Vergelijking (2.22) is de basisvergelijking voor kinetische modellen die veroudering beschrijven a.d.h.v. een spectrum van activatie-energieën (zie § 2.2-2.3).

Figuur 2.6.a toont het verloop van 5 gesimuleerde isotherme meetcurven. Deze werden berekend met behulp van vergelijking (2.22), waarbij een waarde $\nu_0 = 10^{12}$ Hz gebruikt werd. Als spectrum $S(E)$ werd een Gauss-vorm genomen, gecentreerd rond 1.5 eV en met een spreiding $\sigma = 0.1$ eV (zie fig. 2.6.b). De tijden op de horizontale as van figuur 2.6.a zijn zo gekozen dat voor ieder van de vier temperaturen de volledige weerstandsverandering te zien is.



Figuur 2.6 : a. Berekende isotherme meetgegevens a.d.h.v. het in (b) getoonde spectrum $S(E)$. De eenheden op verticale as zijn arbitrair gekozen.
 b. Spectrum $S(E)$ gebruikt voor het berekenen van de in (a) getoonde curven.
 c. Methode van de dwarsdoorsnede toegepast op de data getoond in (a). De berekende activatie-energieën zijn uitgezet op de verticale as. De eenheden op de horizontale as corresponderen met de ordinaatwaarden van figuur (a).

Passen we nu de techniek van de dwarsdoorsnede toe op de gegevens getoond in figuur 2.6.a, dan blijkt dat de gevonden activatie-energie afhangt van het gekozen driiftoncriterium (zie figuur 2.6.c). De spreiding op de waarde van de activatie-energie is een maat voor de breedte van het spectrum. Dit wordt nogmaals aangetoond in figuur 2.7 waar we als vertrekspectrum een zeer smalle Gaussvorm hebben genomen ($\sigma = 0.02$ eV).



Figuur 2.7 : Zie beschrijving bij figuur 2.6.

Opmerking omtrent de reactieorde n

Indien de relaxatieprocessen gedreven worden door een spectrum van activatie-energieën is ook de ordebepaling (in het geval van een chemische snelheidsvergelijking), zoals beschreven in vergelijking (2.10), niet meer correct. In het bijzonder zullen verouderingsdata, gekarakteriseerd door een vaste orde n en een variabele energie E , gefit kunnen worden met een constante energie E maar een hogere en vaak niet gehele orde n . Tabel 2.1 toont, als illustratie, het verloop van de met vergelijking (2.10) berekende reactieorde voor een aantal gesimuleerde isotherme experimenten. Deze gesimuleerde gegevens zijn het resultaat van een numerieke integratie van vergelijking (2.22) (orde 1), waarbij het spectrum $S(E)$ gekozen werd als een Gaussvorm, gecentreerd rond een energie $E = 1.5$ eV en met variabele breedte σ .

σ (eV)	orde bepaald m.b.v. (2.10)
0.05	1.5
0.1	2.0
0.2	3.0
0.5	5.2
1.0	8.0

Tabel 2.1 :

De ordebepaling zoals beschreven door betrekking (2.10) (één-activatieproces), toegepast op een berekend relaxatieverloop. Bij de berekening van dit relaxatieverloop, via (2.22) t.e.m. (2.24), is aangenomen dat $n = 1$ en dat de relaxatie veroorzaakt wordt door een spectrum van processen. De halve breedte op halve hoogte van het vertrekspectrum is aangegeven door σ .

2.2 Het activatie-energiemodel volgens Primak.

De vorige § 2.1 geeft een uitgebreide bespreking van thermische relaxatieprocessen, gekarakteriseerd door één activatie-energie. De beschrijving van thermische veroudering a.d.h.v. één-activatie-energie-modellen maakt het in een aantal gevallen mogelijk om de thermische evolutie van een systeem op een eenvoudige manier te bestuderen en te begrijpen. In de meeste gevallen wordt de structuurrelaxatie echter beïnvloed door lokale parameters zoals spanning, korrelgrenzen, onzuiverheden, thermische bewegingen, etc. Het is dus duidelijk dat het één-activatie-energiemodel, zoals beschreven in §2.1, uitgebreid moet worden naar een model waar een zekere spreiding op de activatie-energie mogelijk is: een meer-activatie-energie- of spectrummodel. Dit nieuwe model moet als bijzonder geval het één-activatie-energiemodel omvatten. Het spectrum zal in dit geval herleid worden tot een oneindig smalle piek.

Eén van de eerste publicaties waarin een spectrum van activatieprocessen gebruikt werd bij de beschrijving van structuurrelaxatie, is het artikel van Primak uit 1955 (PRI55). Het artikel dat Primak toen schreef was een gevolg van het onderzoekswerk van o.a. Vand, Curie, Dienes en Overhauser (VAN43,OVE53). Deze hadden in zeer verschillende onderzoeksgebieden vastgesteld dat uitgloeigedrag beschreven kan worden a.d.h.v. een verdeling van processen. Vertrekkend van de algemene chemische snelheidsvergelijking (2.9) stelde Primak een model op dat structuurrelaxatie beschrijft in termen van de initiële defectverdeling, de reactieorde en de frequentiefactor. Hij deed dit voor zowel isotherme behandelingen als lineaire opwarmingsprofielen. De theorie is echter uitbreidbaar naar meer willekeurige uitgloeiprofielen.

Vertrekken we opnieuw van vergelijkingen (2.14), (2.15), (2.16) en (2.17). Deze betrekkingen beschrijven de verandering van een meetbare fysische grootheid p t.g.v. relaxatieprocessen met één activatie-energie E . In het geval dat de processen verdeeld zijn over een activatie-energie-interval veralgemeende Primak de betrekkingen (2.14), (2.15), (2.16) en (2.17) tot Δp wordt ΔP

$$\Delta P(T, t) = \int_0^\infty S(E) \theta(E, T, t) dE \quad (2.25)$$

In § 2.1.4.2 (zie (2.22)) is aangetoond dat de relatie (2.25) inderdaad een plausibele veralgemening is van het één-activatiemodel van § 2.1 ($S(E)$ is dan een delta functie). In het geval van een isotherme gloeibehandeling is

$$S(E) = C(E) \frac{dq(E, t_0)}{dE} \quad \text{en} \quad \theta(E, T, t) = 1 - \exp(-v_0 t e^{-E/kT}) \quad (n = 1) \quad (2.26)$$

$$\theta(E, T, t) = 1 - [1 - (1 - n) B t e^{-E/kT}]^{1/(1-n)} \quad (n \neq 1) \quad (2.27)$$

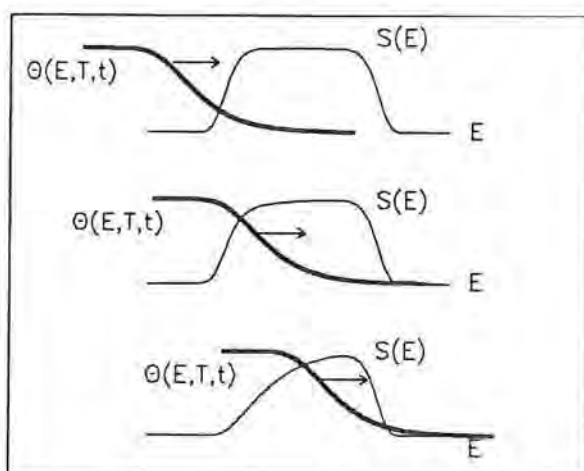
en in het geval van een lineaire opwarming

$$S(E) = C(E) \frac{dq(E, T_0)}{dE} \quad \text{en} \quad \theta(E, T, t) = 1 - \exp\left(-\frac{v_0}{\beta} T E_2(E/kT)\right) \quad (n = 1) \quad (2.28)$$

$$\theta(E, T, t) = 1 - \left[1 - \frac{1-n}{\beta} B T E_2(E/kT)\right]^{1/(1-n)} \quad (n \neq 1) \quad (2.29)$$

Hierbij is $\Delta P(T, t)$ dus de totale eigenschapsverandering van de fysische variabele P t.g.v. alle aangesproken relaxatieprocessen en n is de reactieorde. De parameter B , gedefinieerd door de relaties (2.15) en (2.17), heeft voor iedere orde n de dimensie van een frequentie.

De functie $S(E)$ wordt vaak 'het spectrum aan beschikbare processen' of kortweg 'het spectrum' genoemd. Deze benaming is echter niet helemaal terecht daar $S(E)$ het produkt is van de functie $dq(E, t_0)/dE$ (het eigenlijke spectrum van relaxatieprocessen) met de procesafhankelijke functie $C(E)$. Deze functie $C(E)$ is echter ongekend zodat men zich bij de spectrumbepaling noodgedwongen moet beperken tot het bepalen van het produkt $C(E)dq(E, t_0)/dE$. De $\theta(E, T, t)$ -functie tenslotte, is de zogenaamde gloeifunctie of activatiefunctie. Ze bepaalt de wijze waarop de initiële defectverdeling $dq(E, t_0)/dE$ tijdens de uitgloeijing wordt aangetast (zie figuur 2.8). Haar vorm wordt niet alleen bepaald door het type gloeibehandeling (lin. opwarming - isotherm), maar is ook afhankelijk van de reactiekinetiek (b.v. reactieorde). Voor een bepaald temperatuur-tijds-koppel (T, t) geeft de gloeifunctie $\theta(E, T, t)$ weer in welke mate een proces met energie E al heeft bijgedragen tot de relaxatie.



Figuur 2.8 : Schematische voorstelling van de werking van de gloeifunctie $\theta(E, T, t)$.

In het geval van een breed, traag variërend, activatie-energiespectrum, zal het verloop van de $\theta(E, T, t)$ -functie vrijwel volledig bepaald worden door de exponentiële energieafhankelijkheid¹ (de frequentie B is dan vrijwel constant).

¹ De functie $E_2(E/kT)$ kan in goede benadering vervangen worden door $E_2(E/kT) \approx e^{-E/kT}/(2 + E/kT)$ (zie nota p.17)

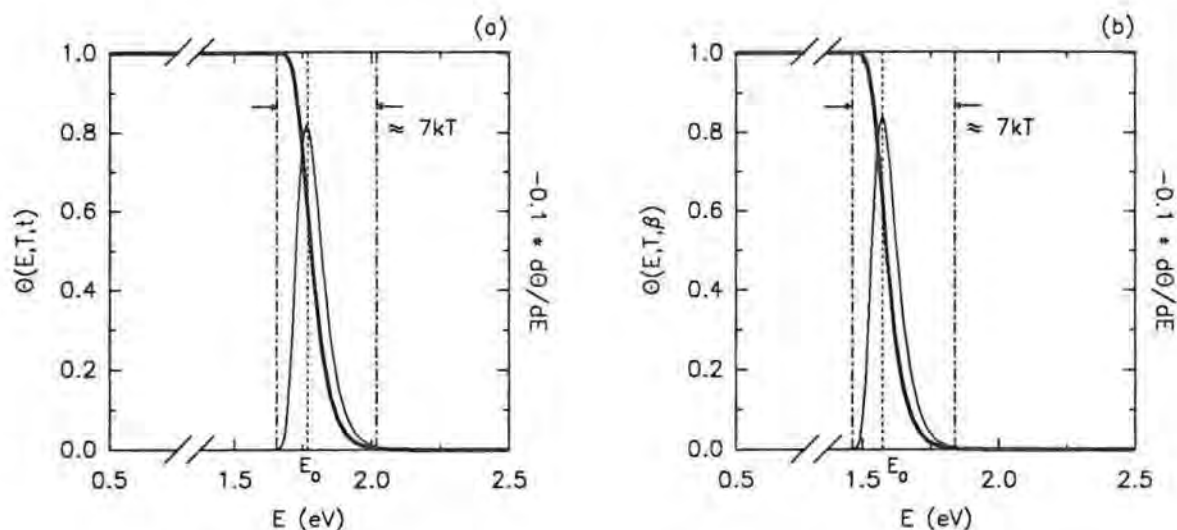
De gloeifunctie kan dan benaderd worden door een stapfunctie bij energie E_0 . Deze energie is de abscis van het buigpunt van de $\theta(E, T, t)$ -functie en wordt gegeven door (PRI55)

$$E_0 = kT \ln Bt \quad (\text{isotherme behandeling}) \quad (2.30)$$

$$E_0 \approx \frac{kT}{b} \left[\ln \frac{BT}{\beta} - a \right] \quad \text{met } a = 2.497; \quad b = 1.032. \quad (\text{lineaire opwarming}) \quad (2.31)$$

Hierbij is de frequentie B gedefinieerd bij de energie $E = E_0$. Het vervangen van de gloeifunctie door een stapfunctie is getoond in figuur 2.9. De benadering dat de gloeifunctie $\theta(E, T, t)$ beschreven wordt door een stapfunctie bij energie E_0 betekent dat op tijdstip t alle processen met $E < E_0$ reeds bijgedragen hebben tot relaxatie en dat alle processen met $E \geq E_0$ nog moeten bijdragen tot relaxatie. In deze benadering kunnen we ook schrijven dat

$$\Delta P(T, t) = \int_0^\infty S(E) \theta(E, T, t) dE = \int_0^{E_0} S(E) dE. \quad (2.32)$$



Figuur 2.9: Het vervangen van de θ -functie door een stapfunctie bij de buigpuntenergie E_0 . De dikke lijn stelt de gloeifunctie $\theta(E, T, t)$ voor. De dunne volle lijn stelt de afgeleide gloeifunctie voor (representatieve breedte aangegeven door verticale streep-puntlijnen). De benaderende stapfunctie is aangegeven door een stippellijn.
a. voor een isotherme behandeling ($n = 1$, $\nu_0 = 10^{12}$ Hz, $T = 523$ K, $t = 10^5$ s)
b. voor een lineaire opwarming ($n = 1$, $\nu_0 = 10^{12}$ Hz, $T = 523$ K, $B = 0.01$ K/s).

Afleiden naar de eindpuntenergie E_0 geeft dan als eenvoudig resultaat

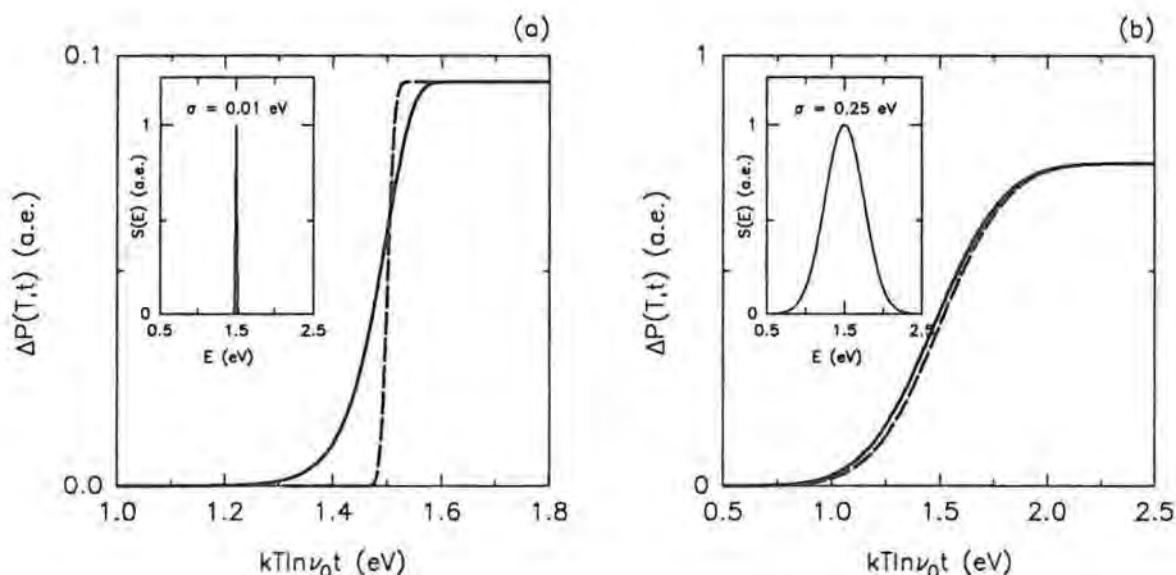
$$S(E) = \frac{d[\Delta P]}{dE} \quad (2.33)$$

of

$$S(E = E_0) = -\frac{t}{kT} \frac{dP(T, t)}{dt} \quad (\text{isotherme behandeling}) \quad (2.34)$$

$$S(E = E_0) \approx -\frac{1}{1 + \frac{4}{b} \left[\ln \frac{bT}{p} - a \right]} \frac{dP(T, t)}{dT} \quad (\text{lineaire opwarming}) \quad (2.35)$$

Uit een set meetwaarden kan m.b.v. bovenstaande betrekkingen dus op een zeer eenvoudige manier de spectrale verdeling $S(E)$ benaderend bepaald worden. Men noemt deze methode **de methode van de afgeleide**. Deze methode heeft echter de beperking dat ze enkel bij een traag variërende spectrale verdeling $S(E)$ mag toegepast worden (zoals b.v. bij sommige processen in amorfe systemen). Figuur 2.10 is hiervan een illustratie.



Figuur 2.10 : Berekend relaxatieverloop als gevolg van een isotherme behandeling. De meetpunten werden gesimuleerd m.b.v. betrekking (2.25) ($n = 1$, $\nu_0 = 10^{12}$ Hz). Het vertrekspectrum $S(E)$ is een Gaussiaan gecentreerd rond $E = 1.5$ eV (zie inzet).

- a. smal spectrum: volle lijn: gesimuleerde meetpunten met niet benaderde gloeifunctie
 stippellijn: gesimuleerde meetpunten met benaderde gloeifunctie
 b. breed spectrum: volle lijn: gesimuleerde meetpunten met niet benaderde gloeifunctie
 stippellijn: gesimuleerde meetpunten met benaderde gloeifunctie.

De resultaten (2.34) en (2.35) geven, in benadering, het initiële activatie-energiespectrum voor een respectievelijk isotherm of lineair opwarmingsprofiel. Beide resultaten zijn toepasbaar voor een willekeurige reactieorde n ($S(E)$ geeft immers het spectrum weer vooraleer de uitgloeïng wordt gestart). De orde n zal daarentegen wel weerspiegeld worden in de wijze waarop het activatie-energiespectrum tijdens de behandeling wordt aangetast. Deze afhankelijkheid wordt weergegeven door de vorm van de gloeifunctie $\theta(E, T, t)$ (zie vergelijking (2.15) en (2.17)). Het is ook deze afhankelijkheid die verwaarloosd wordt bij de vervanging van de θ -functie door een stapfunctie.

Ondanks het feit dat Primak zijn model afleidde voor een willekeurige orde n , is het duidelijk dat voor praktische toepassingen enkel het geval $n = 1$ echt bruikbaar is. Voor een reactieorde $n \neq 1$ is de gloefunctie $\theta(E, T, t)$ onbekend, ze is immers via de frequentie B (zie vergelijking (2.27) en (2.29)) afhankelijk van de te bepalen initiële defectverdeling $q(E, t_0)$. Ook het vervangen van de gloefunctie door een stapfunctie is voor $n \neq 1$ niet dadelijk triviaal. De buigpuntenergie E_0 is immers via de parameter B nu ook weer functie van het onbekende spectrum.

We kunnen dus besluiten dat het model van Primak toelaat om een beschrijving te geven van het kinetisch gedrag van systemen waarvoor de thermische relaxatieprocessen gedreven worden door een spectrum van activatie-energieën. Dit spectrum kan voor reactieorde $n = 1$ benaderend gevonden worden m.b.v. de afgeleide techniek (zie betrekking (2.34), (2.35) met $B = \nu_0$).

Opmerking

In deze tekst worden de begrippen 'defect' en 'proces' vaak naast elkaar gebruikt. Hierdoor zou de lezer de indruk kunnen krijgen dat beide woorden eenzelfde entiteit omschrijven. Dit is niet zo. Daar er echter geen relaxatie kan optreden zonder de aanwezigheid van defecten zijn beide begrippen zo sterk gekoppeld dat ze bijna als synoniem kunnen gebruikt worden.

2.3 Het activatie-energiemodel volgens Gibbs

Het hoofddoel van dit werk is het beter begrijpen van structuurrelaxatie bij thermisch metastabiele systemen. De processen die bijdragen tot deze evolutie naar een thermisch stabielere toestand, worden in de literatuur vaak opgedeeld in twee groepen: irreversibele en reversibele processen (SCO82,ALT88,HYG87). Met irreversibele processen bedoelt men processen die een verandering van een fysische grootheid teweegbrengen die onomkeerbaar is. Een terugkeer naar de vorige toestand door een thermische behandeling is dus onmogelijk. Reversibele processen daarentegen, veroorzaken een verandering van een fysische grootheid die wel omkeerbaar is. Mits de gepaste gloeibehandeling uit te voeren is het dan mogelijk om het systeem terug te brengen in de oorspronkelijke toestand.

In § 2.1 hebben we een structuurrelaxatiemodel voorgesteld, het zogenaamde Arrheniusmodel, waarbij het verouderingsgedrag gekarakteriseerd wordt door één vaste activatie-energie. In § 2.2 is dit model uitgebreid naar een multi-activatie-energiemodel, het model van Primak. M.b.v. dit model is men gedeeltelijk in staat om de eigenschapsrelaxatie in o.a. amorfe legeringen op een bevredigende manier te begrijpen. De opsplitsing van relaxatieprocessen in een reversibel en een irreversibel gedeelte is echter niet opgenomen in deze theorie. Het in § 2.2 beschreven model moet dus verder worden aangepast wil men alle aspecten van structuurrelaxatie kunnen beschrijven. Een zeer systematische studie omtrent de bestaande relaxatiemodellen werd uitgevoerd door De Ceuninck (DEC90). In zijn proefschrift werden een aantal modellen met elkaar vergeleken en getoetst aan de wijze waarop ze het volledige structuurrelaxatiegedrag kunnen beschrijven. Het activatie-energiespectrum-model (AES) werd als compleetst en fysisch meest aanvaardbaar model geselecteerd. Het 'cross-over' gedrag (zie verder) en de reversibiliteit-irreversibiliteit, kunnen o.a. met dit model op een zeer elegante manier worden verklaard.

Voor het verdere verloop van deze tekst volstaat in principe de kennis van het model van Primak. De aanpassingen die Gibbs aanbracht aan het werk van Primak geven echter een veel ruimer inzicht in het fysisch verschijnsel 'structuurrelaxatie', zodat we hier toch een korte samenvatting van de aanpassingen van Gibbs en medewerkers willen geven. Voor een uitgebreide beschrijving van het activatie-energiemodel volgens Gibbs verwijzen we naar het bovengenoemde proefschrift van De Ceuninck (DEC90).

In 1983 ontwikkelde Gibbs en medewerkers (GIB83) een theoretisch model om structuurrelaxatie van amorfe legeringen te beschrijven. Het model is volledig gebaseerd op het werk van Primak (PRI55,PRI60). Het gaat er eveneens van uit dat de processen die aan de basis liggen van de waargenomen relaxatie verspreid zijn over een continu spectrum. Ondanks het feit dat het model ontwikkeld werd om het thermische gedrag van amorfe legeringen te verklaren, stelden de auteurs dat het model ook toepasbaar is op andere, thermische niet-stabiele systemen. De reden hiervoor is tweeledig: de

vorm van het spectrum wordt modelmatig niet opgelegd en er wordt ook geen veronderstelling gemaakt omtrent de aard van de relaxatieprocessen. Het begrip 'proces' werd ingevoerd als een willekeurige, thermisch geactiveerde, herschikking van atomen of van atoomgroepen. In het model van Gibbs wordt steeds de reactieorde $n = 1$ verondersteld.

Vooraleer we het AES-model nader zullen toelichten, willen we echter nog een opmerking maken omtrent het model van Primak. In dit model wordt de relaxatie beschreven door het zogenaamde spectrum, $dq(E, t_0)/dE$. Hierbij is de functie q gedefinieerd als het aantal defecten per volume-eenheid. Uit dimensionele overwegingen is Primak dus moeten overstappen van functies q gedefinieerd per volume-eenheid naar functies dq/dE gedefinieerd per volume-eenheid en per energie-eenheid. In het model van Gibbs zullen de defectdensiteiten meteen gedefinieerd worden per volume- en per energie-interval.

Om een onderscheid te kunnen maken tussen reversibele en irreversibele processen zijn er in het model van Gibbs verschillende spectrale verdelingen gedefinieerd. De totale dichtheid van processen met activatie-energie E die bij kan dragen tot relaxatie, wordt genoteerd als $Q(E)$. De functie $Q(E)$ is (in tegenstelling tot het formalisme van Primak) gedefinieerd per volume-eenheid en per energie-eenheid. Het aantal processen per volume-interval in een energiegebied $E, E + dE$ wordt dus gegeven door $Q(E)dE$. De dichtheid $Q(E)$ is de bepalende factor in het irreversibele relaxatiegedrag. De reversibele processen daarentegen worden gekarakteriseerd door de energiefunctie $q_s(E)$. Deze is ingevoerd als de dichtheid van defecten met activatie-energie E , die aanwezig is in het systeem indien het zich in thermisch evenwicht bevindt. Ook deze functie is gedefinieerd per volume-eenheid en per energie-eenheid. De evenwichtsconcentratie $q_s(E)$ is in het algemeen temperatuurafhankelijk en wordt daarom dan ook vaak als $q_s(E, T)$ genoteerd. Het verschil tussen de **totale dichtheid** $Q(E)$ en de **evenwichtsdichtheid** $q_s(E, T)$ wordt tenslotte gedefinieerd als de energieverdeling $q(E)$.

$$q(E) = Q(E) - q_s(E, T). \quad (2.36)$$

De functie $q(E)$ geeft dus aan in welke mate het systeem uit thermisch evenwicht is (voor een gegeven temperatuur T). Het is dan ook de verandering van $q(E)$ die aanleiding geeft tot de waargenomen eigenschapsveranderingen. Deze functie q is het equivalent van de functie q in het model van Primak (in het model van Gibbs zijn de spectrale verdelingen echter ook per energie-interval gedefinieerd). We zullen echter de notatie behouden zoals ze in beide modellen werd geïntroduceerd.

De thermische activatie van processen, beschreven door de verdeling $q(E)$, is echter niet rechtstreeks meetbaar. Het zijn enkel de corresponderende macroscopische veranderingen (b.v. : de verandering van de elektrische weerstand) die experimenteel bepaalbaar zijn. Noteren we deze evenredigheidsfunctie opnieuw als $C(E)$ (zie § 2.2), dan wordt de totale verandering ΔP van een gemeten fysische grootheid P ten gevolge van een isotherme uitglaoeiing gegeven door (GIBBS)

$$\begin{aligned}\Delta P(T, t) &= \int_0^\infty C(E) [Q(E) - q_s(E, T)] \theta(E, T, t) dE \\ &= \int_0^\infty S(E) \theta(E, T, t) dE.\end{aligned}\quad (2.37)$$

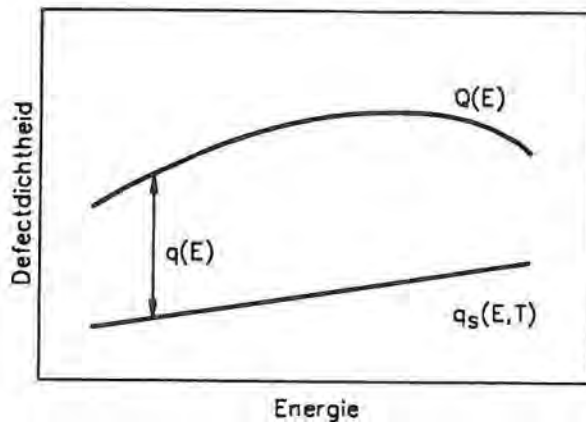
De functie $\theta(E, T, t)$ is de zogenaamde gloeifunctie en wordt gedefinieerd door

$$\theta(E, T, t) = 1 - \exp \left[-v_0 t \exp \left(-\frac{E}{kT} \right) \right]. \quad (2.38)$$

In deze formule is t de tijd (in seconde) tijdens de uitgloeibehandeling op een temperatuur T (in Kelvin), k de Boltzmann constante ($k = 8.617 \cdot 10^{-5}$ eV/K) en v_0 de frequentiefactor. Het spectrum $S(E)$ in betrekking (2.37), wordt ook in het model van Gibbs benaderend gevonden door vervanging van de gloeifunctie $\theta(E, T, t)$ door een stapfunctie bij een energie $E_0 = kT \ln v_0 t$

$$S(E) \approx -\frac{dP(T, t)}{dE} = -\frac{t}{kT} \frac{dP(T, t)}{dt}. \quad (2.39)$$

De grote verdienste van Gibbs en medewerkers is echter dat ze de 'uit-evenwicht' densiteit $q(E)$ opgesplitst hebben in twee nieuwe densiteiten $Q(E)$ en $q_s(E, T)$. Hierdoor is het verschijnsel structuurrelaxatie meteen uiteen gevallen in een irreversibel en een reversibel gedeelte. Figuur 2.11 is hiervan een verduidelijking. Om een beter inzicht te krijgen in de betekenis van de verschillende verdelingen $q(E)$, $Q(E)$ en $q_s(E, T)$ zullen we een aantal bijzondere facetten van structuurrelaxatie van naderbij bekijken.

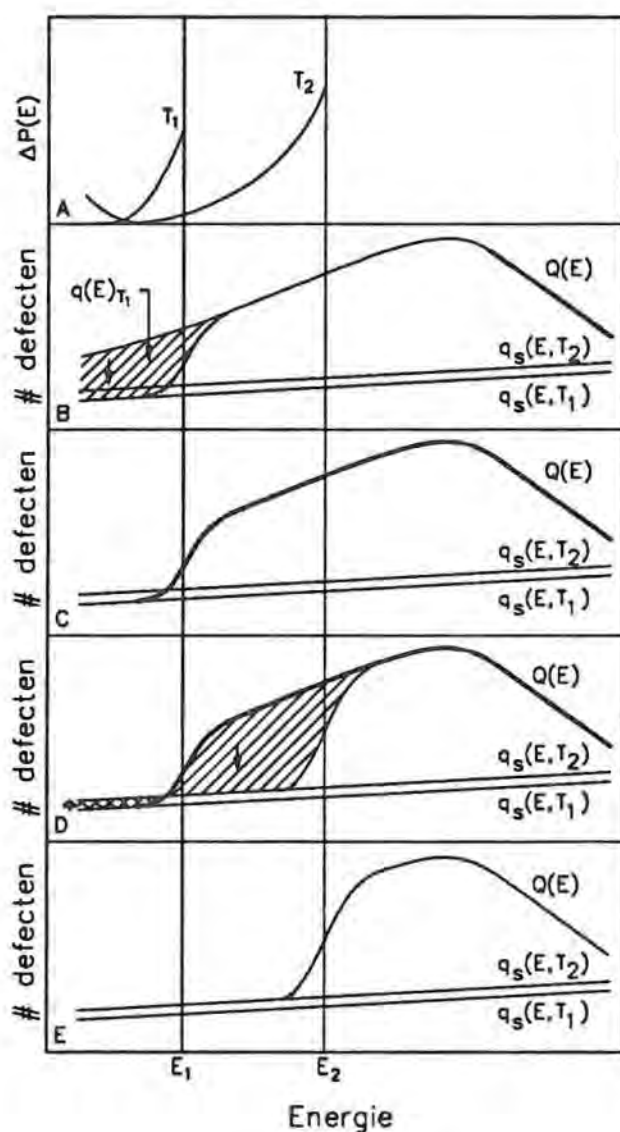


Figuur 2.11: Illustratie van de definitie van de totale dichtheid aan processen $Q(E)$, de evenwichtsdichtheid $q_s(E, T)$ en de uit-evenwichtsdichtheid $q(E)$.

2.3.1 Reversibele en irreversibele processen

Een preparaat bezit op $t = 0$ een zekere hoeveelheid aan defecten, beschreven door de functie $Q(E)$. Plaatst men dit preparaat nu op een temperatuur T_1 , dan zal deze

defectdichtheid streven naar de evenwichtsdichtheid $q_s(E, T_i)$ behorende bij de temperatuur T_i . Het verloop van deze evolutie wordt bepaald door de vorm en de snelheid van de, met de energie voortschrijdende, θ -functie. Het gearceerde deel in figuur 2.12.b toont het aantal van zulke defecten dat aanleiding geeft tot relaxatie, nadat het preparaat gedurende een tijd t_1 op een temperatuur T_1 is geplaatst. In de benadering dat de gloeifunctie $\theta(E, T, t)$ vervangen mag worden door een stapfunctie, wordt de bereikte energie dan gegeven door $E_1 = kT_1 \ln v_0 t_1$.



Figuur 2.12 : Verklaring van reversibiliteit, irreversibiliteit en cross-over gedrag. De deelfiguren (a, b, c, d en e) worden uitgelegd in de tekst. De enkelvoudig gearceerde oppervlakken stemmen overeen met irreversibele veranderingen, de dubbel gearceerde hebben te maken met reversibele veranderingen.

De waargenomen drift van een fysische variabele P , corresponderend met het aantal uitgegloeide defecten $q(E)$, is getoond in figuur 2.12.a. Het teken van de responsfunctie $C(E)$ is hier zodanig gekozen dat de gloeibehandeling een stijging van de gemeten verandering ΔP veroorzaakt. Figuur 2.12.c toont de aangepaste defectdensiteiten na de gloeibehandeling op temperatuur T_1 .

Indien de gloeitemperatuur nu ogenblikkelijk verhoogd wordt naar een nieuwe temperatuur T_2 , dan zal de gloeifunctie terug vanaf $E = 0$ over de evenwichtslijn $q_s(E, T_2)$ beginnen te lopen¹. Wegens het lineaire energie-temperatuurverband zal haar snelheid echter een factor T_2/T_1 hoger liggen. Voor activatie-energieën beduidend kleiner dan de eindenergie E , is de defectdensiteit echter nog ingesteld op de $q_s(E, T_1)$ evenwichtslijn. Het relaxatiegedrag wordt in dit gebied dus bepaald door het oppervlak tussen beide evenwichtslijnen $q_s(E, T_1)$ en $q_s(E, T_2)$ (d.i. het dubbel gearceerd gedeelte in figuur 2.12.d). Indien we veronderstellen dat het teken van de functie $C(E)$ in dit gebied niet veranderd is, dan zal deze stijging van het aantal defecten zich manifesteren als een daling in de gemeten eigenschap P . Deze daling is getoond in figuur 2.12.a. Een ogenblikkelijk wisselen tussen de temperaturen T_1 en T_2 (zonder dat de energie E_1 overschreden wordt), zal dus steeds eenzelfde aantal processen aanspreken. De corresponderende eigenschapsverandering ΔP is dus reversibel.

Bij een grotere uitgloeitijd op temperatuur T_2 zullen echter opnieuw processen met een energie $E > E_1$ geactiveerd worden (enkelvoudig gearceerd deel in figuur 2.12.d). Het aanspreken van deze defecten is eenmalig en correspondeert met de waargenomen irreversibele component van de eigenschapsdrift ΔP . Als gevolg van deze daling van het aantal defecten, zal de eigenschapsverandering ΔP weer gaan toenemen. Dit is getoond in figuur 2.12.a. Figuur 2.12.e toont de defectdistributie na de gloeibehandeling op temperatuur T_2 .

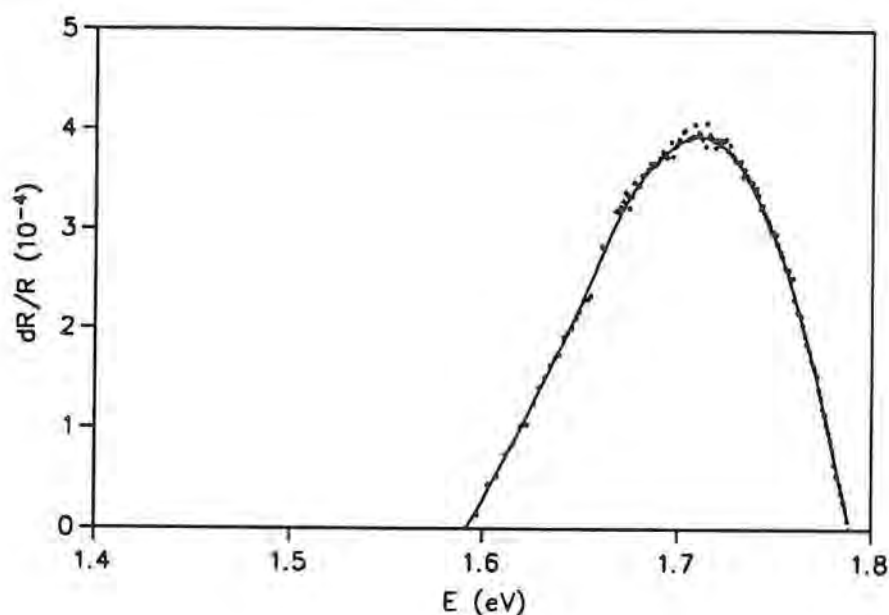
2.3.2 Cross-over gedrag

Het minimum in de ΔP -kurve (figuur 2.12.a) noemt men het reversibel-irreversibel 'cross-over' punt. Het ontstaat als gevolg van het verschil in teken tussen het reversibele en irreversibele relaxatieverloop. Afhankelijk van het teken van $C(E)$ voor reversibele en irreversibele processen zal het 'cross-over' punt gedetecteerd worden als een minimum, een maximum of helemaal niet ($C(E)$ heeft dan een verschillend teken voor beide typen processen). Figuur 2.13 toont het 'cross-over' gedrag van een voorgeloeid amorf $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ preparaat met $T_1 = 503 \text{ K}$, $t_1 = 10^6 \text{ s}$ en $T_2 = 558 \text{ K}$.

¹ In de formule $E = kT \ln v_0 t$ is t de tijd op temperatuur T . Bij een ogenblikkelijke temperatuurverandering start de energie dus terug vanaf $E = 0$.

Het 'cross-over' gedrag kan ook een gevolg zijn van een reversibel-reversibel relaxatieverloop. Hiervoor bestaat het voorgloeiprofiel uit twee stappen : een zeer lange uitgloeijing op temperatuur T_1 , gevolgd door een veel kortere uitgloeijing op een hogere temperatuur T_3 . Plaatst men vervolgens het preparaat op een temperatuur T_2 , met $T_1 < T_2 < T_3$, dan zal er eerst relaxatie optreden vanuit de hoger gelegen $q(E, T_3)$ lijn waarna deze relaxatie opgeheven zal worden door de procesrelaxatie vanuit de lager gelegen $q(E, T_1)$ lijn.

Het 'cross-over' gedrag werd reeds meerdere malen opgemerkt en dit door middel van diverse meettechnieken (GRE80, KOK86, HUI87). Het bestaan ervan is een bewijs voor de aanwezigheid van een spectrum van activatieprocessen. Binnen een één-activatiemodel kan immers een plotse verandering van de uitgloeitemperatuur enkel een verandering in de helling van het relaxatieverloop induceren. Een extremum in het uitgloeigedrag is echter niet te verklaren.



Figuur 2.13: Het 'cross-over' gedrag van een voorgegloeid amorf $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ preparaat met $T_1 = 503 \text{ K}$, $t_1 = 10^5 \text{ s}$ en $T_2 = 558 \text{ K}$ (naar (DEC90)).

2.4 Besluit

Indien de activatie-energie, bepaald m.b.v. de dwarsdoorsnede techniek, afhankelijk is van het gekozen criterium, dan moet de relaxatie beschreven worden m.b.v. een spectrum van activatie-energieën. De spreiding op de gevonden activatie-energie is dan een maat voor de breedte van het aanwezige spectrum. Als de techniek van de dwarsdoorsnede daarentegen een éénduidige waarde geeft voor de activatie-energie is de veroudering inderdaad het gevolg van een proces met één vaste activatie-energie.

In het geval van in-situ isotherme meetgegevens is de activatie-energie, bepaald m.b.v. de dwarsdoorsnede techniek, steeds een onderschatting van de reële waarde van de activatie-energie. De afwijking tussen de berekende en de reële energiewaarde neemt toe naarmate de opwarmtijd groter wordt.

Een juiste bepaling van de reactieorde is enkel mogelijk indien de relaxatie gedreven wordt door één activatie-energie. Toepassen van de klassieke orde-bepalingstechnieken in het geval dat er een spectrum van activatie-energieën aanwezig is, resulteert in een overschatting van de orde n . Deze overschatting wordt groter naarmate de breedte van het spectrum toeneemt.

3 De berekening van het spectrum

In de literatuur zijn verscheidene modellen te vinden die het verloop van thermisch gedreven processen trachten te beschrijven (COS83, KRO84, WÜN90). Het model van Gibbs (GIB83), beschreven in § 2.3, is hiervan het belangrijkste voorbeeld. Al deze modellen trachten de relaxatie te begrijpen a.d.h.v. elementaire activatieprocessen, in het bijzonder in termen van eerste of tweede orde reacties. Als gevolg hiervan worden de experimentele resultaten geïnterpreteerd in functie van activatie-energieën en de pre-exponentiële voorfactor van de snelheidsconstante van de betreffende activatieprocessen, de zogenaamde frequentiefactor. Deze interpretatie van thermisch gedreven processen herleidt zich dus enerzijds tot een bepaling van de aard van de elementaire processen en hun bijhorende kinetische beschrijving, en anderzijds tot het vinden van het spectrum van activatie-energieën en de pre-exponentiële frequentiefactor. Zoals in het vorige hoofdstuk vermeld, gebeurt deze karakterisatie meestal a.d.h.v. experimenteel uitgevoerde isotherme of lineaire opwarmingsexperimenten.

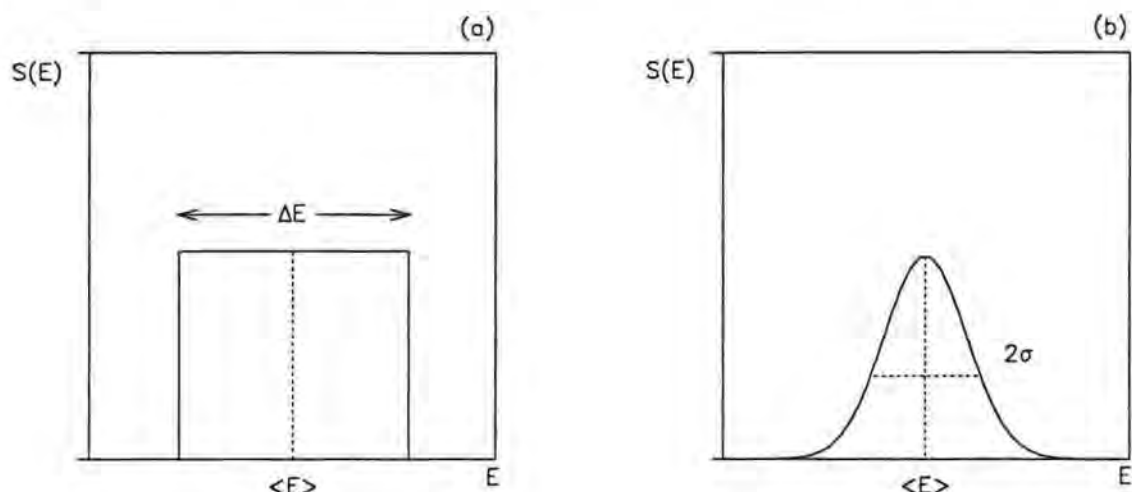
In dit hoofdstuk worden een aantal oplossingsmethoden besproken waarmee men, vertrekkende van de experimentele relaxatiegegevens, het spectrum van activatie-energieën kan bepalen. Deze methoden kunnen opgesplitst worden in benaderende en exacte oplossingsmethoden. § 3.1 en § 3.2 bevatten een overzicht van de reeds bestaande oplossingstechnieken. Een meer uitgebreide bespreking van deze formalismen kan gevonden worden in het proefschrift van De Ceuninck (DEC90). In § 3.3 tenslotte, zullen we een zelf-ontwikkelde oplossingsmethode voorstellen.

3.1 Benaderende oplossingsmethoden

Een eenvoudige manier om een idee te krijgen over de positie en de breedte van het aanwezige spectrum is het toepassen van een oplossingsmethode waarbij de vorm van het spectrum modelmatig wordt opgelegd. Als belangrijkste voorbeelden onderscheiden we hier het doos-distributiemodel van Van den Beukel (VDB86) en het Gaussiaans-distributiemodel van Gibbs (LEA88) (zie figuur 3.1). In deze modellen wordt het spectrum voorgesteld als een blokfunctie, respectievelijk een Gausslaan. In beide gevallen wordt de gloeifunctie $\theta(E, T, t)$ vervangen door een stapfunctie, waarna positie en breedte van het aanwezige spectrum van activatie-energieën gevonden wordt m.b.v. een fitting procedure (zie vgl. (2.32)).

Een andere, veel gebruikte, benaderende methode is de methode van de afgeleide (zie vgl. (2.33)). Deze methode laat op een eenvoudige wijze een bepaling van het AES toe, zonder dat hierbij een bepaalde vorm voor het spectrum wordt vooropgesteld. Net zoals in beide bovenvermelde distributiemodellen wordt echter ook hier aangenomen dat op ieder ogenblik t maar juist één activatie-energie E bijdraagt tot relaxatie. De onnauwkeurige beschrijving van de $\theta(E, T, t)$ -functie kan echter leiden tot een ver-

vorming van het berekende spectrum t.o.v. het reële spectrum. Deze afwijking wordt groter naarmate het te bepalen spectrum een sterkere energie-afhankelijkheid bezit (zie figuur 2.10).



Figuur 3.1 : a. In het doos-distributiemodel wordt het spectrum modelmatig opgelegd als een doos met breedte ΔE , en gecentreerd rond een energie $\langle E \rangle$.
b. In het Gaussiaans-distributiemodel heeft het spectrum de vorm van een Gaussiaan met breedte op halve hoogte 2σ , en gecentreerd rond een energie $\langle E \rangle$.

Bij de methode van de afgeleide is, in tegenstelling tot beide bovengenoemde distributiemodellen, de vorm van het spectrum dus niet opgelegd. Het toepasbaarheidsgebied is echter wel beperkt tot spectra die slechts een zwakke energieafhankelijkheid vertonen.

3.2 Exacte oplossingsmethoden

Indien het belangrijk is om de precieze positie en vorm van het spectrum te kennen, voldoen bovenstaande benaderende oplossingsmethoden niet meer. In dit geval moet betrekking (2.25) opgelost worden, waarbij de precieze vorm van de gloeifunctie in rekening dient worden gebracht. Er zijn verschillende formalismen die dit toelaten (COS83, DEC88, FRI89, WÜN90). Op een aantal details na, volgen al deze formalismen echter dezelfde gedachtengang. Het spectrum $S(E)$ wordt vervangen door een histogramvoorstelling $S(E_j)$ ($j: 1, \dots, N$), zodat de integraal (2.25) over het totale energiegebied herleid wordt tot een eindige sommatie over N kleine energie-intervallen. Voor een isotherm experiment wordt dit bijvoorbeeld

$$\Delta P_i = \sum_{j=1}^N T_{ij} S(E_j) \quad (i: 1, \dots, M) \quad (3.1)$$

met

$$T_{ij} = \int_{E_{j-1}}^{E_j} \theta(E, T, t_i) dE \quad (i: 1, \dots, M). \quad (3.2)$$

Hierbij stelt M het aantal meetpunten voor. Betrekking (3.1) is een stelsel van lineaire vergelijkingen waaruit, na matrix-inversie van T_i (bij $N=M$), theoretisch het discrete spectrum $S(E_j)$ kan gevonden worden. Dit berekend spectrum $S(E_j)$ zal het reële spectrum $S(E)$ enkel benaderen voor een ideaal set van meetpunten ΔP_i (DEC88). Reeds zeer kleine hoeveelheden ruis op de meetdata zullen immers (3.1) omvormen tot een 'slecht geconditioneerd' stelsel (TOD78). De oplossing $S(E_j)$ krijgt dan een zeer sterk oscillerend en onherkenbaar verloop. Dit probleem kan overwonnen worden door de bovenvermelde discretisatie te combineren met het opleggen van een aantal voorwaarden aan de vorm van het berekende spectrum. Vooreerst moet de meetcurve, voorspeld m.b.v. het berekende spectrum, de experimenteel opgemeten meetcurve zo goed mogelijk benaderen. Verder mag het berekende spectrum geen sterk oscillerende functie zijn. Deze laatste voorwaarde kan bijvoorbeeld vertaald worden door te eisen dat (FRI89)

$$\int \left[\frac{d^2 S(E)}{dE^2} \right]^2 dE = \text{minimaal.} \quad (3.3)$$

Deze oplossingsmethode heeft echter een aantal nadelen. Het grootste probleem is de rekentijd. Voor een meetcurve met $M = 200$ meetpunten moeten er zo bijvoorbeeld $M^2 = 40000$ integralen T_i berekend worden. Naast een beperking op de resolutie van het berekende spectrum, impliceert een grote rekentijd eveneens dat men moeilijker een inzicht krijgt in de relatie die er bestaat tussen de meetdata en het spectrum (Wat is b.v. de invloed van extrapolaties van de meetdata op het randgedrag van het spectrum? Zijn oscillaties in het spectrum een gevolg van de berekeningswijze of een gevolg van ruis op de meetdata? Wat is de invloed van het aantal meetpunten? Wat is de invloed van de frequentiefactor ν_0 op het spectrum?). Een andere nadeel aan deze oplossingsmethode is de invoering van een criterium voor het 'braaf' verlopen van het berekende spectrum $S(E_j)$ (zie betrekking (3.3)). Deze invoering gebeurt meestal op intuïtieve basis en wordt voornamelijk bepaald door de aard van het preparaat (amorf, kristallijn) en het type relaxatieproces(sen). Opnieuw is er heelwat rekentijd noodzakelijk om inzicht te krijgen in de invloed die een criterium, zoals gegeven door vergelijking (3.3), heeft op de vorm van het berekende spectrum.

3.3 Een spectrumberekeningsmodel gebaseerd op Fourier technieken

Uit het voorgaande is het duidelijk dat een goede bepaling van een relaxatiespectrum niet gemakkelijk is. De eenvoudige berekeningstechnieken zijn vaak niet toepasbaar of geven maar een benaderende oplossing. De meer gesofisticeerde methoden hebben dan weer een beperkte energieresolutie, een grote onzekerheid omtrent het spectrumgedrag bij de randen en ze vereisen tenslotte een zeer grote rekentijd. We zullen nu een nieuwe techniek voorstellen die op een vlugge, exacte en toch eenvoudige manier een spectrumbepaling toelaat. Deze oplossingstechniek is gebaseerd op het gebruik van Fourier analyse. Het formalisme is bruikbaar voor de behandeling van zowel isotherme als lineaire opwarmingsdata (KNU92,STU92).

3.3.1 Isotherme uitgloeibehandelingen

Vertrekken we terug van de basisvergelijking (2.25), die het verband beschrijft tussen de eigenschapsverandering $\Delta P(T,t)$ en het spectrum van activatie-energieën $S(E)$

$$\Delta P(T,t) = P(T,t=0) - P(T,t) = \int_{E=0}^{\infty} S(E) \theta(E,T,t) dE \quad (3.4)$$

met

$$S(E) = C(E) \frac{dq(E,t=0)}{dE}. \quad (3.5)$$

Hierbij is $dq(E,t=0)/dE$ het aantal defecten per volume- en per energie-eenheid bij het begin van de warmtebehandeling. Nemen we aan dat de relaxatieprocessen beschrijfbaar zijn m.b.v. een eerste orde reactiekinetiek, dan is de gloeifunctie $\theta(E,T,t)$ van de vorm (2.26)¹

$$\theta(E,T,t) = 1 - \exp(-v_0 t \exp(-E/kT)). \quad (3.6)$$

Merken we op dat $\theta(E,T,t)$ functie is van het produkt $v_0 t e^{-E/kT}$, en dus ook van kT maal het logaritme van dit produkt, $kT \ln v_0 t - E$. We kunnen dus een nieuwe functie $\Theta(E,T,t)$ definiëren, waarvoor geldt

$$\theta(E,T,t) = \Theta(kT \ln v_0 t - E) \quad (3.7)$$

en waarbij, gebruikmakend van vergelijking (3.6),

$$\Theta(x) = 1 - \exp(-\exp(x/kT)). \quad (3.8)$$

Figuur 3.2.a illustreert het verloop van deze nieuw ingevoerde functie. De relatie (3.4) kan nu m.b.v. (3.7) omgeschreven worden tot

$$\Delta P(T,t) = \Delta P(kT \ln v_0 t) = \int_{E=0}^{\infty} S(E) \Theta(kT \ln v_0 t - E) dE. \quad (3.9)$$

Voor isotherme uitgloeibehandelingen ($T=c^{te}$) is immers het linkerlid eveneens functie van $kT \ln v_0 t$, zodat de eigenschapsverandering ΔP nu herschreven is als de convolutie van de functies S en Θ . De meest aangewezen methode voor de numerieke oplossing van een convolutie produkt is deze gebaseerd op de discrete Fourier transformaties (DFT). Hiervoor zijn echter functies vereist waarvoor de waarden links en rechts gelijk zijn en de periodieke uitbreiding dus continu is². We zullen daarom beide leden van

¹ In § 3.5 zullen we aantonen dat de veronderstelling $n=1$, geen echte beperking vormt voor de toepasbaarheid van de oplossingstechniek.

² Indien de functiewaarden links en rechts verschillend zijn zal de periodieke uitbreiding van de functie discontinuïteiten bevatten. Deze zullen aanleiding geven tot hoogfrequente pieken in het frequentiespectrum. Na invers transformeren zullen hierdoor, kunstmatig gegenereerde, oscillaties ontstaan in de reële ruimte, d.i. het zogenaamde Gibbs fenomeen (STR86)

(3.9) afleiden naar de variabele $kT \ln v_0 t$

$$\frac{d[\Delta P(T, t)]}{d[kT \ln v_0 t]} = \int_{E=0}^{\infty} S(E) \left[\frac{d\Theta(x)}{dx} \right]_{x=kT \ln v_0 t - E} dE. \quad (3.10)$$

Het linkerlid van deze vergelijking herdefiniëren we als de functie $A(kT \ln v_0 t)$

$$\begin{aligned} A(kT \ln v_0 t) &\equiv \frac{d[\Delta P(T, t)]}{d[kT \ln v_0 t]} = \frac{d[P(T, t=0) - P(T, t)]}{d[kT \ln v_0 t]} \\ &= -\frac{d[P(T, t)]}{d[kT \ln v_0 t]} = -\frac{t}{kT} \frac{dP(T, t)}{dt} \end{aligned} \quad (3.11)$$

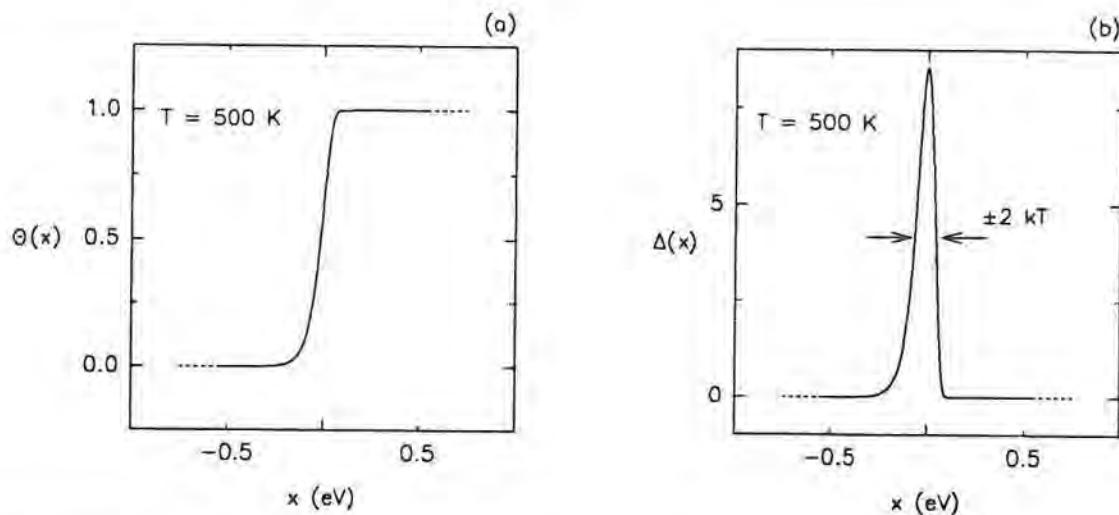
terwijl we de functie $d\Theta/dx$ zullen definiëren als $\Delta(x)$

$$\Delta(x) = \frac{d\Theta(x)}{dx} = \frac{1}{kT} \exp(x/kT) \exp(-\exp(x/kT)). \quad (3.12)$$

Gebruikmakend van de definities van A en Δ , kunnen we vergelijking (3.4) dus nu herschrijven als

$$A(kT \ln v_0 t) = \int_{E=0}^{\infty} S(E) \Delta(kT \ln v_0 t - E) dE \quad (3.13)$$

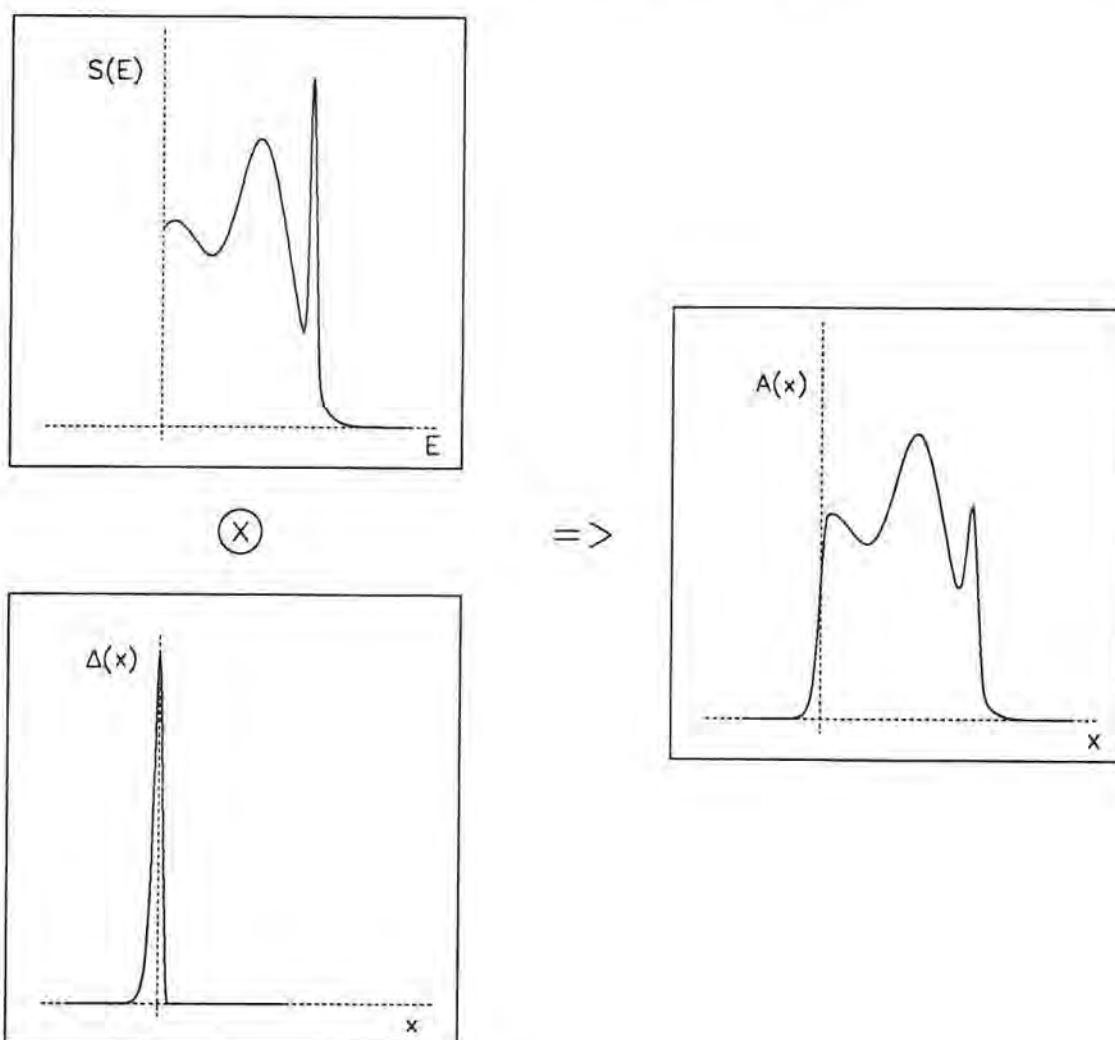
zodat de functie A nu de convolutie is van de functies S en Δ . Merk op dat de functie A rechtstreeks bepaalbaar is uit de meetwaarden $P(T, t)$ en dat een expliciete kennis van $P(T, t=0)$ hiervoor niet vereist is. Dit is een groot voordeel daar het $t=0$ moment vaak experimenteel zeer moeilijk te bepalen is. Een schematische voorstelling van de relatie tussen A , S en Δ is getoond in figuur 3.3.



Figuur 3.2: a. Het verloop van de $\Theta(x)$ -functie (zie vgl. (3.8)).
b. Het verloop van $\Delta(x) = d\Theta/dx$ (zie vgl. (3.12)).

Figuur 3.2.b toont het verloop van $\Delta(x)=d\theta(x)/dx$. Deze smal gepiekte, asymmetrische, functie heeft een breedte in de orde van enkele malen kT . Merk op dat indien we de θ -functie zouden vervangen door een stapfunctie, en $\Delta(x)$ dus een echte delta-functie zou zijn, het spectrum $S(E)$ (met $E = kT \ln v_0 t$) volgens (3.13) gelijk zou zijn aan $A(kT \ln v_0 t)$. De voorgestelde techniek herleidt zich in dit geval dus dan tot de methode van de afgeleide (zie vgl. (2.33)).

We hebben de basisvergelijking (3.4) omgeschreven naar een nieuwe relatie waaruit, in principe, het spectrum $S(E)$ eenvoudig te bepalen is. Gebruikmakend van het convolutie-theorema is het immers gemakkelijk in te zien dat het spectrum $S(E)$ gegeven wordt als de inverse Fourier getransformeerde van het quotiënt van de Fourier getransformeerde van A en Δ . Het is echter onmogelijk om een algemene analytische uitdrukking voor de functie A (die evenredig is met de tijdsafgeleide van de meetcurve) neer te schrijven. Dit betekent dat we, bij de bepaling van $S(E)$, gebruik zullen moeten maken van de **discrete** Fourier transformaties. Deze numerieke oplossingsmethode legt echter een aantal speciale voorwaarden op aan de te transformeren functies. Het is om deze reden dat we relatie (3.13) zullen herformuleren.



Figuur 3.3 : Schematische voorstelling van het convolutieproduct $A = S \otimes \Delta$.

Veronderstel dat het te meten spectrum verschillend van nul is van een punt Q tot een punt R op de energieas (zie figuur 3.4.a). Buiten dit gebied heeft het spectrum $S(E)$ voor alle energieën de waarde nul. Als gevolg van het uitsmerend karakter van het convolutieproduct zal de afgeleide meetcurve $A(kT \ln v_0 t)$ een groter energiegebied bestrijken, bijvoorbeeld van het punt P tot het punt T op de energieas (zie figuur 3.4.b). De breedte van de energie-intervallen (P,Q) en (R,T) wordt bepaald door de breedte van de functie $\Delta(x)$. Deze breedte is in principe oneindig, de nulpunten van $\Delta(x)$ liggen immers op $+\infty$ en $-\infty$. Een numerieke beschrijving van S , A en Δ laat echter maar een eindig aantal punten toe. We zullen daarom de breedte W van de $\Delta(x)$ -functie beperken tot een waarde van $W = 14 kT$. Buiten dit interval wordt $\Delta(x)$ verwaarloosbaar klein t.o.v. $\Delta(0)$, in het bijzonder $\Delta(|x| > 14kT) < 10^{-6} \Delta(0)$. Uit simulaties is gebleken dat deze waarde van W voldoende groot is (zie § 3.3.1.1).

Definiëren we nu de functies s , a en D die de periodieke uitbreidingen zijn van de functies S , A en Δ (zie figuur 3.4). Om het aantal meetpunten niet nodeloos op te drijven zijn de functies s en a over een energie E_0 verschoven t.o.v. S en A .

$$s(E) = S(E + E_0) \quad (3.14)$$

$$a(x) = A(x + E_0) \quad (3.15)$$

$$D(x) = \Delta(x). \quad (3.16)$$

De periode van deze drie uitgebreide functies is Ω (het gebied (P,T) in figuur 3.4.a). Gebruikmakend van de periodiciteit van de functies s , a en D en van de verschuiving van de energieas over een bedrag E_0 , kan men aantonen dat vergelijking (3.13) te herschrijven is tot (zie appendix 1)

$$a(x = kT \ln v_0 t) = \int_{y=0}^{\Omega} s(y) D(x - y) dy. \quad (3.17)$$

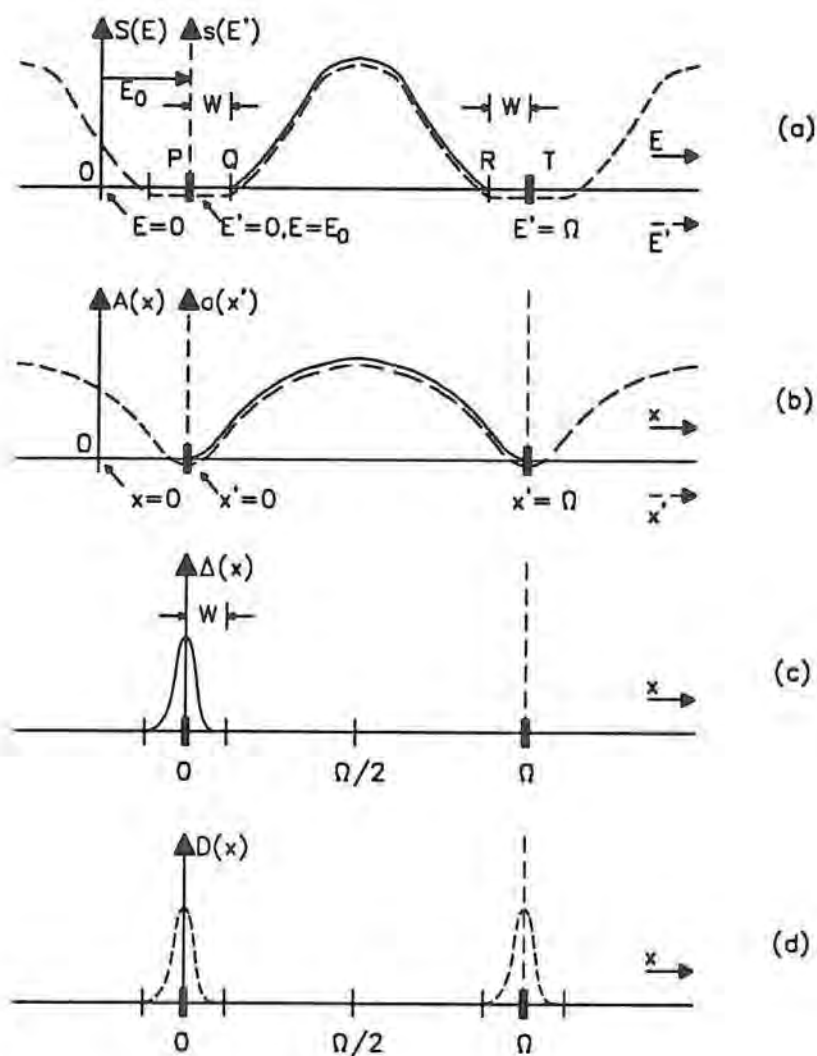
Een analytische uitdrukking voor de functie $a(x)$ is niet gekend. Indien echter het aantal meetpunten N voldoende groot genomen wordt, kan ze in goede benadering beschreven worden door de meetwaarden a_j

$$a_j = a(x = j\Omega/N) \quad (j = 0, 1, 2, \dots, N-1). \quad (3.18)$$

Om een discretisatie van betrekking (3.17) mogelijk te maken zullen we, analoog aan de getallen a_j , de getallen s_j en D_j invoeren. Deze zijn gedefinieerd als

$$s_j = s(x = j\Omega/N) \quad (j = 0, 1, 2, \dots, N-1) \quad (3.19)$$

$$D_j = D(x = j\Omega/N) \quad (j = 0, 1, 2, \dots, N-1). \quad (3.20)$$



Figuur 3.4 : Schematische voorstelling van de functies S , A , Δ , s , a en D .

- Het activatie-energiespectrum $S(E)$ (volle lijn) als functie van de energie E . De functie $s(E')$ (stippellijn) is de verschoven en periodieke uitbreiding van $S(E)$.
- Afgeleide meetcurve A (volle lijn) als functie van de energie x . De functie $a(x')$ (stippellijn) is de verschoven en periodieke uitbreiding van $A(x)$.
- Afgeleide gloeifunctie Δ (volle lijn) als functie van de energie x .
- De functie $D(x)$ (stippellijn). Deze is de periodieke uitbreiding van de afgeleide gloeifunctie $\Delta(x)$.

De verdeling van het energie-interval $(0, \Omega)$ in N gelijke delen, impliceert dat de meetdata geïnterpoleerd moeten worden op energieschaal. Indien we verder gebruik willen maken van de 'Fast Fourier Transform' (FFT) om de discrete Fourier transformaties (DFT) op te lossen, moet N ook een macht zijn van 2 (BR174, BRA78).

M.b.v. de getallen a_j , s_j en D_j , gedefinieerd in (3.18), (3.19) en (3.20), kunnen we nu de integraal in vergelijking (3.17) benaderen door een som

$$a_k = \frac{\Omega}{N} \sum_{j=0}^{N-1} s_j D_{k-j}. \quad (3.21)$$

Verder introduceren we ook nog de DFT sommen voor de getallen a_k , s_k en D_k (WAL88)

$$\begin{aligned} a_k &= \frac{1}{N} \sum_{j=0}^{N-1} \hat{a}_j \exp(2\pi i j k / N) & \text{met} & & \hat{a}_k &= \sum_{j=0}^{N-1} a_j \exp(-2\pi i j k / N) \\ s_k &= \frac{1}{N} \sum_{j=0}^{N-1} \hat{s}_j \exp(2\pi i j k / N) & & & \hat{s}_k &= \sum_{j=0}^{N-1} s_j \exp(-2\pi i j k / N) \\ D_k &= \frac{1}{N} \sum_{j=0}^{N-1} \hat{D}_j \exp(2\pi i j k / N) & & & \hat{D}_k &= \sum_{j=0}^{N-1} D_j \exp(-2\pi i j k / N). \end{aligned} \quad (3.22)$$

Substitutie van de getallen a_k , s_j en D_{k-j} in (3.21) geeft dan

$$\begin{aligned} \sum_{l=0}^{N-1} \hat{a}_l \exp(2\pi i l k / N) &= \frac{\Omega}{N^2} \sum_{j=0}^{N-1} \sum_{m=0}^{N-1} \hat{s}_m \exp(2\pi i m j / N) \sum_{n=0}^{N-1} \hat{D}_n \exp(2\pi i n (k - j) / N) \\ &= \frac{\Omega}{N^2} \sum_{m=0}^{N-1} \sum_{n=0}^{N-1} \hat{s}_m \hat{D}_n \exp(2\pi i k n / N) \sum_{j=0}^{N-1} \exp(2\pi i j (m - n) / N) \\ &= \frac{\Omega}{N} \sum_{m=0}^{N-1} \hat{s}_m \hat{D}_m \exp(2\pi i k m / N) \end{aligned} \quad (3.23)$$

of

$$\hat{a}_j = \frac{\Omega}{N} \hat{s}_j \hat{D}_j \quad (3.24)$$

of

$$\hat{s}_j = \frac{N \hat{a}_j}{\Omega \hat{D}_j}. \quad (3.25)$$

Fourier inversie van (3.25) levert tenslotte de getallen s_k , die het spectrum $S(E)$ beschrijven. De vergelijking (3.4) is dus op een exacte, zij het discreet-numerieke, manier opgelost naar $S(E)$. De enige benadering die bij de afleiding van het formalisme is doorgevoerd is de beschrijving van de continue functies s , a en d door de discrete waarden s_j , a_j en D_j . Vergelijking (3.25) kan echter nog niet meteen toegepast worden op experimenteel bepaalde meetpunten. Statistische fluctuaties op de gemeten $\Delta P(T, t_j)$ -waarden (en dus ook op de a_j -waarden) resulteren immers volgens (3.25) in zeer grote statistische fouten op de berekende s_j -waarden. Om de methode volledig uit te testen zullen we ons daarom voorlopig beperken tot gesimuleerde meetpunten die vrij zijn van experimentele ruis. In § 3.4 zullen we terugkomen op dit probleem en zullen we een techniek invoeren die het gebruik van betrekking (3.25) op experimentele data toch mogelijk maakt.

3.3.1.1 Uittesten van de oplossingsmethode (isotherm geval)

Vooraleer we de voorgestelde oplossingstechniek zullen uittesten op gesimuleerde en echte relaxatiedata, zullen we eerst nagaan of de methode het één-activatiemodel omvat. Het is immers niet alleen de bedoeling om een formalisme af te leiden dat op een eenvoudige en snelle manier een exacte bepaling van het activatie-energiespectrum mogelijk maakt, maar het formalisme moet ook toepasbaar zijn voor iedere willekeurige spectrumvorm, i.h.b. een oneindig smalle energiepiek.

a Processen gedreven door één activatie-energie

Vertrekken we terug van vergelijking (2.14). Deze beschrijft het isotherme relaxatieverloop ten gevolge van processen gedreven door één activatie-energie $E = E_a$ op een temperatuur T

$$\Delta p(T, t) = p(T, t_0) - p(T, t) = Cq(E_a, t_0) \left[1 - \exp(-v_0 t e^{-E_a/kT}) \right]. \quad (3.26)$$

Deze uitdrukking wordt ook bekomen indien men in vergelijking (3.4) het spectrum $S(E)$ vervangt door $S(E) = Cq(E, t_0) \delta(E - E_a)$. Waarbij $\delta(E - E_a)$ een Dirac functie is bij $E = E_a$. Gebruikmakend van de definitie (3.11) van de afgeleide meetcurve $A(x)$, volgt

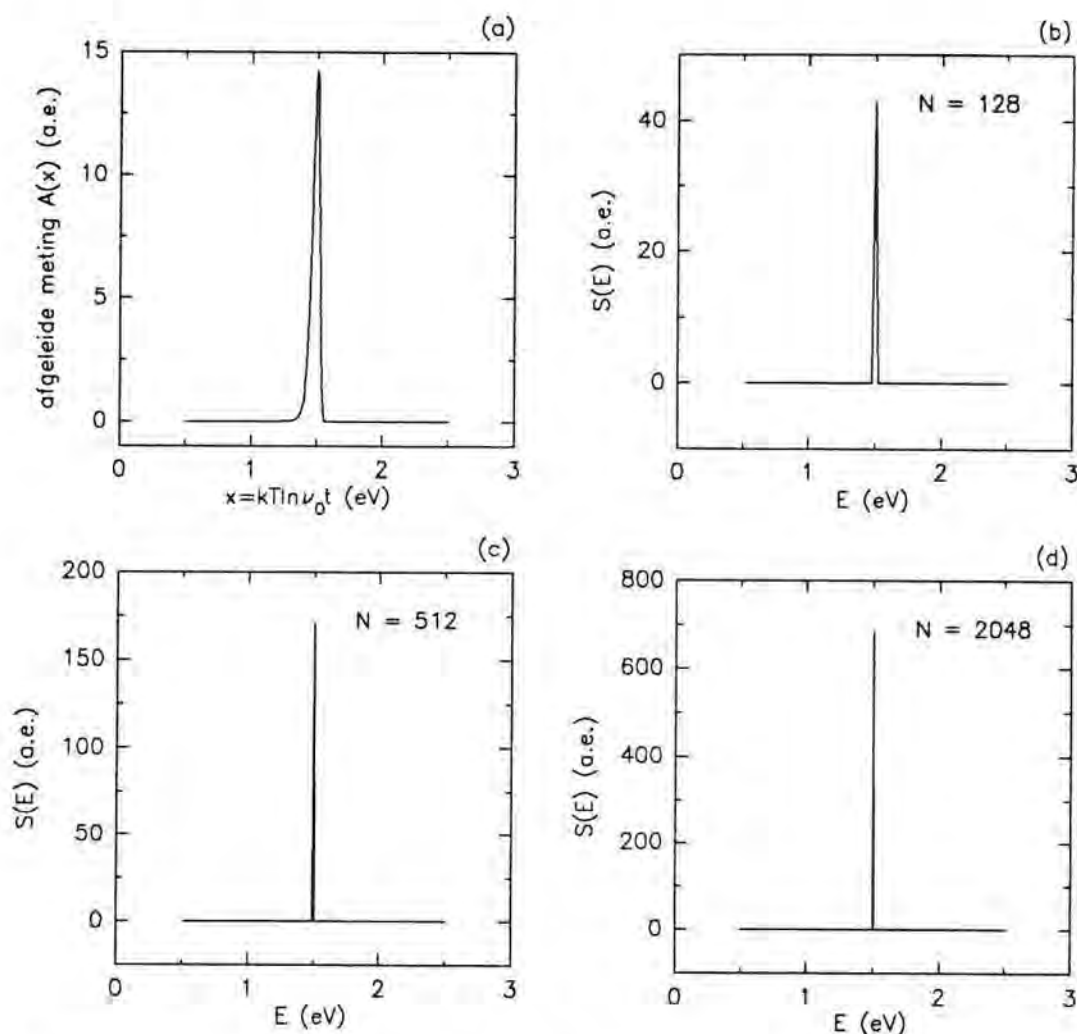
$$\begin{aligned} A(kT \ln v_0 t) &= \frac{t}{kT} \frac{d[\Delta p(T, t)]}{dt} \\ &= \frac{t}{kT} \Delta p_{\infty} \left[v_0 e^{-E_a/kT} \right] \exp(-v_0 t e^{-E_a/kT}). \end{aligned} \quad (3.27)$$

Hierbij hebben we de totale eigenschapsverandering Δp_{∞} ingevoerd als

$$\Delta p_{\infty} = p(t_0) - p(t = \infty). \quad (3.28)$$

Figuur 3.5.a toont een, m.b.v. vergelijking (3.27) berekende, $A(x)$ -curve. Hierbij werd $v_0 = 10^{12}$ Hz, $E = 1.5$ eV en $T = 300$ K genomen. De parameter Δp_{∞} werd arbitrair gelijk aan -1 gekozen. Het, met vergelijking (3.25), berekende spectrum is getoond in de figuren 3.5.b, 3.5.c en 3.5.d respectievelijk voor $N = 128$, $N = 512$ en $N = 2048$. Uit figuur 3.5 is het duidelijk dat het spectrumberekeningsformalisme ook toepasbaar is op relaxatiegegevens afkomstig van een één-activatie-energieproces (indien het aantal meetpunten N voldoende hoog is). De rekentijd voor het bepalen van de getallen s_k , voor het geval $N = 2048$, bedraagt niet meer dan 0.6 seconden (uitgevoerd op een HP-Vectra 80486 - 25 MHz computer). De toepasbaarheid van de voorgestelde oplossingstechniek wordt dus, in het geval van één-activatie-energieproces, enkel bepaald door de omvang van het computergeheugen. Merken we tenslotte nog op dat de $A(x)$ -curve, getoond in figuur 3.5.a, tevens het spectrum voorstelt zoals het

berekend wordt met de methode van de afgeleide (zie (3.11) en (2.34)). Hieruit is het nogmaals duidelijk dat de methode van de afgeleide zeker niet toepasbaar is op snel variërende spectra.

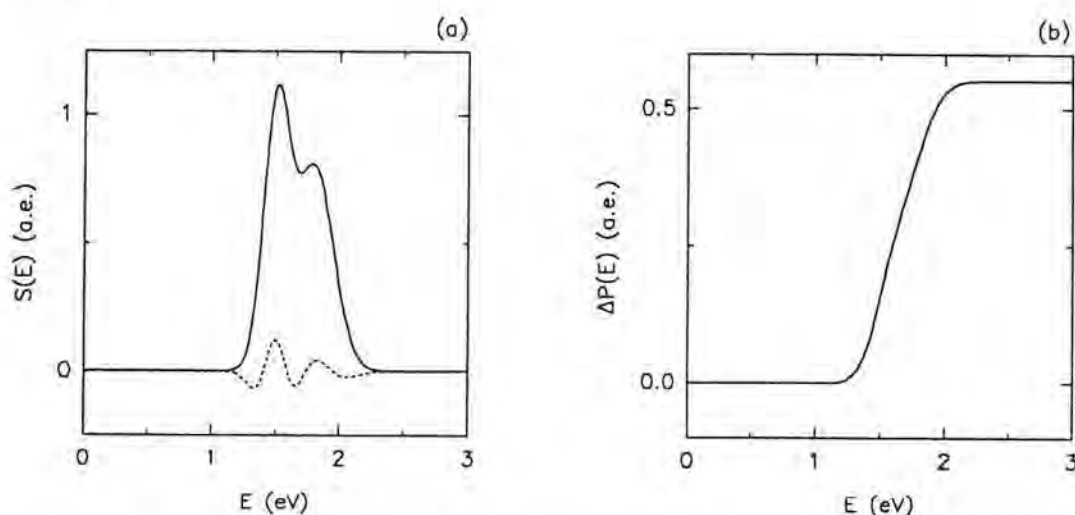


Figuur 3.5 : a. Afgeleide van het relaxatieverloop t.g.v. een één-activatieproces (zie (3.27) met $\nu_0 = 10^{12}$ Hz, $E = 1.5$ eV en $T = 300$ K). Dit is eveneens het spectrum zoals voorspeld door de methode van de afgeleide.
 b. Berekend spectrum als functie van de energie voor $N = 128$.
 c. Berekend spectrum als functie van de energie voor $N = 512$.
 d. Berekend spectrum als functie van de energie voor $N = 2048$.

b Processen gedreven door een spectrum van activatie-energieën

Het uittesten van de voorgestelde methode gebeurt steeds op dezelfde wijze. Er wordt vertrokken van een gekend spectrum $S(E)$, b.v. een Gauss-vorm. Numerieke integratie van vergelijking (3.4), met een gekende S en θ -functie, levert dan het relaxatieverloop $\Delta P(T, t)$. Gebruikmakend van betrekkingen (3.11) en (3.25) worden dan tenslotte, uit de gesimuleerde meetgegevens $\Delta P(T, t)$, de getallen s_x afgeleid. In het geval dat het

spectrum een realistische breedte heeft en er geen meetfouten op de data voorkomen, is het berekende spectrum s_k vrijwel identiek aan het vertrekspectrum $S(E)$. Dit wordt getoond in figuur 3.6.a, waar de stippellijn het verschil maal 1000 voorstelt tussen het berekende en het exacte vertrekspectrum. Voor deze berekening is het vertrekspectrum $S(E)$ gekozen als een som van twee overlappende Gaussianen met breedte $\sigma = 0.1$ eV (resp. $\sigma = 0.15$ eV), gecentreerd rond een energie van $E = 1.5$ eV (resp. $E = 1.8$ eV) en met een amplitude van 1 (resp. 0.8) (zie figuur 3.6.a, volle lijn). De met dit spectrum berekende meetgegevens ΔP zijn getoond in figuur 3.6.b. Deze berekening is uitgevoerd in een energie-interval van 0 tot 3 eV, met $N = 2^{10} = 1024$, $\nu_0 = 10^{12}$ Hz en $T = 523$ K.

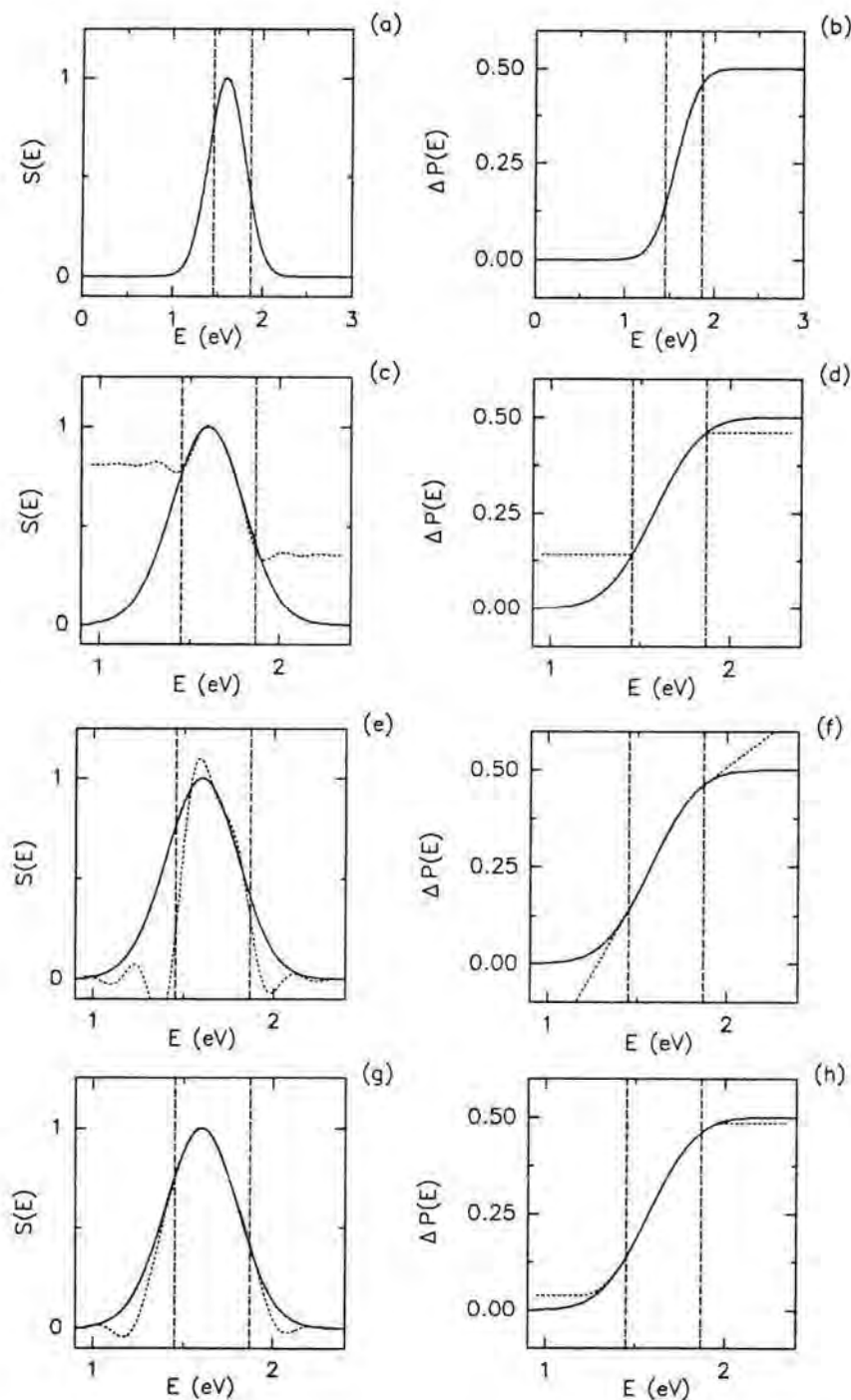


Figuur 3.6: a. Volle lijn: het exacte vertrekspectrum $S(E)$ (zie tekst). Stippellijn: het verschil $\cdot 1000$ tussen berekende spectrum en het exacte spectrum.
b. De berekende meetcurve (zie vgl. (3.9)). Als vertrekspectrum werd een som van twee overlappende Gaussianen genomen (zie tekst, (a) volle lijn).

Uit het voorgaande is het duidelijk dat de voorgestelde oplossingsmethode inderdaad voldoet aan de gestelde eisen omtrent snelheid en nauwkeurigheid. Men zou echter kunnen stellen dat bovenstaande voorbeelden niet echt representatief zijn voor een experimenteel uitgevoerd isotherm uitgloeieperiment. In werkelijkheid is het totale energiegebied, dat tijdens een gloeibehandeling wordt bestreken, immers beperkt tot een klein interval $(E_0, E_0 + \Omega)$. Met name is het in de meeste gevallen dus vrijwel onmogelijk om het **volledige** spectrum uit één isotherm experiment te bepalen.

De breedte Ω van het meetgebied wordt in eerste instantie bepaald door de uitgloeitemperatuur T (lineaire afhankelijkheid) en in mindere mate door de uitgloeitijd t (logaritmische afhankelijkheid, $E = kT \ln \nu_0 t$). De startenergie E_0 zal, wegens de eindige opwarmingssnelheid en de thermische massa van het te meten systeem, steeds verschillend zijn van nul. Voor een reëel experiment, uitgevoerd boven kamertemperatuur, is $E_0 > 1.0$ eV en $\Omega < 0.3$ eV.

Als gevolg van het beperkte energiebereik zal de afgeleide van de meetcurve niet op nul vallen aan de linker- en rechterzijde van het meetinterval. Dit moet dus kunstmatig worden gecorrigeerd m.b.v. extrapolaties. De functie $A(x)$ is nu echter op te vatten als een uitsmering van het spectrum $S(E)$ (A is de convolutie van S en Δ , zie (3.13)). Het randgedrag van de functie $A(x)$ zal in dit geval dus in ruime mate het randgedrag van $S(E)$ bepalen. Om de invloed van de extrapolaties op het randgedrag nader te onderzoeken zijn opnieuw een aantal simulaties uitgevoerd.



Figuur 3.7: a. Gaussiaans spectrum $S(E)$ (breedte $\sigma = 0.2$ eV, gecentreerd rond $E = 1.6$ eV) gebruikt voor de berekening van de meetcurve $\Delta P(E)$ getoond in (b) (zie (3.4) met $T = 523$ K en $\nu_0 = 10^{12}$ Hz).

- b. M.b.v. vergelijking (3.4) berekende meetcurve als functie van de energie. Als vertrekspectrum werd een Gaussiaan genomen (zie (a)).
- c, e, g. Stippellijn: berekend spectrum (m.b.v. (3.25)) corresponderend met de meetcurve getoond in respectievelijk figuur (d), (f) en (h). De verticale onderbroken lijnen geven het energiegebied aan waarbuiten de meetdata geëxtrapoleerd zijn. De volle lijn geeft het oorspronkelijke spectrum uit figuur (a) weer.
- d, f, h. De volle lijn geeft de echte berekende meetcurve uit figuur (b) weer. De stippellijnen geven de aangepaste meetpunten weer die gebruikt zijn om de spectra van respectievelijk figuur (c), (e) en (g) te berekenen. Tussen de verticale onderbroken lijnen zijn de meetpunten $\Delta P(E)$ identiek aan de berekende meetpunten uit figuur (b). Buiten het gebied van de verticale lijnen zijn de meetdata geëxtrapoleerd. d: met een constante, f: lineair, h: kwadratisch + constante.

Vertrekken we van een gekend spectrum, b.v. een Gaussiaan met breedte $\sigma = 0.2$ eV, gecentreerd rond $E = 1.6$ eV (zie figuur 3.7.a). De bijhorende isotherme meetcurve, die men verkrijgt na numerieke integratie van betrekking (3.4) met $T = 523$ K en $\nu_0 = 10^{12}$ Hz, is getoond in figuur 3.7.b. Neem nu aan dat het totale gemeten energie-interval niet (0,3 eV) is maar daarentegen beperkt is tot het realistischer interval (1.453 eV, 1.868 eV), corresponderend met een meettijd van 100 tot 10^6 seconden. Dit gebied is in de figuren (a) $\rightarrow$ (h) aangegeven met twee verticale streeplijnen. Buiten dit interval is het gedrag van de functie $\Delta P(E)$ dus eigenlijk niet gekend. Als gevolg van het, door de DFT vereiste, periodieke karakter van de uitgebreide functies, zal de functie ΔP (of de afgeleide meetcurve A) buiten het interval (1.453 eV, 1.868 eV) moeten geëxtrapoleerd worden. De figuren (d), (f) en (h) tonen drie verschillende manieren om dit te doen (stippellijnen)¹: met een constante, lineair en kwadratisch + constante. De berekende spectra, corresponderend met deze drie geëxtrapoleerde curven, zijn getoond in de respectievelijke figuren (c), (e) en (g) (stippellijnen). Als vergelijking zijn ook steeds de oorspronkelijke berekende curven (a) en (b) weergegeven (volle lijnen). Als gevolg van het demonstratief karakter van de hier gebruikte extrapolaties, bevatten de berekende spectra hoogfrequente oscillaties. Deze zijn verwijderd m.b.v. een Fourier filter (zie § 3.4; filterparameters $k_0 = 12$, $\alpha_c = 1$).

Uit bovenstaande simulaties is het duidelijk dat het randgedrag van het relaxatieverloop een invloed kan hebben op de vorm van het spectrum. De figuren (e,f) zijn hiervan een voorbeeld: de gebruikte lineaire extrapolaties met verschillende richtingscoëfficiënten resulteren in een discontinu verloop van de uitgebreide afgeleide meetcurve. Indien echter de extrapolaties voldoende zacht gebeuren is deze invloed minimaal en wordt de globale vorm van het spectrum, binnen het opgemeten energiegebied, niet aangetast.

¹ In de meeste gevallen wordt de functie $A(x)$ links en rechts naar de waarde nul geëxtrapoleerd, zodat het spectrum $S(E)$ in de limietgevallen $E = 0$ en $E = \infty$ ook op nul valt.

We kunnen nog opmerken dat het in de bovenstaande simulatievoorbeelden niet noodzakelijk is om de extrapolaties uit te voeren in het volledige gebied (0,1.453 eV) en (1.868 eV,3.0 eV). Beperken we Ω tot 1.5 eV en voeren we een energieverhuizing door van $E_0 = 0.75$ eV, dan verkrijgen we met eenzelfde aantal datapunten N de dubbele energieresolutie.

Opmerking

Er is natuurlijk nog een verschil tussen het uitvoeren van een spectrumberekening vertrekkende van bovenstaande gesimuleerde meetcurven en een spectrumberekening vertrekkend van experimenteel opgemeten datapunten. Deze laatste zijn immers een superpositie van de echte relaxatie, veroorzaakt door het activeren van atomaire processen en een hoeveelheid ruis (experimentele meetfouten) t.g.v. de beperktheid van de experimentele meettechniek. Daar het hier voorgestelde spectrumberekeningsmodel een exact model is, zal er bij de spectrumberekening geen onderscheid kunnen gemaakt worden tussen de echte relaxatiegegevens en de experimentele ruis. M.a.w. indien er ruis op de meetdata aanwezig is, dan zal het berekende spectrum (dat een soort compressie is van de tijdsafgeleide van de meetgegevens) eveneens een sterk variërend karakter hebben. In § 3.4 zullen we laten zien hoe beide typen informatie van elkaar gescheiden kunnen worden. Het uittesten van het voorgestelde oplossingsmodel op reële meetdata zal uitvoerig gebeuren in § 3.4, § 4 en § 5.

3.3.2 Uitgloeibehandelingen met een lineaire opwarmsnelheid

Vertrekken we opnieuw van de basisvergelijking (2.25), die het verband beschrijft tussen de eigenschapsverandering ΔP en het spectrum van activatie-energieën $S(E)$

$$\Delta P(T, \beta) = P(T = T_0, \beta) - P(T, \beta) = \int_{E=0}^{\infty} S(E) \theta(E, T, \beta) dE \quad (3.29)$$

met

$$S(E) = C(E) \frac{dq(E, T = T_0)}{dE}. \quad (3.30)$$

Hierbij is $dq(E, T = T_0)/dE$ de defectdensiteit per volume- en per energie-eenheid bij het begin van de warmtebehandeling, d.i. bij een temperatuur T_0 . De gloeifunctie $\theta(E, T, \beta)$ is in dit geval van de vorm (2.28)

$$\begin{aligned} \theta(E, T, \beta) &= 1 - \exp\left(-\frac{v_0}{\beta} T E_2(E/kT)\right) \\ &\approx 1 - \exp\left(-\frac{v_0}{\beta} T \frac{e^{-E/kT}}{\frac{E}{kT} + 2}\right) \end{aligned} \quad (3.31)$$

waarbij β de opwarmsnelheid is (uitgedrukt in $K s^{-1}$). We hebben hier opnieuw aangenomen dat de relaxatie te beschrijven is met een eerste orde kinetiek. In § 3.5 zullen we de gevolgen voor de oplossingstechniek bespreken indien de reactieorde $n \neq 1$. Analoot aan de oplossingsmethode voor de isotherme relaxatiedata zullen we ook nu proberen om de relatie tussen de meetcurve ΔP , het spectrum S en de gloeifunctie θ om te schrijven naar een convolutierelatie. Hiervoor voeren we de functie $\psi(x)$ in, gedefinieerd als

$$\psi(x) = 1 - \exp(-e^x). \quad (3.32)$$

Deze functie is qua vorm gelijkend op een stapfunctie rond $x = 0$, ze verandert van nul naar één rond de oorsprong. M.b.v. de definities (3.32) en (3.31) kan vergelijking (3.29) omgeschreven worden tot

$$\Delta P(T, \beta) = \int_{E=0}^{\infty} S(E) \psi\left(\ln \frac{v_0 T}{\beta} - \frac{E}{kT} - \ln\left(\frac{E}{kT} + 2\right)\right) dE. \quad (3.33)$$

In tegenstelling tot het isotherme geval, kan nu het argument van de functie ψ niet geschreven worden als een verschil van een functie van E en een functie van T . Er komen met name altijd termen voor die zowel functie zijn van E als van T . Om toch

gebruik te kunnen maken van de eigenschappen van het convolutieprodukt, zullen we de functie ψ in vergelijking (3.33) vervangen door een beter bruikbare functie vermeerderd met een correctie-functie

$$\Delta P(T, \beta) = \int_{E=0}^{\infty} S(E) \psi\left(\frac{E_I(T) - E}{E^*}\right) dE + \int_{E=0}^{\infty} S(E) f_{\text{corr}}(E, T) dE. \quad (3.34)$$

Hierbij is f_{corr} de correctie-functie die ingevoerd werd om het herschrijven van vergelijking (3.33) in (3.34) mogelijk te maken. We zullen trachten om de bijdrage van de correctie-integraal, d.i. de tweede term in betrekking (3.34), zo klein mogelijk te maken. Hiervoor zullen we de argumenten van beide functies ψ in (3.33) en (3.34) zo gelijk mogelijk maken. Om dit te bereiken zal de functie $E_I(T)$ zodanig gekozen worden dat de buigpunten van beide functies ψ samenvallen (de index I in $E_I(T)$ is afkomstig van 'point of inflection'). Verder zal ook de helling in de omgeving van het buigpunt van beide, op een stapfunctie gelijkende, functies identiek gemaakt worden. Dit gebeurt door een geschikte keuze van de parameter E^* . Om het herschrijven van de integraalvergelijking (3.29) in een convolutieprodukt niet nodeloos te bemoeilijken, zullen we de afleiding van een uitdrukking voor de functie $E_I(T)$ en de parameter E^* even uitstellen. Voorlopig zullen we hen beschouwen als eenvoudige mathematische grootheden die de overgang van (3.33) naar (3.34) mogelijk maken.

Afleiden van betrekking (3.34) naar de temperatuur T en vermenigvuldigen van beide leden met $(dE_I/dT)^{-1}$ geeft

$$G(\tau) = \int_{\varepsilon=0}^{\infty} X(\varepsilon) D(\tau - \varepsilon) d\varepsilon + \int_{\varepsilon=0}^{\infty} X(\varepsilon) K(\tau, \varepsilon) d\varepsilon \quad (3.35)$$

waarbij

$$\tau = \frac{E_I(T)}{E^*} \quad ; \quad \varepsilon = \frac{E}{E^*} \quad (3.36a, b)$$

$$G(\tau) = - \frac{1}{\frac{dE_I(T)}{dT}} \frac{dP}{dT} \quad (3.37)$$

$$X(\varepsilon) = S(E) \quad (3.38)$$

$$D(x) = \frac{d\psi}{dx} = e^x \exp(-e^x) \quad (3.39)$$

$$K(\tau, \varepsilon) = \frac{E^*}{\frac{dE_I(T)}{dT}} \frac{\partial f_{\text{corr}}(E, T)}{\partial T}. \quad (3.40)$$

We kunnen nu vergelijking (3.35) verder nog omschrijven tot

$$G(\tau) = \int_{\varepsilon=0}^{\infty} X(\varepsilon) D(\tau - \varepsilon) d\varepsilon + H(\tau) \quad (3.41)$$

waarbij $H(\tau)$ gedefinieerd is als de tweede term in vergelijking (3.35)

$$H(\tau) = \int_{\varepsilon=0}^{\infty} X(\varepsilon) K(\tau, \varepsilon) d\varepsilon. \quad (3.42)$$

Indien we even de integraal $H(\tau)$ verwaarlozen, dan hebben we het oorspronkelijke verband (3.29), dat er bestaat tussen de meetcurve, het spectrum en de gloeifunctie, opnieuw omgeschreven naar een convolutierelatie. Deze nieuwe relatie stelt dat de afgeleide van de meetcurve evenredig is met het convolutieproduct van het spectrum en een smal gepiekte uitsmeerfunctie. Dit is volkomen analoog aan het isotherm geval beschreven in § 3.3.1. De verwaarlozing van de integraal $H(\tau)$ is niet voor de hand liggend, $H(\tau)$ bevat immers de onbekende functie f_{corr} . We zullen echter aantonen dat $H(\tau)$ op een iteratieve manier bepaald kan worden en dat, bij een geschikte keuze van $E_1(T)$ en E^* , de bijdrage van deze correctie-integraal tot $G(\tau)$ minimaal is.

De functie $G(\tau)$, welke evenredig is met de afgeleide van de eigenschapsverandering naar de temperatuur, kan enkel opgemeten worden met een eindige meetsnelheid. Bovenstaand convolutieprobleem zal dus opgelost moeten worden m.b.v. de Discrete Fourier Transformaties (DFT) i.p.v. met de continue Fourier transformaties. De discrete formulering van de convolutierelatie (3.42) gebeurt op dezelfde wijze als dit gebeurd is in het isotherme geval.

Definiëren we de functies g , x , d en h als de periodieke uitbreidingen van de functies G , X , D en H . De periode van al deze uitgebreide functies is Ω . Om geen interferentie te krijgen tussen twee opeenvolgende perioden, is de functie g links en rechts geëxtrapoleerd over een gebied groter dan W , de breedte van de functie D (zie § 3.3.1). Discretisatie van vergelijking (3.41) leidt dan tot

$$g_j = \frac{\Omega}{N} \sum_{k=0}^{N-1} x_k d_{j-k} + h_j \quad (3.43)$$

waarbij

$$g_j = g(\tau_j) \quad \text{met} \quad \tau_j = j \frac{\Omega}{N} \quad (j = 0, 1, \dots, N-1) \quad (3.44)$$

$$x_k = x(\varepsilon_k) \quad \text{met} \quad \varepsilon_k = k \frac{\Omega}{N} \quad (k = 0, 1, \dots, N-1). \quad (3.45)$$

Invoering van de Fouriersommen voor g , x , d en h , i.h.b.

$$g_j = \frac{1}{N} \sum_{k=0}^{N-1} \hat{g}_k \exp(2\pi i j k / N) \quad (3.46)$$

waarbij de invers getransformeerde getallen $\hat{g}_k$ gedefinieerd zijn als

$$\hat{g}_k = \sum_{j=0}^{N-1} g_j \exp(-2\pi i j k / N) \quad (3.47)$$

leidt tenslotte tot de uitdrukking

$$\hat{g}_k = \frac{\Omega}{N} \hat{x}_k \hat{d}_k + \hat{h}_k. \quad (3.48)$$

De Fourier getransformeerde componenten $\hat{x}_k$ van het onbekende spectrum worden dus gegeven door

$$\hat{x}_k = \frac{N \hat{g}_k - \hat{h}_k}{\Omega \hat{d}_k}. \quad (3.49)$$

In eerste benadering zullen we veronderstellen dat de Fourier componenten van de correctie-integraal $H(\tau)$ (zie betrekking (3.42)) verwaarloosd kunnen worden. Dit is een realistische benadering indien de functie $E_1(T)$ en de parameter E^* op een verantwoorde wijze worden gekozen. Het nulde orde spectrum $X_0(\epsilon)$ wordt dan gevonden als de inverse Fourier getransformeerde van het quotiënt van de Fourier getransformeerde van de afgeleide meetcurve G en de Fourier getransformeerde van de afgeleide gloeifunctie D . Gebruikmakend van het nu bekende nulde orde spectrum $X_0(\epsilon)$ kan, m.b.v. vergelijking (3.42), een eerste schatting worden gemaakt van de Fourier componenten van de correctie-integraal $H(\tau)$. Gebruikmakend van deze h_k getallen en vergelijking (3.49) kan dan het eerste orde spectrum $X_1(\epsilon)$ bepaald worden. Dit iteratieproces zal verder gaan totdat het i^{de} orde spectrum $X_i(\epsilon)$ gelijk wordt aan het echte spectrum $X(\epsilon)$. Eens deze convergentie bereikt is, zal er geen verschil meer zijn tussen de spectra berekend in twee opeenvolgende iteraties. De meetcurve, voorspeld a.d.h.v. zulk een spectrum, zal dan ook volledig samenvallen met het experimenteel opgemeten relaxatieverloop.

Merk op dat, als gevolg van het periodiek karakter van de DFT, al de periodiek uitgebreide functies g , x , d en h continu moeten zijn. I.h.b. moet de correctie-functie h continue zijn over de eindpunten. Indien deze voorwaarde niet vervuld is, zullen er oscillaties in de buurt van de eindpunten ontstaan en zal er geen convergentie naar $X(\epsilon)$ optreden.

De bepaling van de functie $E_1(T)$ en de parameter E^*

Het is duidelijk dat de snelheid van het algoritme in grote mate bepaald wordt door de keuze van de functie $E_1(T)$ en de parameter E^* . Deze keuze is echter niet uniek; een andere keuze voor $E_1(T)$ en E^* impliceert gewoon een andere functie f_{corr} . We zullen hier een keuze voorstellen die ervoor zal zorgen dat het nulde orde spectrum $X_0(\epsilon)$ in veel gevallen reeds een zeer goede benadering is van het echte spectrum $X(\epsilon)$.

Het argument van de functie ψ in betrekking (3.33) is een traag variërende functie van E/kT . Voor relevante E/kT -waarden ($20 < E/kT < 50$) mag men daarom, volgens Primak (PRI55), de uitdrukking $E/kT + \ln(2 + E/kT)$ vervangen door een lineaire functie van E/kT

$$\frac{E}{kT} + \ln\left(2 + \frac{E}{kT}\right) \approx a + b \frac{E}{kT} \quad (3.50)$$

waarbij a en b constanten zijn ($a = 2.49663$, $b = 1.03197$). Om er voor te zorgen dat beide, op een stapfunctie gelijkende, functies ψ in vergelijking (3.33) en (3.34) eenzelfde buigpunt hebben, zullen we ervoor zorgen dat het argument van beide functies nul wordt voor dezelfde E -waarden (het buigpunt van $\psi(x)$ ligt bij $x = 0$). Gebruikmakend van benadering (3.50) vinden we dan als mogelijke keuze voor $E_1(T)$

$$E_1(T) = \frac{kT}{b} \left[\ln \frac{v_0 T}{\beta} - a \right]. \quad (3.51)$$

Merk op dat deze buigpuntsenergie $E_1(T)$ - net zoals in het isotherme geval - identiek is aan de functie $E(T)$ afgeleid door Primak (zie (2.31)).

Beide argumenten $(E_1(T) - E)/E^*$ en $\ln(v_0 T/\beta) - E/kT - \ln(E/kT + 2)$ moeten nu ook nog een gelijkaardig verloop hebben in de buurt van $E = E_1(T)$. We zullen daarom de afgeleide als functie van E van beide argumenten gelijkstellen

$$\frac{dE}{E^*} = -\frac{dE}{kT} - \frac{dE/kT}{\frac{E}{kT} + 2} \quad (3.52)$$

of

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1}{kT} + \frac{1}{kT} \frac{1}{\frac{E}{kT} + 2} \approx \frac{1}{kT} \quad (E \gg kT), \quad (3.53)$$

Daar echter de energie E^* een vaste waarde moet hebben zullen we de voorwaarde $E^* = kT$ vervangen door

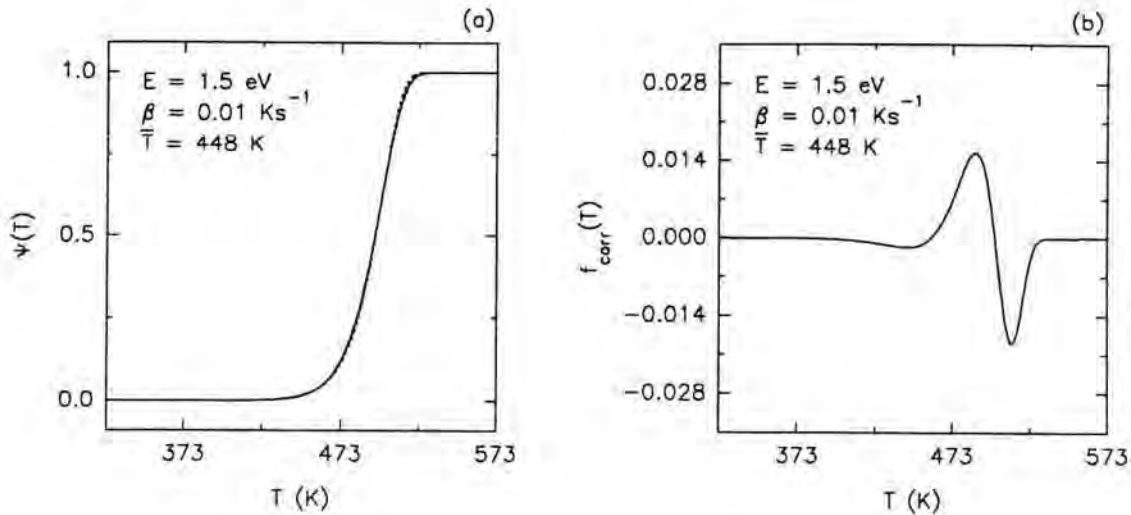
$$E^* = k\bar{T}. \quad (3.54)$$

Hierbij is $\bar{T}$ een representatieve (b.v. gemiddelde) temperatuur voor de warmtebehandeling. Figuur 3.8.a toont, voor een energiewaarde $E = 1.5$ eV en een opwarm-snelheid $\beta = 0.01$ Ks⁻¹, de temperatuurafhankelijkheid van de functies ψ in (3.33) en (3.34). Figuur 3.8.b toont voor eenzelfde E en β -waarde, het verloop van de correctiefunctie f_{corr} . De berekening van $E_1(T)$ en E^* is gebeurd m.b.v. betrekking (3.51) en (3.54), waarbij $\bar{T}$ gekozen werd als het gemiddelde over het temperatuurgebied $\bar{T} = (323K, 573K) = 448$ K.

Keren we nu terug naar vergelijking (3.49). Deze laat zien hoe men, vertrekkende van de equidistante waarden $g(\tau_j)$, het spectrum $x(\epsilon)$ kan bepalen. Daar de datapunten echter op een temperatuurschaal worden op opgemeten, betekent dit er een interpolatie moet gebeuren naar de corresponderende τ_j waarden. Het verband tussen

de veralgemeende energieën τ_i en de temperaturen T wordt gegeven door de relatie (3.36a). Daar de functie $E_i(T)$, zoals beschreven door (3.51), echter niet eenvoudig oplosbaar is naar T , zullen we een alternatieve keuze invoeren voor $E_i(T)$

$$E_i(T) = \alpha_1 T + \alpha_2 T^2. \quad (3.55)$$



Figuur 3.8 : a. Volle lijn: het temperatuurverloop van de op een stapfunctie gelijkende functie ψ in vgl. (3.33). Stippellijn: het temperatuurverloop van de functie ψ in vgl. (3.34).
b. Het temperatuurverloop van de correctiefunctie f_{corr} gedefinieerd door (3.34), ($E = 1.5 \text{ eV}$, $\beta = 0.01 \text{ Ks}^{-1}$, $323 \text{ K} \leq T \leq 573 \text{ K}$).

Deze formule kan dus worden gebruikt indien men een temperatuur T wil bepalen uit een berekende τ -waarde. De parameters α_1 en α_2 worden zodanig gekozen dat beide uitdrukkingen in (3.51) en (3.55) vrijwel dezelfde functie van T voorstellen. De uitdrukkingen voor α_1 en α_2 worden gevonden na een Taylor reeks expansie van het rechterlid van betrekking (3.51)

$$\begin{aligned} E_i(T) &= \frac{kT}{b} \left[\ln \frac{v_0 T}{\beta} - a \right] = \frac{kT}{b} \left[\ln \frac{v_0 (\bar{T} + \Delta T)}{\beta} - a \right] \\ &= \frac{kT}{b} \left[\ln \frac{v_0 \bar{T} (1 + \frac{\Delta T}{\bar{T}})}{\beta} - a \right] = \frac{kT}{b} \left[\ln \frac{v_0 \bar{T}}{\beta} + \ln \left(1 + \frac{\Delta T}{\bar{T}} \right) - a \right] \\ &= \frac{kT}{b} \left[\ln \frac{v_0 \bar{T}}{\beta} + \frac{\Delta T}{\bar{T}} - a \right] = \frac{kT}{b} \left[\ln \frac{v_0 \bar{T}}{\beta} + \left(\frac{T}{\bar{T}} - 1 \right) - a \right] \\ &= \frac{kT}{b} \left[\ln \frac{v_0 \bar{T}}{\beta} - a - 1 \right] + \frac{kT^2}{b\bar{T}}. \end{aligned} \quad (3.56)$$

Waaruit volgt

$$\alpha_1 = \frac{k}{b} \left[\ln \frac{v_0 \bar{T}}{\beta} - a - 1 \right] \quad (3.57)$$

$$\alpha_2 = \frac{k}{bT}. \quad (3.58)$$

Dat de kwadratische vergelijking (3.55), met de coëfficiënten α_1 en α_2 gedefinieerd door (3.57) en (3.58), inderdaad een goed alternatief is voor de uitdrukking (3.51) wordt aangetoond in figuur 3.9. In deze figuur is, voor een realistisch temperatuurgebied $323 \text{ K} \leq T \leq 573 \text{ K}$, het verloop van beide energieën (3.51) en (3.55) weergegeven. Beide curven zijn visueel vrijwel niet van elkaar te onderscheiden.

De temperatuur T_j corresponderend met een berekende veralgemeende energie-waarde τ_j wordt dan, volgens vergelijking (3.36a), bekomen door het oplossen van de volgende kwadratische vergelijking

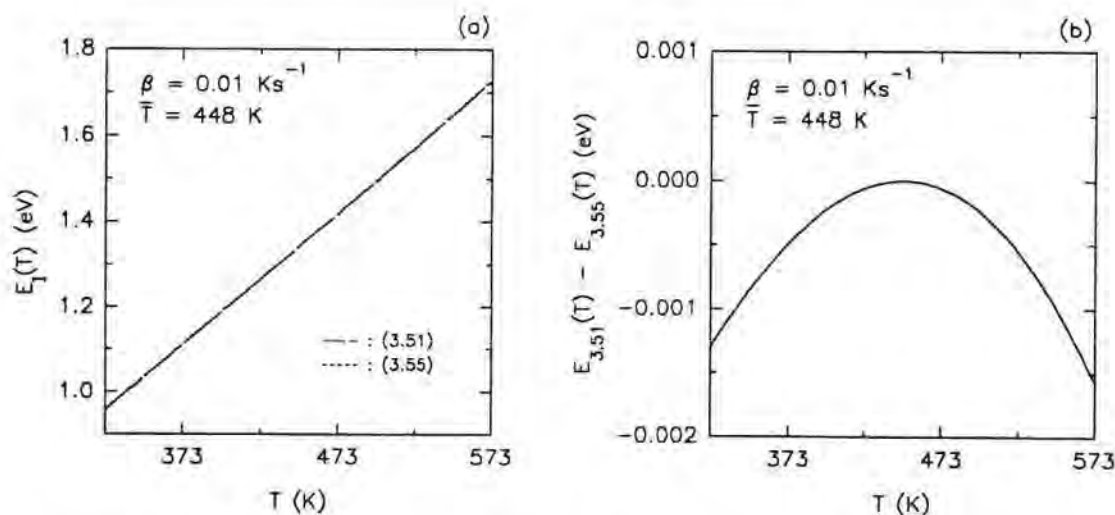
$$E_i(T_j) = \alpha_1 T_j + \alpha_2 T_j^2 = \tau_j E^* \quad (3.59)$$

of, na oplossen naar de temperatuur T_j

$$T_j = -\frac{\alpha_1}{2\alpha_2} + \sqrt{\left[\frac{\alpha_1}{2\alpha_2}\right]^2 + \frac{E^* \tau_j}{\alpha_2}}. \quad (3.60)$$

Beide keuzen (3.51) en (3.55) voor de functie $E_i(T)$ zullen natuurlijk uiteindelijk leiden tot eenzelfde berekend spectrum. De tussenresultaten kunnen echter wel lichtelijk verschillend zijn.

We kunnen dus besluiten dat we de basisvergelijking (3.29), die de thermische relaxatie beschrijft, op een succesvolle manier hebben herschreven naar een nieuwe relatie waaruit het spectrum van activatie-energieën op een eenvoudige wijze te bepalen is. Net zoals bij de isotherme relaxatie zullen we nu de techniek volledig uittesten m.b.v. gesimuleerde meetpunten.



Figuur 3.9: a. Het temperatuurgedrag van beide functies $E_i(T)$ (zie vgl. (3.51) en (3.55)). Beide curven vallen vrijwel samen.
b. Het verschil tussen beide energiefuncties $E_i(T)$ gedefinieerd door (3.51) en (3.55).

Afleiding van de exacte vorm van de functie $K(\tau, \varepsilon)$

De correctiefunctie f_{corr} wordt bepaald door de overgang van betrekking (3.33) naar (3.34)

$$f_{\text{corr}}(E, T) = \psi \left(\ln \frac{v_0 T}{\beta} - \frac{E}{kT} - \ln \left(\frac{E}{kT} + 2 \right) \right) - \psi \left(\frac{E_I(T) - E}{E^*} \right). \quad (3.61)$$

De exacte vorm van $K(\tau, \varepsilon)$ wordt dan, volgens (3.40), gevonden door f_{corr} af te leiden naar de temperatuur

$$\begin{aligned} K(\tau, \varepsilon) &= \frac{E^*}{\frac{dE_I(T)}{dT}} \frac{\partial f_{\text{corr}}(E, T)}{\partial T} \\ &= \frac{E^*}{\frac{dE_I(T)}{dT}} \left[\left[\frac{1}{T} + \frac{E}{kT^2} + \frac{\frac{E}{kT^2}}{\frac{E}{kT} + 2} \right] D \left(\ln \frac{v_0 T}{\beta} - \frac{E}{kT} - \ln \left(\frac{E}{kT} + 2 \right) \right) - \frac{\frac{dE_I(T)}{dT}}{E^*} D \left(\frac{E_I(T) - E}{E^*} \right) \right] \\ &= \frac{E^*}{\frac{dE_I(T)}{dT}} \frac{1}{T} \left[1 + \frac{E}{kT} + \frac{E}{E + 2kT} \right] D \left(\ln \frac{v_0 T}{\beta} - \frac{E}{kT} - \ln \left(\frac{E}{kT} + 2 \right) \right) - D \left(\frac{E_I(T) - E}{E^*} \right). \quad (3.62) \end{aligned}$$

Bij deze afleiding is gebruikt gemaakt van de definitie van de veralgemeende afgeleide gloeifunctie D (zie (3.39)). De variabelen E en T , in bovenstaande betrekking (3.62), zijn via (3.36b) en (3.60) volledig bepaald door de waarden van respectievelijk ε en τ .

3.3.2.1 Uittesten van de oplossingsmethode (lineaire opwarming)

Net zoals bij de isotherme relaxatie zullen we opnieuw nagaan of de voorgestelde oplossingstechniek het één-activatiemodel omvat. Daarna zullen we het formalisme toepassen op gesimuleerde relaxatiegegevens afkomstig van een spectrum van processen. De behandeling van relaxatiegegevens waarop een hoeveelheid ruis is gesuperponeerd zullen we uitstellen totdat we het Fourier filter hebben geïntroduceerd in § 3.4.

a Processen gedreven door één activatie-energie

Vertrekken we terug van vergelijking (2.16), die de verandering van een fysische variabele p beschrijft t.g.v. een lineair opwarmingsexperiment met helling β

$$\Delta p(T, \beta) = p(T_0) - p(T, \beta) = Cq(T_0) \left[1 - \exp\left(-\frac{v_0 T}{\beta} \frac{e^{-E/kT}}{2 + E/kT}\right) \right]. \quad (3.63)$$

De veralgemeende afgeleide meetcurve wordt dan gegeven door

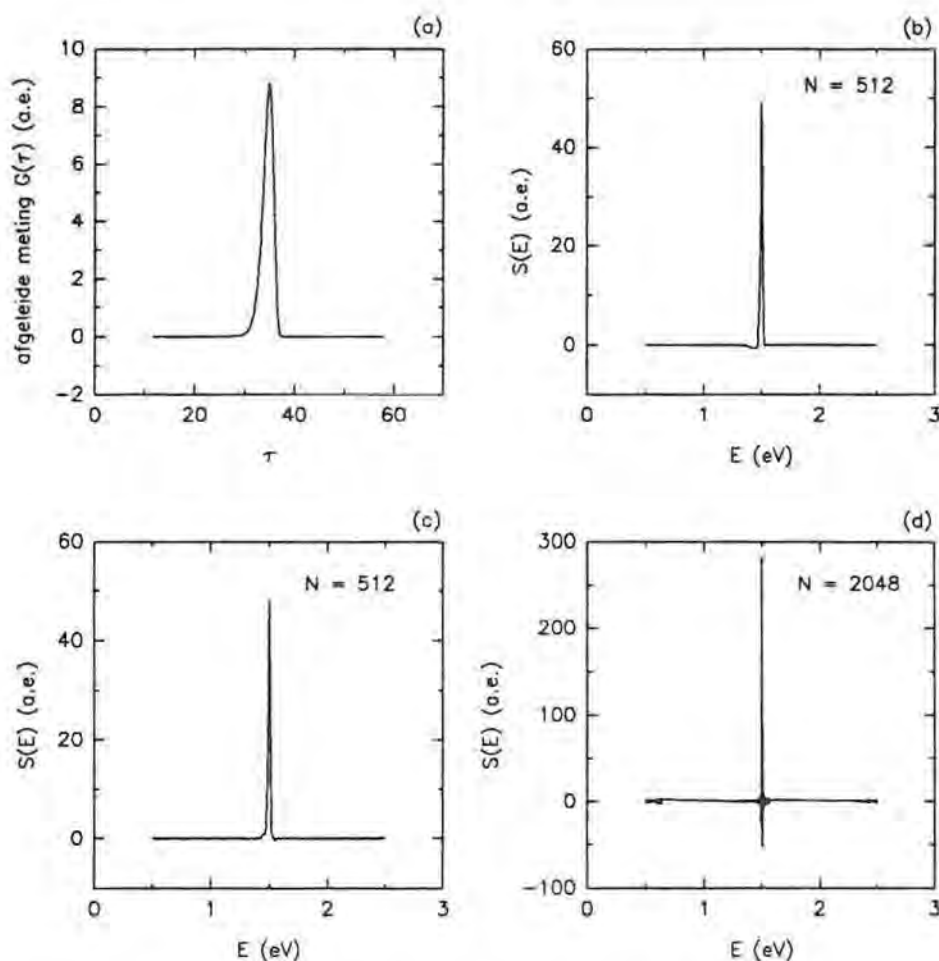
$$\begin{aligned} G(\tau) &= -\frac{1}{\frac{dE_l(T)}{dT}} \frac{dp}{dT} \\ &= \frac{Cq(T_0)v_0}{(\alpha_1 + 2\alpha_2 T)\beta} \left[1 + \frac{E}{kT} + \frac{E}{2kT + E} \right] \frac{e^{-E/kT}}{2 + E/kT} \exp\left(-\frac{v_0 T}{\beta} \frac{e^{-E/kT}}{2 + E/kT}\right) \end{aligned} \quad (3.64)$$

waarbij we de uitdrukking $E_l(T) = \alpha_1 T + \alpha_2 T^2$ voor de buigpuntenergie hebben gebruikt. De variabelen E en T zijn hier opnieuw bepaald door de waarden van de veralgemeende grootheden ε en τ

$$E = E^* \varepsilon \quad (3.65a)$$

$$T = -\frac{\alpha_1}{2\alpha_2} + \sqrt{\left[\frac{\alpha_1}{2\alpha_2}\right]^2 + \frac{E^* \tau}{\alpha_2}}. \quad (3.65b)$$

Figuur 3.10,a toont een, m.b.v. betrekking (3.64) berekende, $G(\tau)$ -curve. Hierbij werd $v_0 = 10^{12}$ Hz, $E = 1.5$ eV, $Cq(T_0) = -1$ en $\beta = 0.01 \text{ Ks}^{-1}$ gekozen. Het totale veralgemeende energie-interval Ω correspondeert met een energiegebied (0.5 eV, 2.5 eV). Voor een representatieve keuze van $\bar{T} = 497$ K, betekent dit dat $\Omega = 2 \text{ eV}/k\bar{T} = 46.7$. Het nulde orde spectrum, dat gevonden wordt als de inverse Fourier getransformeerde van het quotiënt van de getransformeerde g en d -curve, is getoond in (b) ($N = 512$). Het eerste orde iteratie spectrum is getoond in de figuren (c) en (d) voor respectievelijk $N = 512$ en $N = 2048$.



Figuur 3.10 : a. Afgeleide van het relaxatieverloop t.g.v. een één-activatieproces (zie vgl. (3.64) met $\nu_0 = 10^{12}$ Hz, $E = 1.5$ eV en $\beta = 0.01$ Ks⁻¹).
 b. Berekend nulde orde spectrum als functie van de energie ($N = 512$).
 c. Berekend spectrum als functie van de energie voor $N = 512$ (1^o orde iteratie).
 d. Berekend spectrum als functie van de energie voor $N = 2048$ (1^o orde iteratie).

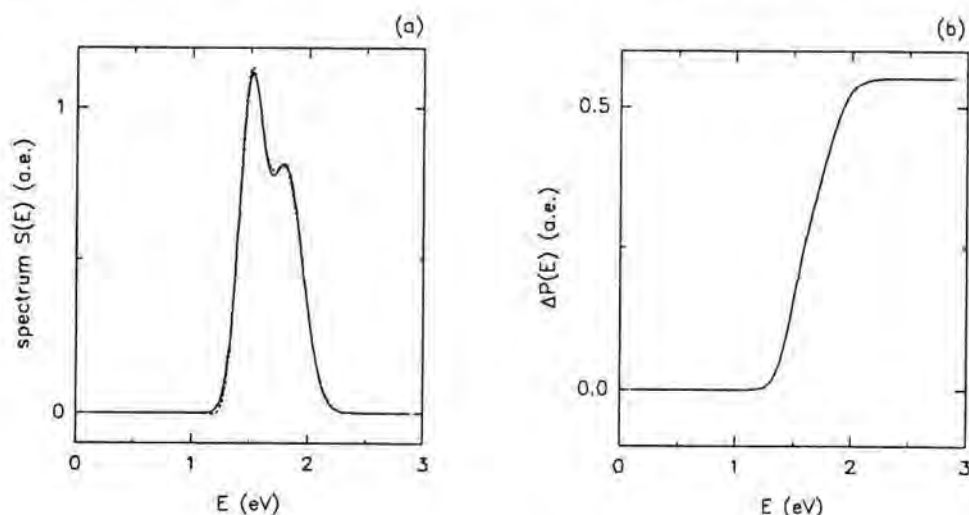
Net zoals in het isotherme geval kunnen we besluiten dat - indien het aantal meetpunten N maar voldoende groot is - de beschrijving van een oneindig smal spectrum omvat is in de voorgestelde oplossingstechniek. Het berekende nulde orde spectrum is weliswaar maar een benadering van het theoretische vertrekspectrum, maar deze benadering is beduidend beter dan deze gegeven door bijvoorbeeld de methode van de afgeleide.

b Processen gedreven door een spectrum van activatie-energieën

Om de consistentie en de convergentiesnelheid van het voorgestelde formalisme volledig uit te testen zullen we opnieuw gebruikmaken van gesimuleerde meetgegevens. De waarden van de verschillende parameters in de simulaties zullen op een realistische wijze - d.i. in overeenstemming met een reëel experiment - gekozen worden.

Vertrekken we van vergelijking (3.33) waarbij $S(E)$ een som van twee overlappende Gaussianen is. De eerste Gaussian is gecentreerd rond een energie $E = 1.5$ eV, met halve breedte op halve hoogte $\sigma = 0.1$ eV en een amplitude 1.0. De andere Gaussian is gecentreerd rond $E = 1.8$ eV met $\sigma = 0.15$ eV en amplitude 0.8. Dit spectrum $S(E)$ is getoond in figuur 3.11.a (volle lijn). Numerieke integratie van betrekking (3.33) met bovenstaand spectrum $S(E)$ resulteert in de gesimuleerde meetdata $\Delta P(T, \beta)$ getoond in figuur 3.11.b. Merk op dat deze curve opnieuw exact berekend is, d.i. zonder toevoeging van enige ruis. De behandeling van relaxatiegegevens waarop een zekere hoeveelheid ruis is gesuperponeerd wordt behandeld in § 3.4.

De berekening, van de in figuur 3.11.b getoonde curve, is gebeurd voor energiewaarden tussen 0 en 3 eV met het aantal meetpunten $N = 2^{11} = 2048$. De opwarm-snelheid en de frequentiefactor werden gekozen als $\beta = 0.1$ Ks⁻¹ en $\nu_0 = 10^{12}$ Hz. Gebruikmakend van vergelijking (3.37) kan uit de waarden van $\Delta P(T, \beta)$ de afgeleide functie $G(\tau)$ berekend worden. De eerste orde benadering $S_0(E)$ is dan volgens vergelijking (3.49) evenredig met de inverse Fourier getransformeerde van het quotiënt van de getransformeerde g en d -functie. Deze berekende functie $S_0(E)$ is getoond in figuur 3.11.a (stippellijn). Uit deze figuur is het duidelijk dat het nulde orde spectrum reeds een zeer goede benadering vormt voor het vertrekspectrum $S(E)$ (volle lijn). De berekende hogere orde spectra vallen visueel volledig samen met het start spectrum.



Figuur 3.11 : a. De volle lijn stelt het theoretisch vertrekspectrum $S(E)$ voor. Dit spectrum is de som van twee Gaussianen (zie tekst). De stippellijn stelt het berekende nulde orde spectrum $S_0(E)$ voor. Dit spectrum is berekend a.d.h.v. de punten getoond in (b).
b. Berekende ΔP meetcurve (zie vgl. (3.33)). Als vertrekspectrum $S(E)$ voor de simulatie werd de som van twee overlappende Gaussianen genomen (zie tekst.(a)).

Tabel 3.1 geeft een idee over de evolutie van de convergentiesnelheid bij opeenvolgende iteraties. Als maat werd hier de genormeerde gemiddelde kwadratische afwijking van het berekende spectrum S_i^{col} t.o.v. het theoretische vertrekspectrum S^{th} genomen (volle lijn in figuur 3.11.a).

Iteratienummer	0	1	2	3	4
$\frac{\sqrt{\frac{1}{N} \sum_i (S_i^{cal} - S_i^{th})^2}}{\sqrt{\frac{1}{N} \sum_i S_i^{th2}}}$	0.00224	0.00228	0.00042	0.00022	0.00021

tabel 3.1: Maat voor de convergentiesnelheid van het berekende spectrum S^{cal} naar het theoretische vertrekspectrum S^{th} . De berekeningen zijn uitgevoerd voor de gegevens getoond in figuur 3.11 (geen toevoeging van ruis).

Tabel 3.1 toont duidelijk aan dat reeds enkele iteraties volstaan om het originele spectrum vrijwel exact terug te vinden. Dat de kwadratische afwijking alsmaar trager naar nul convergeert is een gevolg van de asymmetrie aan de randen van het vertrekspectrum (de Gaussianen vallen aan de randen niet op nul). Het DFT-algoritme zal hierdoor kleine oscillaties aan de randen introduceren.

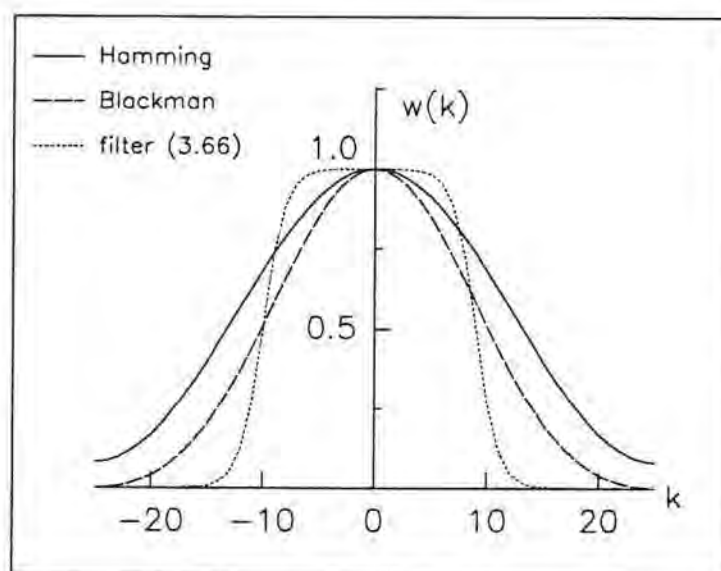
3.4 Het berekenen van het spectrum $S(E)$ in het geval dat de meetdata statistische fouten bevatten. De invoering van het Fourier filter

Tot nu toe hebben we beide formalismen (isotherm + lineaire opwarming) enkel toegepast op meetpunten die vrij zijn van experimentele meetfouten. De reden hiervoor is dat de voorgestelde oplossingsmethoden exact zijn (op het vervangen van een integraal door een som na). De relatie tussen het berekende spectrum en de gemeten driftdata is dus eenduidig. Ieder experimenteel opgemeten meetpunt wordt beschouwd als afkomstig zijnde van een bepaald geactiveerd proces. Daar meetruis een gevolg is van de beperkte kwaliteit van de meet- en regelapparatuur en dus niets te maken heeft met eventuele atomaire of moleculaire herschikkingen in het bestudeerde preparaat, is het duidelijk dat meetgegevens waarop meetfouten zijn gesuperponeerd niet zonder meer behandeld kunnen worden met bovenstaande oplossingsmethoden. Men kan dit ook anders inzien. De afgeleide van het relaxatieverloop is een uitgesmeerde versie van het activatie-energiespectrum. Indien er dus meetfouten op de meetdata aanwezig zijn zal de afgeleide van het relaxatieverloop - en dus ook het activatie-energiespectrum - een sterk oscillerend gedrag vertonen. Dit laatste is fysisch niet realistisch.

Om het toepassen van beide oplossingsmethoden op experimenteel opgemeten relaxatiecurven toch mogelijk te maken, zullen we een techniek introduceren die ons zal toelaten om de meetruis te scheiden van de echte, door atomaire processen veroorzaakte, eigenschapsdrift. Deze techniek zullen we **Fourier filteren** noemen.

De basisveronderstelling van het Fourier filteren is dat het frequentiespectrum van de experimentele meetfouten en dit van de relaxatiegegevens elkaar niet overlappen. Dit is een aannemelijk idee daar de tijd tussen twee opeenvolgende meetpunten in de in-situ techniek ongeveer 5 à 10 seconden bedraagt. In de meeste gevallen zal een Fourier transformatie van de meetdata dus resulteren in een gedeelte laagfrequente informatie (afkomstig van de echte relaxatie) en een gedeelte hoogfrequente informatie (afkomstig van de ruis op de meetpunten). Wenst men beide soorten informatie van elkaar te scheiden, dan volstaat het om de coëfficiënten van de hoge frequentie-componenten op nul te zetten. Praktisch kan dit gebeuren door de Fourier getransformeerde van de meetdata te vermenigvuldigen met een functie die de waarde 1 heeft voor lage frequenties en die nul is bij de hoge frequenties. Deze functie zullen we verder aanduiden met de term **vensterfunctie**. Het gebruik van deze functie is echter niet te verwarren met de toepassing van vensterfuncties in de reële ruimte (HAR78). In dit laatste geval betreft het gewichtsfuncties die toegepast worden op de meetdata met als doel de spectrale interferentie te vermijden. De gewogen meetpunten worden dan aan beide zijden zachtjes naar nul gebracht, zodat de periodieke uitbreiding continu is in vele orden van de afgeleide.

Het opdelen van de meetgegevens in experimentele meetfouten en echte relaxatiedata is strikt noodzakelijk. Bovenvermelde Fourier-filteertechniek is niet alleen een elegante manier om dit te doen maar, het is in de eerste plaats een enorm snelle techniek. Een beperkte rekentijd impliceert meteen ook dat de gevolgen van het filteren onmiddellijk herkenbaar zijn, wat het inzicht in de spectrumberekeningstechnieken zeker ten goede komt. De toepassing van de Fourier filteertechniek heeft echter ook nadelen. Een overlapping van het ruisspectrum en het relaxatiespectrum is onvermijdelijk (wegens de eindige meettijd). Als gevolg hiervan zal het vermenigvuldigen van de frequentiecoëfficiënten met een gewichtsfunctie resulteren in een vervorming van de reële relaxatiedata. Deze worden nu immers geconvolveerd met de getransformeerde van de vensterfunctie. De keuze van een geschikt venster is dus zeer belangrijk.



Figuur 3.12: Het verloop van een aantal filterfuncties:

1. Hamming venster: $w(k) = 0.54 + 0.46 \cos(2\pi k/N)$ ($k: -N/2, \dots, N/2$)
2. Blackman venster: $w(k) = 0.42 + 0.50 \cos(2\pi k/N) + 0.08 \cos(4\pi k/N)$ ($k: -N/2, \dots, N/2$)
3. Vensterfunctie gedefinieerd door (3.66) en (3.67) met $k_0 = 10$ en $\alpha_c = 1$.

In tegenstelling tot de klassieke vensters, die men meestal gebruikt in de reële ruimte (Hamming, Hanning, Blackman, Kaiser-Bessel, ... (zie figuur 3.12)), mag het Fourier filter in ons geval geen te zacht dalende functie van de frequentie-index zijn. De lage frequenties moeten immers zoveel mogelijk onaangetast blijven. Stel dat ΔP_k , met $k: 0, \dots, N-1$, een set meetpunten voorstelt bekomen na het opmeten van een fysische grootheid P , dan hebben we als Fourier filter $w(k)$ een functie gekozen van de vorm

$$w(k) = \frac{1}{1 + f(k)} \quad (3.66)$$

met

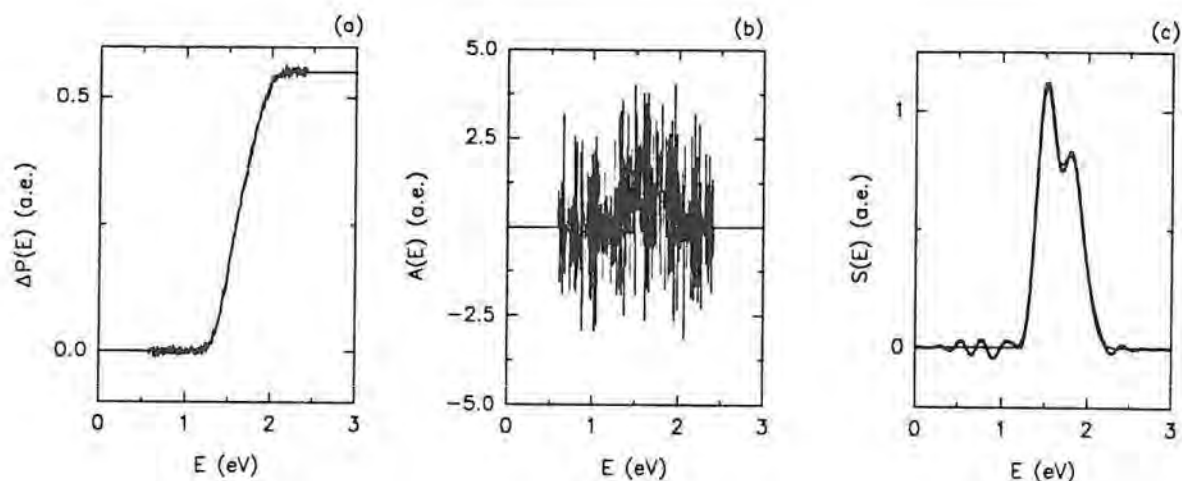
$$\begin{aligned}
 f(k) &= \exp(\alpha_c[k - k_0]) & (0 \leq k \leq N/2) \\
 &= \exp(\alpha_c[N - 1 - k - k_0]) & (N/2 < k \leq N - 1),
 \end{aligned} \tag{3.67}$$

Figuur 3.12 toont het verloop van deze dubbele stapfunctie voor $k_0 = 10$ en $\alpha_c = 1$. Voor kleine indexen k ($|k| < k_0$) is de waarde van de vensterfunctie vrijwel 1 zodat de corresponderende $\hat{a}_k$ -componenten praktisch niet worden aangetast. Voor grote k -waarden wordt de noemer in vergelijking (3.66) zeer groot zodat de bijdrage van de corresponderende $\hat{a}_k$ -getallen weggefilterd wordt. De parameter k_0 komt overeen met de k -waarde waarvoor de functie w de waarde 0.5 heeft ($f(k)$ is dan 1), terwijl α_c^{-1} in benadering correspondeert met het k -interval waar de functie $w(k)$ daalt van 0.5 tot 0.25 ($f(k)$ varieert dan van 1 naar 3). De parameter k_0 is dus een soort afsnij-index en de helling van de afsnijding wordt beschreven door α_c .

De functie $f(k)$, gedefinieerd door betrekking (3.67), is op empirische basis gekozen. De bruikbaarheid van deze functie is nagegaan a.d.h.v. tal van testen, uitgevoerd op gesimuleerde alsook op experimenteel opgemeten data. Deze keuze is echter ook theoretisch te onderbouwen. Indien het AES-model van Gibbs opgelost wordt m.b.v. een minimalisatieprincipe (opnieuw gebruikmakend van Fourier technieken), dan volgt het bestaan van een filterfunctie in de Fourier ruimte automatisch uit de berekeningen. Betrekking (3.67) is een goede benadering van de theoretisch voorspelde filterfunctie (KNU93).

De waarde van k_0 en α_c worden empirisch bepaald door het vergelijken van de gefilterde en ongefilterde meetcurve. Eventueel kan er een χ^2 test worden uitgevoerd om na te gaan of de gefilterde meetpunten de experimenteel opgemeten meetpunten op een aanvaardbare manier benaderen. Voor de meeste praktische gevallen geldt $10 \leq k_0 \leq 20$ en $0.5 \leq \alpha_c \leq 1$.

Figuur 3.13.a toont een gesimuleerd isotherm $\Delta P(E)$ verloop. De datapunten werden berekend m.b.v. vergelijking (3.9) waarbij $T = 573$ K, $\nu_0 = 10^{12}$ Hz, $N = 1024$ en $\Omega = 3$ eV gekozen werden. Als vertrekspectrum werd opnieuw een som van twee overlappende Gaussianen genomen. De eerste Gaussiaan is gecentreerd rond 1.5 eV met $\sigma = 0.1$ eV en amplitude 1, de tweede is gecentreerd rond 1.8 eV met $\sigma = 0.15$ eV en amplitude 0.8. Op deze punten werd Gaussische ruis gesuperponeerd met een effectieve amplitude van 0.5 % van de maximale ΔP waarde. Vertrekkend van deze gegevens is m.b.v. vergelijking (3.25) het spectrum $S(E)$ teruggerekend. Deze curve is in figuur 3.13.b getoond als een volle lijn. In de berekening zijn de getallen $\hat{a}_k$ vermenigvuldigd met een Fourier filter waarbij $k_0 = 12$ en $\alpha_c = 1$ gekozen werd. De dunne lijn in figuur 3.13.b geeft het originele vertrekspectrum weer.



Figuur 3.13 : a. Berekende ΔP -curve als functie van de energie E (zie tekst). De meetdata zijn voorzien van statistisch verdeelde ruis.
 b. De afgeleide meetcurve $A(E)$ corresponderende met de curve $\Delta P(E)$ getoond in (a).
 c. Het corresponderend berekend spectrum (dikke lijn) en het originele vertrek-spectrum $S(E)$ (dunne lijn).

Dat het oorspronkelijk vertrekspectrum niet helemaal wordt teruggevonden is niet verwonderlijk. De gesuperponeerde Gaussische ruis bevat immers alle frequentie-componenten zodat de drift- en ruisspectra elkaar overlappen. Beide typen informatie kunnen dus niet meer van elkaar gescheiden worden. Ondanks de aanzienlijke statistische fouten op de gesimuleerde data kunnen we echter stellen dat de algemene vorm van het spectrum op een zeer bevredigende manier wordt weergevonden.

3.5 Het berekenen van het spectrum $S(E)$ bij hogere orde n

Het model van Primak is opgesteld voor relaxatieprocessen van willekeurige orde n . Daar echter voor $n \neq 1$ zowel de vorm als de positie van de gloeifunctie afhankelijk is van het ongekende spectrum $S(E)$ (zie § 2.1), is het duidelijk dat enkel het geval $n = 1$ echt oplosbaar is. Merk daarbij op dat Gibbs en medewerkers zich onmiddellijk beperkt hebben tot processen waarvoor $n = 1$ (zie (2.38)). Hogere orde processen zijn niet beschrijfbaar met dit model. In deze paragraaf zullen we aantonen dat de oplossingsmethoden, voorgesteld in § 3.3 - en die alleen geldig zijn voor $n = 1$ - zelfs voor andere orde n een vrij goede benadering kunnen geven voor het aanwezige AES.

Vertrekken we daarom terug van de basisvergelijking die het verband beschrijft tussen de eigenschapsverandering ΔP en het spectrum $S(E)$

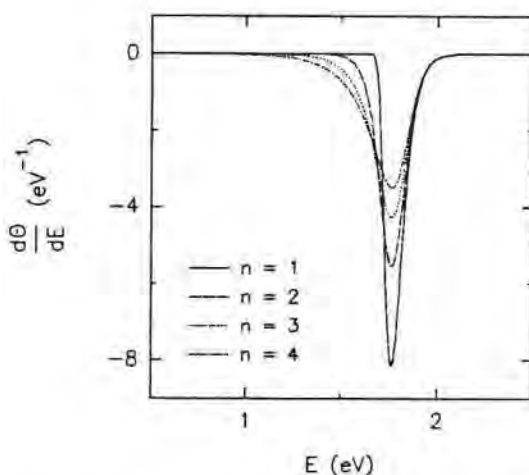
$$\Delta P(T, t) = \int_{E=0}^{\infty} S(E) \theta(E, T, t) dE \quad (3.68)$$

waarbij algemeen geldt dat ¹

$$\theta(E, T, t) = 1 - \exp(-v_0 t e^{-E/kT}) \quad (n = 1) \quad (3.69a)$$

$$\theta(E, T, t) = 1 - [1 - (1 - n) B t e^{-E/kT}]^{1/(1-n)} \quad (n \neq 1) \quad (3.69b)$$

Om de simulaties mogelijk te maken zullen we veronderstellen dat het uitgloeigedrag voornamelijk bepaald wordt door de exponentiële energieafhankelijkheid van de gloeifunctie $\theta(E, T, t)$. We zullen m.a.w. de energieafhankelijkheid van B beschouwen als een verwaarloosbare storing t.o.v. het algemene uitgloeigedrag.

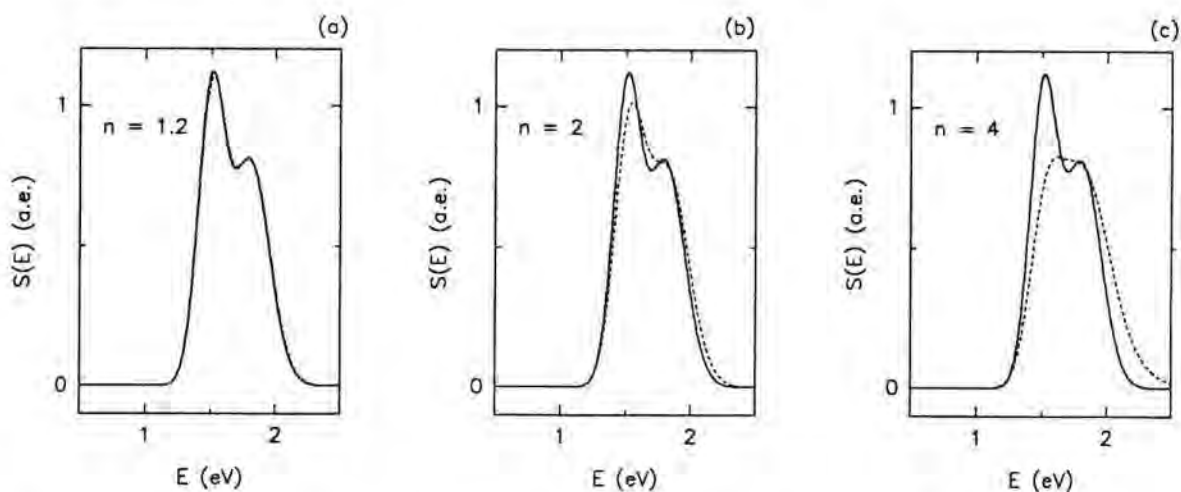


Figuur 3.14: Het verloop van de afgeleide isotherme gloeifunctie $d\theta(E)/dE$ voor verschillende reactieorden n ($T = 523$ K, $t = 10^5$ s, $B = 10^{12}$ Hz).

¹ De afleiding wordt hier enkel expliciet gegeven voor isotherme uitgloeibehandelingen. Voor het geval van een lineair opwarmingsprofiel kan echter een analoge redenering worden gevolgd.

Figuur 3.14 toont het energieverloop van de afgeleide gloeifunctie $d\theta/dE$ voor verschillende orden n . Hierbij werd de grootte B als constante genomen, $B = 10^{12}$ Hz. Uit deze figuur is het duidelijk dat de uitsmering van het spectrum (met als resultaat de afgeleide meetcurve) zal toenemen naarmate de reactieorde n stijgt (de afgeleide curve is de convolutie van het spectrum met de afgeleide gloeifunctie, zie § 3.3).

Om een beter inzicht te krijgen in de mate waarin de reactieorde de relatie tussen het spectrum en de afgeleide meetcurve beïnvloedt, zullen we een aantal simulaties uitvoeren vertrekkend van een gekend spectrum. We nemen hiervoor opnieuw een som van twee overlappende Gaussianen, gecentreerd rond een energie van $E = 1.5$ eV (resp. $E = 1.8$ eV) met $\sigma = 0.1$ eV (resp. $\sigma = 0.15$ eV) en amplitude 1 (resp. 0.8). Numerieke integratie van betrekking (3.68) resulteert dan in een voorspelde eigenschapsverandering ΔP en dit voor iedere willekeurige orde n . We hebben deze integratie uitgevoerd voor $n = 1.2$, $n = 2.0$ en $n = 4$. Men kan nu deze berekende datapunten gebruiken als input voor het, op Fourier technieken gebaseerde, formalisme van § 3.3.1 en zo de corresponderende spectra berekenen (vgl. (3.25)). De data worden dan m.a.w. geïnterpreteerd als afkomstig zijnde van relaxatieprocessen beschrijfbaar met een eerste orde kinetiek. Figuur 3.15 toont, voor de gevallen $n = 1.2$, $n = 2.0$ en $n = 4$, de op deze wijze berekende spectra (stippellijn) alsook de originele vertrekspectra (volle lijn). Uit deze figuur kan men concluderen dat zelfs voor hogere orde n de op Fourier technieken gebaseerde spectraberekeningsmodellen een weliswaar benaderende maar toch nog zeer goede afschatting geven van het aanwezige AFS.



Figuur 3.15: Volle lijn: origineel vertrekspectrum (som van twee Gaussianen, zie tekst).
Stippellijn: spectrum berekend (zie (3.25), $n = 1$) vertrekkend van een gesimuleerde ΔP -meetcurve met $n \neq 1$ ($B = 10^{12}$ Hz, $T = 523$ K).

3.6 Besluit

In dit hoofdstuk is een nieuwe methode voorgesteld die een exacte bepaling van het activatie-energiespectrum toelaat. Ze is toepasbaar op isotherme meetgegevens alsook op gegevens afkomstig van lineaire opwarmingsexperimenten. De methode is tot stand gekomen door de centrale vergelijking in het model van Primak/Gibbs te herschrijven gebruikmakend van Fourier analyse. Het is een erg snelle methode. De energieresolutie van de berekende spectra wordt niet beperkt door de berekeningsmethode, maar enkel door het eindig aantal meetpunten en de meetonzekerheid op de meetpunten.

4 Toepassing 1: De defectrelaxatie van Al-1%Si metallisatiebanen

In het vorige hoofdstuk hebben we een, op Fourier technieken gebaseerde, exacte spectrumberekeningsmethode afgeleid. Het intern consistent zijn van deze oplossingsmethode werd uitgetest a.d.h.v. gesimuleerde meetgegevens. Om de fysische relevantie van het formalisme aan te tonen, zullen we het nu toepassen op experimenteel opgemeten relaxatiegegevens, nl. de defectrelaxatie van een Al-1%Si film.

Aluminium wordt vaak gebruikt voor de aanmaak van elektrische verbindingspaden in geïntegreerde schakelingen (IC's). Naast goede elektrische en chemische eigenschappen vertoont het ook een zeer goede thermische compatibiliteit met de silicium ondergrond. Toevoeging van kleine hoeveelheden silicium aan de aluminium matrix beperkt de silicium diffusie vanuit het onderliggende substraat (EMH89). Verder wordt het weg-migreren van aluminium t.g.v. elektromigratie tegengewerkt door toevoeging van koper (MAY87, LLO90). We zullen in dit voorbeeld de stroombelasting uitsluiten zodat we ons kunnen beperken tot het eenvoudigere Al-1%Si systeem.

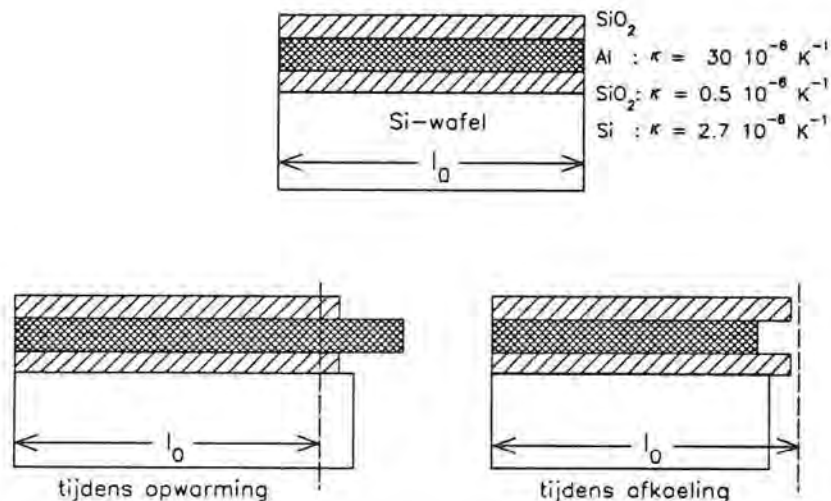
De toenemende miniaturisatie van de geïntegreerde schakeling heeft er o.a. voor gezorgd dat het belang van mechanische spanningen in de verbindingspaden alsmaar belangrijker wordt. Er zijn hiervoor een aantal redenen :

- de elektrische verbindingspaden worden dunner en smaller,
- de dunne film ontwerpen worden alsmaar ingewikkelder o.a. door de invoering van meer-lagen metallisatiebanen, van elkaar gescheiden door diëlectrica,
- er is een groter wordende complexiteit van dunne film materialen, ieder met hun eigen thermische en mechanische eigenschappen,
- het aantal thermische behandelingen tijdens het productieproces neemt toe.

Figuur 4.1 is een illustratie van het ontstaan van mechanische spanningen t.g.v. het verschil in de thermische uitzettingscoëfficiënt van de metallisatie t.o.v. deze van de onder- en bovenliggende media (BUR92). Het is een schematische voorstelling die toont wat er zou gebeuren indien de verschillende materialen vrij zouden kunnen expanderen/krimpen. Als gevolg van de grotere thermische uitzettingscoëfficiënt van aluminium, in vergelijking met deze van de omringende media (passivatielaag, substraat, isolerende tussenlagen, ...), zal bij opwarming de metallisatie het meest willen expanderen. Door de hechting van de baan aan het substraatooppervlak/passivatie komt ze hierdoor onder een drukspanning te staan. Overschrijdt deze spanning een bepaalde waarde, dan zullen er aluminium korrels uit de baan worden weggeduwd (*hillock vorming*) (TUR85, MCP87). Er kan dan kortsluiting optreden met nabijgelegen metallisatiebanen. Tijdens afkoeling daarentegen, zal de aluminium verbindingsbahn een relatieve inkrimping t.o.v. de omgeving wensen te ondergaan. De trekspanning die hierdoor in de baan ontstaat kan aanleiding geven tot holte-vorming (*void growth*)

of zelfs tot het onderbreken van de baan (MCP87,YOS89A,YOS89B). Beide types foutmechanismen (kortsluiting en onderbreking) zijn waargenomen zowel tijdens het productieproces als tijdens de latere werking van de geïntegreerde schakeling.

Een tweede type van mechanische spanningen die in metallisatiebanen voorkomen zijn spanningen t.g.v. atomaire structuurfouten. Deze structuurfouten ontstaan tijdens het depositieproces van de film (THO89). De aanwezigheid van zulke defecten heeft een grote invloed op het elektromigratiegedrag van de metallisatiebaan (KLE84,BAL91). Het verwijderen van deze structuurfouten, b.v. door uitgloeïng, gaat gepaard met een daling van de elektrische weerstand. We spreken hier opnieuw over defect- of structuurrelaxatie.

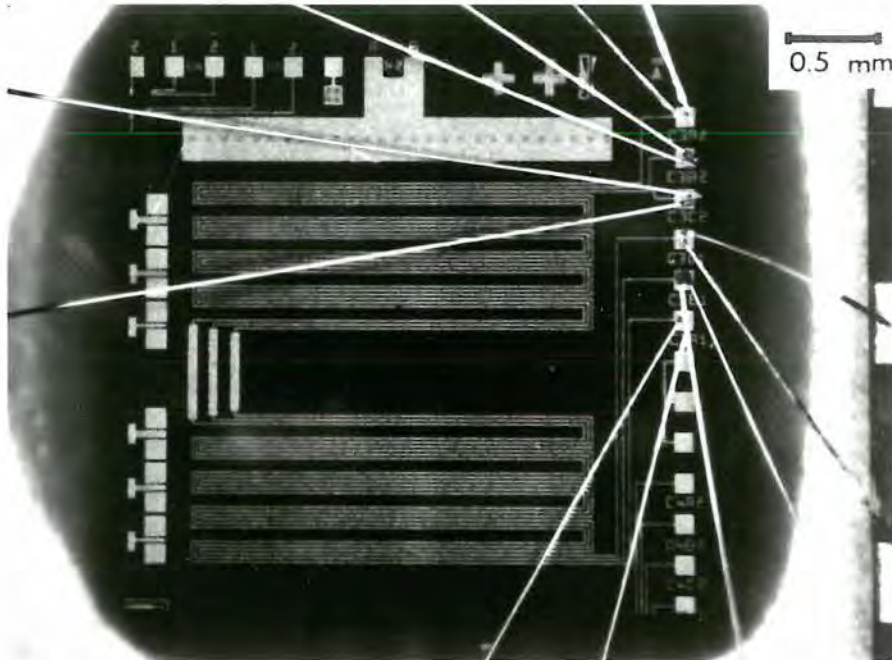


Figuur 4.1 : Schematische illustratie van de thermische incompatibiliteit van de metallisatie met haar omgeving (uit (BUR92)). De waarde van de thermische uitzettingscoëfficiënt κ is voor de verschillende media aangegeven. l_0 is de initiële lengte van het substraat.

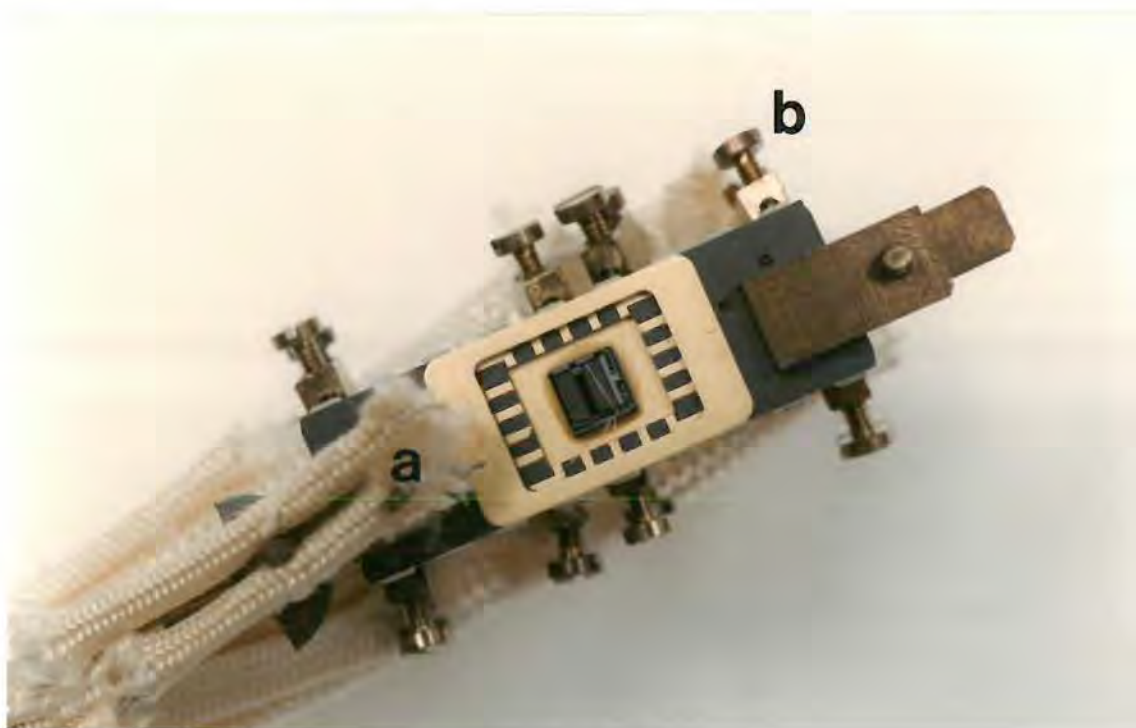
In dit hoofdstuk zullen we de activatie-energie berekeningstechnieken, voorgesteld in hoofdstuk 2 en 3, toepassen op de verandering van de elektrische weerstand van een Al-1%Si metallisatie t.g.v. deze structuurrelaxatie, d.i. dus de relaxatie die gepaard gaat met het uitgloeien van de depositieschade. Naast het spectrum van activatie-energieën zullen we tevens de frequentiefactor ν_0 bepalen. Beide gegevens zullen ons een beter inzicht verschaffen in de aard van de relaxatieprocessen.

De bestudeerde preparaten bevatten steeds drie identieke kathode-verstoven (= gesputterde) Al-1%Si metallisatiebanen. Om een voldoende grote elektrische weerstand te bekomen, zijn deze baantjes aangebracht onder een meandervorm (zie figuur 4.2). De dikte, breedte en lengte van de paden zijn respectievelijk $0.5 \mu\text{m}$, $7 \mu\text{m}$ en 40 mm . Over de metallisatiebanen is een beschermende passivatielaag aangebracht. De preparaten zijn ingebouwd in een IC-verpakking. Aluminium draadverbindingen ($\varnothing = 25 \mu\text{m}$) zijn aangebracht tussen de metallisatiebanen en de IC-pennen (zie figuur 4.2). Het verpakken van de metallisatiebanen heeft het voordeel dat de meetdraden aangebracht kunnen worden zonder in contact te komen met de aluminium paden.

De preparaatmontage zal dus geen nieuwe spanningen introduceren in de banen. Daarnaast heeft het verpakken van de preparaten ook het voordeel dat de temperatuursensor (Pt100) in zeer nauw thermisch contact kan worden gebracht met het te meten systeem (zie figuur 4.3). De gemeten temperatuur is hierdoor vrijwel gelijk aan de baantemperatuur.



Figuur 4.2 : Foto van de aluminium verbindingspaden en draadverbindingen.



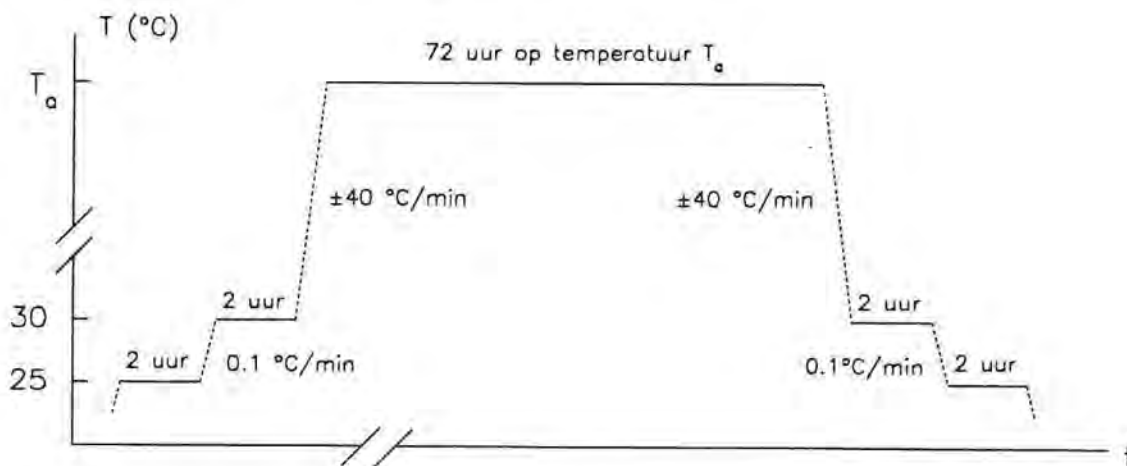
Figuur 4.3 : Foto van de preparaathouder (schaal 3:1).
a. de temperatuursensor.
b. de aansluitcontacten voor de meetdraden (in het geval van 2 banen).

De elektrische weerstand van de drie metallisatiebanen werd gedurende de hele warmtebehandeling opgemeten. Dit gebeurde m.b.v. een dubbele vierpunt-weerstandsmeting (meetstroom $\neq 0$, meetstroom $= 0$). Op deze wijze worden veranderingen in de contactweerstand, veranderingen in de weerstand van de aansluitdraden en thermospanningen geëlimineerd. De meetdraden zijn m.b.v. schroefcontacten aan de IC-pennen aangebracht (zie figuur 4.3).

De in hoofdstuk 2 en 3 behandelde analysemethoden (isotherm + lineaire opwarming) zullen nu uitgetest en vergeleken worden. We beginnen met de studie van de defectrelaxatie t.g.v. een isotherme gloeibehandeling. Deze relaxatie zal eerst bekeken worden in termen van de in hoofdstuk 2 voorgestelde activatie-energiemodellen.

4.1 Defectrelaxatie van een Al-1%Si metallisatiebaan t.g.v. isotherme uitgloeibehandelingen

Figuur 4.4 toont het temperatuurprofiel gebruikt voor het uitvoeren van de isotherme gloeiexperimenten. Hierbij is T_a de uitgloeitemperatuur. De uitgloeitijd is voor alle experimenten gelijk genomen, nl. 72 uur. Voor en na de isotherme behandeling zijn stabilisatiestappen op 25°C en 30°C toegevoegd. Hierdoor is het mogelijk om de verandering van de temperatuurcoëfficiënt ten gevolge van de isotherme behandeling te bepalen, alsook een vergelijking te maken tussen de totale verandering van de elektrische weerstand op 25°C (voor en na de behandeling) en deze gemeten op temperatuur T_a .



Figuur 4.4: Schematische weergave van het temperatuurprofiel gebruikt voor het uitvoeren van een isotherm uitgloeixperiment.

Het resultaat van de metingen, uitgevoerd tijdens deze stabilisatiestappen, is voor de isotherme experimenten samengevat in tabel 4.1. Deze meetexperimenten zijn uitgevoerd op vijf identieke, niet-voorbehandelde preparaten. De verschillende iso-

therme uitgloeitemperaturen zijn genoteerd in kolom 1. Kolom 2 en 3 geven de preparaatweerstand opgemeten op 25 °C voor en na iedere gloeibehandeling. De totaal opgetreden weerstandsdriift, opgemeten op 25 °C, is tenslotte getabuleerd in kolom 4. Iedere rij in deze tabel correspondeert met het resultaat van één enkele meetexperiment. Er is echter nagegaan dat de getabuleerde waarden representatief zijn voor het relaxatiegedrag op de betreffende uitgloeitemperatuur.

Figuur 4.5 toont de corresponderende weerstandsverandering $R(T_a, t) - R_0$ opgemeten op de uitgloeitemperatuur T_a . In de uitdrukking $R(T_a, t) - R_0$, stelt t de tijd voor t.o.v. het begin van de gloeibehandeling. Dit begin is vastgelegd op het ogenblik dat de oventemperatuur nog 0.1 °C van de streef temperatuur T_a verwijderd is. Verder is als referentiewaarde R_0 , de weerstandswaarde genomen 20 minuten na dit $t = 0$ moment. Als gevolg van deze grote wachttijd zijn de meetdata vrij van iedere vorm van temperatuurstabiliteitsproblemen t.g.v. het op temperatuur komen van de oven. De vroege keuze van de tijdsvoorsprong impliceert eveneens dat het berekende spectrum inderdaad het **oorspronkelijk** aanwezige spectrum is (men kan weliswaar maar een stukje van het spectrum berekenen, nl. enkel het deel dat correspondeert met de meettijd). Zou het $t = 0$ moment 20 minuten na het op temperatuur komen gekozen worden, dan zou het berekende spectrum niet meer corresponderen met het originele spectrum. Het berekende spectrum zou dan weergeven hoe het oorspronkelijke spectrum er uitziet nadat het preparaat gedurende 20 minuten is uitgegloeid op de temperatuur T_a .

T_a (°C)	$R(T=25^\circ\text{C})$ (Ω) (a)	$R'(T=25^\circ\text{C})$ (Ω) (a)	$R-R'(T=25^\circ\text{C})$ (Ω) (b)
145	187.937	186.930	-1.007
155	192.661	191.447	-1.214
165	189.439	187.972	-1.467
185	194.453	192.904	-1.549
205	195.012	193.335	-1.677

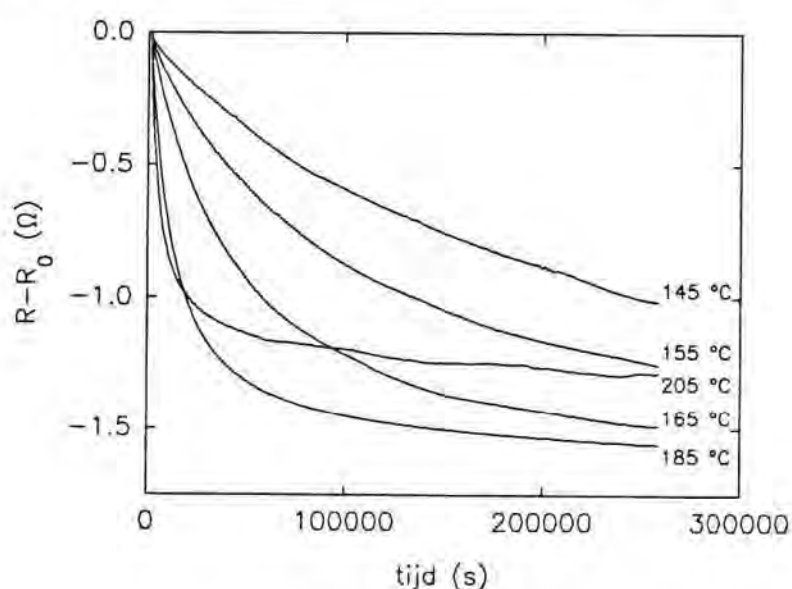
(a) $\pm 0.001 \Omega$

(b) $\pm 0.002 \Omega$

Tabel 4.1 : Deze tabel geeft een overzicht van de verandering van de elektrische weerstand van het Al-1%Si dunne film systeem als gevolg van een isotherm opwarmingsexperiment (zie figuur 4.5). De grootheden zijn bepaald m.b.v. de stabilisatiestappen op 25 °C. De opgegeven waarden zijn niet gecorrigeerd voor een verschil in startweerstand.

De in figuur 4.5 getoonde $(R-R_0)$ -curven zijn verder eveneens gecorrigeerd voor een eventueel verschil in startweerstand $R(T=25^\circ\text{C})$. Dit verschil in $R(T=25^\circ\text{C})$ -waarde is een gevolg van een verschillende initiële spannings- of defecttoestand of wijst op een verschil in preparaatgeometrie. Deze variatie is in de orde van 5 % van de eigenlijke

weerstandswaarde (zie kolom 2 in tabel 4.1 en 4.2). De uitgevoerde correctie herschaalt de gemeten weerstandswaarden zodanig dat de vijf preparaten eenzelfde startweerstand verkrijgen, b.v. $R(T=25^\circ\text{C}) = 190\ \Omega$ ¹. Een andere manier om te corrigeren voor een verschil in startweerstand bekomt men door gebruik te maken van een grootheid die onafhankelijk is van de afmetingen van het preparaat, b.v. de relatieve weerstandsverandering $(R(T_a, t) - R_0)/R_0$. Dit heeft echter het nadeel dat de meetgegevens, afkomstig van de verschillende isotherme experimenten, nu niet meer op eenzelfde grafiek kunnen worden geplaatst. Men deelt nu immers de eigenschapsverandering door een sterk temperatuurafhankelijke factor. Zo is bijvoorbeeld een variatie van 1% op 100 °C totaal niet vergelijkbaar met een verandering van 1% op 300 °C. Het preparaat zal immers op 300 °C een veel hogere weerstand bezitten dan op 100 °C.



Figuur 4.5: De weerstandsdrift $R(T_a, t) - R_0$ van vijf niet voorbehandelde Al-1%Si metallisatiebanen. De isotherme warmtebehandelingen zijn uitgevoerd in een zuivere helium atmosfeer gedurende een tijd van 72 uur. Alle preparaten zijn voorzien van een beschermende passivatielaag. De verschillende curven zijn gecorrigeerd voor een eventueel verschil in startweerstand op 25 °C.

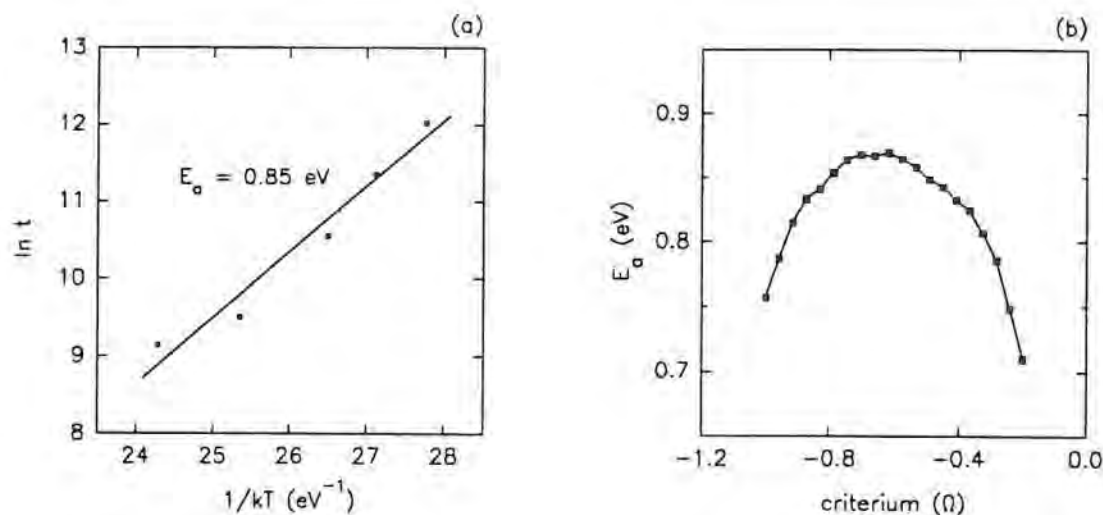
Tijdens het opwarmen naar de isotherme temperatuur treedt er reeds relaxatie op. Deze relaxatie zal ervoor zorgen dat de hoeveelheid op temperatuur waar te nemen drift verkleint. Dit driftverlies t.g.v. de opwarming neemt toe voor warmtebehandelingen op een hogere temperatuur (langere opwarmtijd + processen lopen vlugger naarmate de temperatuur stijgt). De curve opgemeten op 205 °C toont aan dat dit verlies zódanig groot kan worden dat in een aantal gevallen een schijnbare verkleining van de opgemeten eigenschapsdrift ontstaat. Dat het hier inderdaad om een fictief

¹ Het geometrieverschil dat ontstaat doordat de preparaten op een verschillende temperatuur worden geplaatst is hier verwaarloosd. Voor bulk aluminium is de bijdrage van de uitzettingscoëfficiënt tot de elektrische weerstand immers ongeveer 100 maal kleiner dan de bijdrage van de temperatuurcoëfficiënt tot de elektrische weerstand. Voor een dunne film, vastgehecht aan een substraat, is deze factor nog groter.

verschijnsel gaat wordt aangetoond door de, op referentietemperatuur opgemeten, driftwaarden genoteerd in kolom 4 van tabel 4.1. Al de curven in figuur 4.5 moeten dus eigenlijk verschoven worden in de richting van de negatieve y-as, waarbij deze verschuiving een stijgende functie is van de uitgloeitemperatuur T_0 . Dit heeft echter geen invloed op de berekening van het activatie-energiespectrum. Het spectrum wordt immers berekend m.b.v. de afgeleide van de eigenschapsdrift (zie vgl. (3.25)). Deze verschuiving zal echter wel invloed hebben indien de activatie-energie bepaald wordt m.b.v. de dwarsdoorsnede techniek (zie § 2.1.4.1).

4.1.1 Het berekenen van de activatie-energie m.b.v. een één-activatie-energiemodel (isotherme experimenten)

In § 2.1.4.1 hebben we a.d.h.v. simulaties aangetoond dat het gebruik van de dwarsdoorsnede techniek voor in-situ isotherme relaxatiegegevens ten stelligste is af te raden. Volledigheidshalve zullen we deze analysetechniek nu echter toch toepassen op de structuurrelaxatiegegevens getoond in figuur 4.5. De gevonden activatie-energie kan dan later vergeleken worden met het resultaat van de spectrumberekeningsmethoden of met de activatie-energie bepaald m.b.v. de dwarsdoorsnede techniek toegepast op de gegevens bekomen uit de lineaire opwarmingsexperimenten.



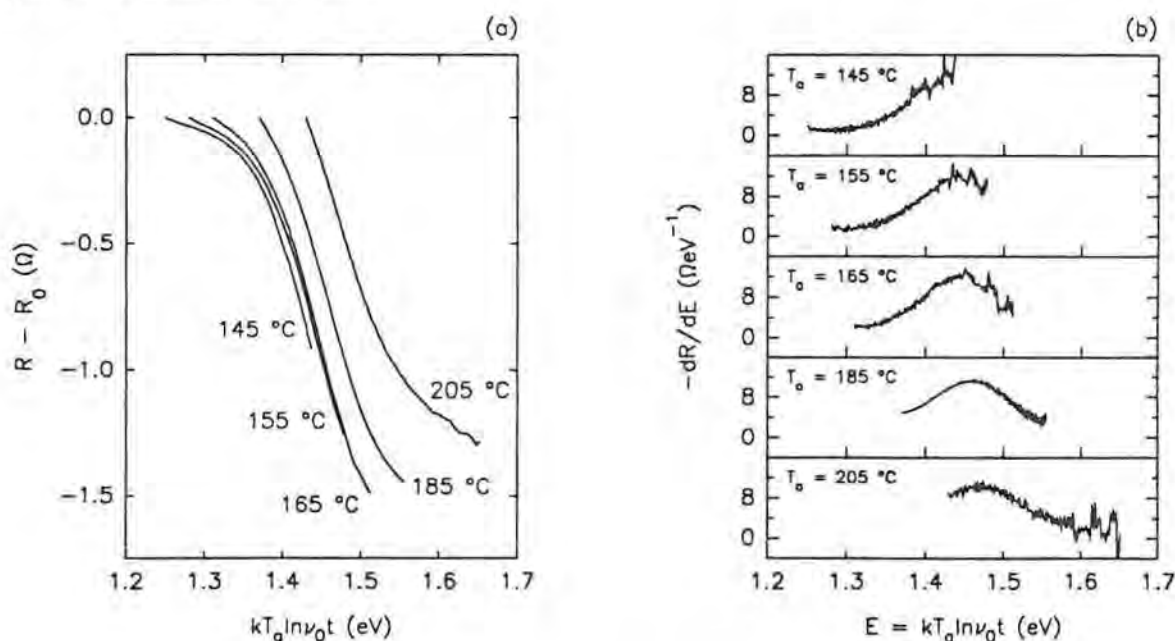
Figuur 4.6 : a. Toepassing van de dwarsdoorsnede techniek op de gegevens van figuur 4.5. Als driftcriterium werd $R(T_0, t) - R_0 = -0.8 \Omega$ genomen.
b. Methode van de dwarsdoorsnede toegepast op de gegevens getoond in figuur 4.5. Het driftcriterium werd hier gevarieerd tussen -0.2 en -1.0Ω .

Om de activatie-energie te bepalen m.b.v. de dwarsdoorsnede techniek verbindt men, voor de verschillende isotherme relaxatiecurven, punten van gelijke eigenschapsdrift. Deze snijpunten liggen dan in een $\ln t$ vs. $1/kT$ grafiek op een rechte met de activatie-energie E_a als richtingscoëfficiënt. Dit is getoond in figuur 4.6.a. Figuur 4.6.b. toont hoe deze, op bovenstaande wijze bepaalde, activatie-energie afhangt

van het gekozen driftcriterium. Uit beide figuren moet men besluiten dat de defect-relaxatie van een Al-1%Si baan gedreven wordt door een spectrum van activatie-energieën gecentreerd rond 0.85 eV en met een minimale breedte van 0.25 eV. In de volgende paragrafen zullen we aantonen dat dit niet juist is, en dat de dwarsdoorsnede techniek derhalve niet toegepast kan worden op isotherme in-situ relaxatiegegevens. Het falen van de analysetechniek is, zoals in § 2.1.4.1 aangetoond, een gevolg van een verkeerd gebruik, i.h.b. van het verwaarlozen van de eindige opwarmingsnelheid bij het uitvoeren van een reëel isotherm experiment (STU94).

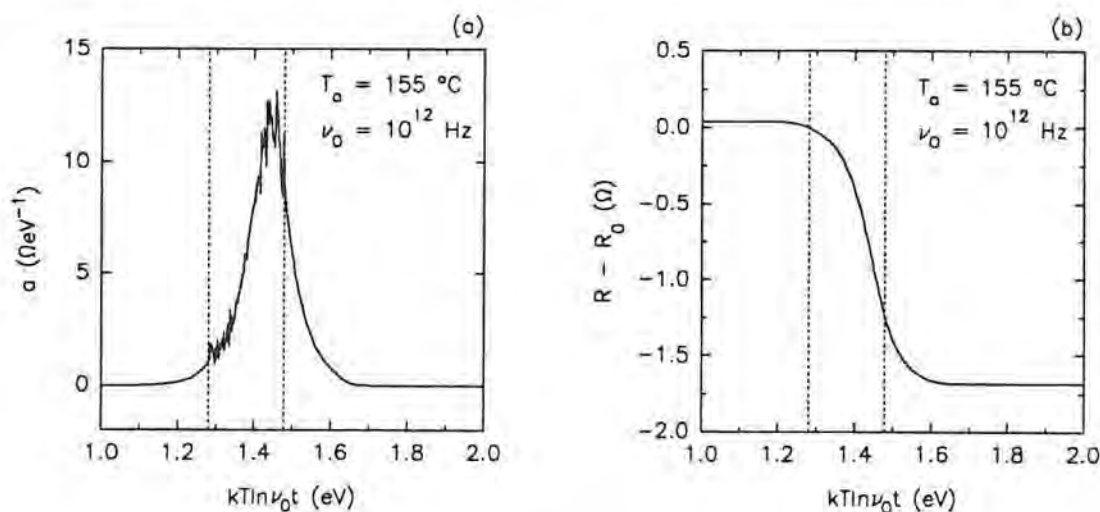
4.1.2 Het berekenen van het activatie-energiespectrum van de defect-relaxatie in een Al-1%Si metallisatiebaan (isotherme experimenten)

Vertrekken we van een aantal Al-1%Si preparaten afkomstig uit eenzelfde wafer. Als gevolg van hun gelijke voorgeschiedenis zal de totale defectdichtheid van ieder van deze preparaten vrijwel hetzelfde zijn. Deze totale defectdichtheid wordt in het model van Gibbs beschreven door de functie $Q(E)$ (zie hoofdstuk 2). Plaatst men nu elk van deze preparaten op een verschillende temperatuur T_i , waarbij de index i het preparaatnummer weergeeft, dan zal deze defectdichtheid $Q(E)$ streven naar de evenwichtsdichtheid $q_s(E, T_i)$, behorende bij de respectievelijke uitgloeitemperatuur T_i . De verandering van de defectdichtheid, d.i. $q(E) = Q(E) - q_s(E, T_i)$, die voor ieder preparaat hiermee gepaard gaat, is de oorzaak van de waargenomen macroscopische eigenschapsveranderingen.



Figuur 4.7: a. De weerstandsdrift $R(T_0, t) - R_0$ i.f.v. de energie $E = kT_0 \ln \nu_0 t$ voor vijf niet voorbehandelde Al-1%Si metallisatiebanen t.g.v. een isotherm experiment (zie ook figuur 4.5). De waarde van de frequentiefactor werd gekozen als $\nu_0 = 10^{12}$ Hz.
b. De afgeleide naar de energie $E = kT_0 \ln \nu_0 t$ van de in (a) getoonde gegevens.

Er bestaan experimentele waarnemingen die erop wijzen dat de functies $q_s(E, T_i)$ een zeer zwakke energie- en temperatuurafhankelijkheid bezitten en dat hun waarde klein is in vergelijking met de waarde van $q(E)$ (DES90B). Het is om deze reden dat het argument van de dichtheidsfunctie q de uitgloeitemperatuur T niet expliciet bevat (zie ook vgl. (2.36)). We kunnen dus aannemen dat het spectrum $S(E)$ (d.i. $C(E)q(E)$ in het model van Gibbs), bepaald uit een isotherm experiment op temperatuur T_1 , identiek is aan het spectrum berekend uit een isotherm experiment op een andere gloeitemperatuur T_2 . Dit betekent dus ook dat men de verschillende deelspectra, bekomen uit een set isotherme experimenten, op eenzelfde energieplot kan plaatsen ter vorming van het gehele spectrum. Als gevolg van het beperkte energiebereik van de isotherme techniek (zie § 3.3.1.1.b) is dit dan ook de meest aangewezen methode om het spectrum van activatie-energieën te bepalen.

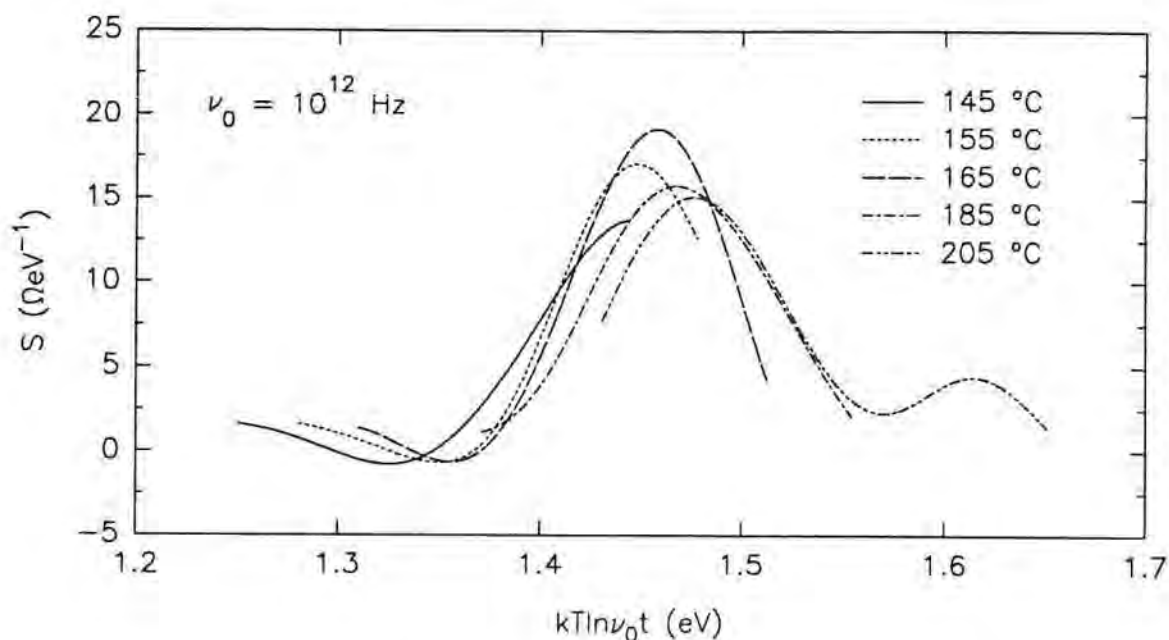


Figuur 4.8: a. De geëxtrapoleerde $a(x)$ -curve behorende bij de relaxatiegegevens voor $T_0 = 155$ °C, getoond in figuur 4.5. De verticale streepijnen geven het experimenteel opgemeten energiegebied aan.
b. De bijhorende geëxtrapoleerde $R(T_0, t) - R_0$ curve.

De spectrumberekening gebeurt in meerdere stappen. Vooreerst worden de opgemeten tijdswaarden t geconverteerd naar activatie-energieën $kT \ln \nu_0 t^{-1}$ (zie figuur 4.7.a). Vervolgens bepaalt men, m.b.v. betrekking (3.11), de functie $A(x = kT \ln \nu_0 t)$, d.i. de puntsgewijze afgeleide van de driftwaarden $R_0 - R(T, t)$ naar de energie $kT \ln \nu_0 t$ (zie figuur 4.7.b). De $A(x)$ functie wordt daarna uitgebreid tot de functie $a(x)$. Deze periodieke en continue functie valt in het experimenteel opgemeten energiegebied volledig samen met de $A(x)$ functie (zie figuur 3.4). Het $(E_0, E_0 + \Omega)$ interval, dat één volledige periode definieert van de $a(x)$ functie, werd in dit geval als (1.0 eV, 2.0 eV) genomen. De N equidistante meetwaarden $a_j = a(x = E_0 + j\Omega/N)$, met $j: 0, 1, 2, \dots, N-1$ en waarbij $N = 2048$ werd gekozen, worden gevonden door inter- en extrapolatie van de

¹ Deze omzetting impliceert dat er een keuze moet worden gemaakt voor de frequentiefactor ν_0 . Als vertrekwaarde hebben we de Debye frequentie genomen, $\nu_0 = 10^{12}$ Hz. De juiste waarde van ν_0 zullen we bepalen in § 4.1.3.

$A(x)$ waarden. Figuur 4.8.a toont voor één van de meetcurven van figuur 4.7 het verloop van de berekende $a(x)$ -curve. De verticale streepijnen geven het experimenteel opgemeten energiegebied aan. De extrapolaties links en rechts van het meetgebied gebeurden m.b.v. exponentiële functies die aan de randen van het energie-interval $(E_0, E_0 + \Omega)$ de functies $a(x)$ zachtjes op nul laten vallen. Figuur 4.8.b is de bijhorende geëxtrapoleerde relaxatiecurve.

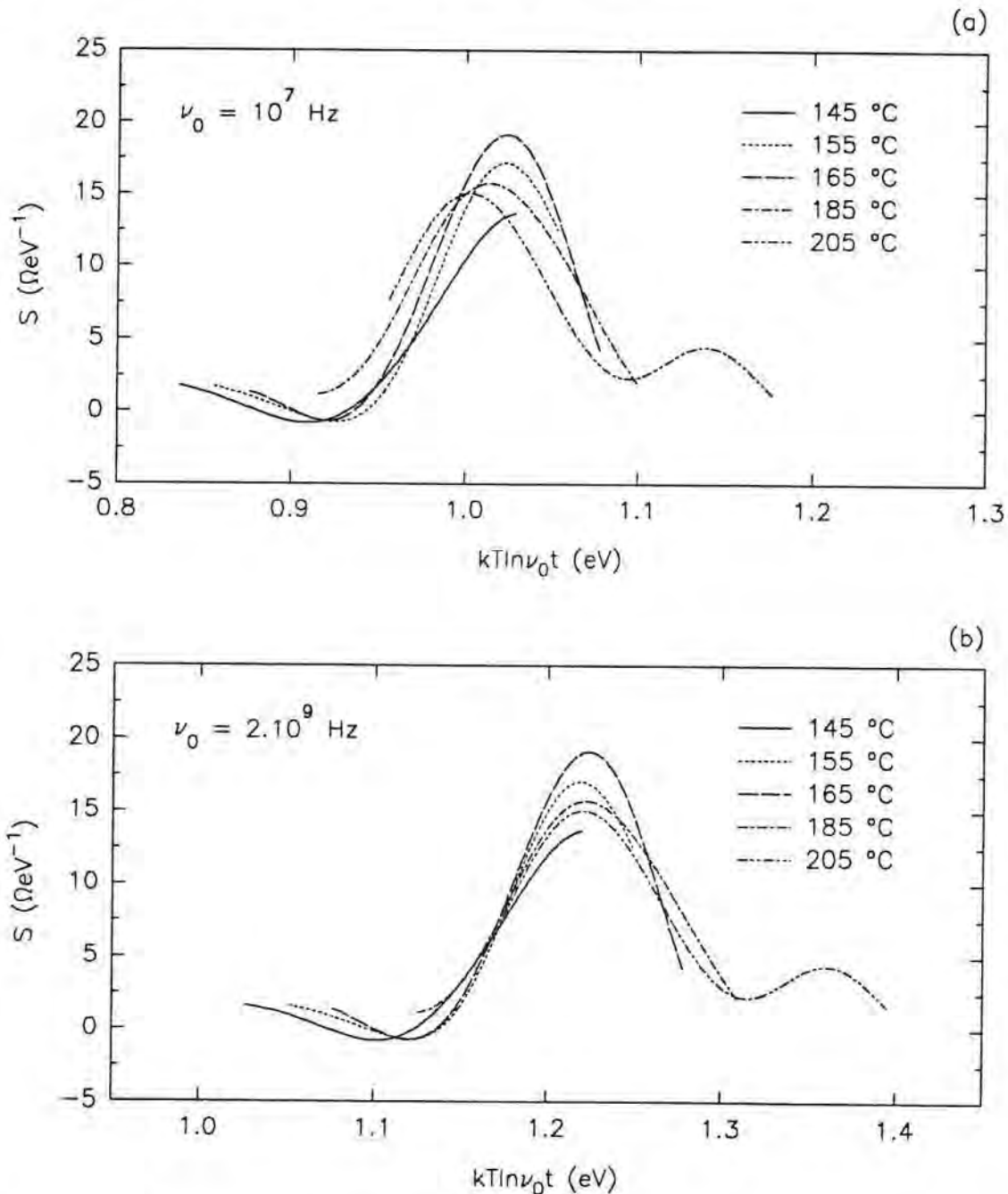


Figuur 4.9: De berekende spectra $S(E)$ behorende bij de relaxatiegegevens getoond in figuur 4.5. De frequentiefactor is gekozen als $\nu_0 = 10^{12}$ Hz. In de berekeningen werd een Fourier filter met $k_0 = 10$ en $\alpha_c = 1$ gebruikt.

Toepassen van formule (3.25) op elk van de vijf $a(x)$ functies levert dan tenslotte de verschillende deelspectra. In deze berekeningen zijn de a_k getallen vermenigvuldigd met een Fourier filter waarbij $k_0 = 10$ en $\alpha_c = 1$ gekozen werd. De berekende deelspectra zijn getoond in figuur 4.9. De energiepiek rond 1.6 eV (zie figuur 4.9), opgemeten tijdens het isotherm experiment op 205 °C, heeft geen fysische relevantie. Ze is het gevolg van lange termijn instabiliteiten van de meetopstelling. Deze instabiliteiten worden veroorzaakt door trage veranderingen van de kamertemperatuur (dag-nacht regime) en eventuele intrinsieke drift van de meetapparatuur. Noch het analyse-algoritme, noch het Fourier filter kan, wegens het zeer traag veranderd karakter van deze gegevens, zulke informatie scheiden van de eigenlijke structuurrelaxatie. De gevoeligheid van de isotherme meettechniek aan traag variërende instabiliteiten is een gevolg van de logaritmische tijdsafhankelijkheid van de energie ($E = kT \ln \nu_0 t$). Deze logaritmische afhankelijkheid is meteen ook het grootste minpunt van de isotherme techniek en is tevens de voornaamste reden om over te stappen naar de lineaire opwarmingstechniek. De bovengenoemde instabiliteiten zijn zeer goed te zien in de $\Delta R(T_a = 205^\circ\text{C})$ -curven van figuur 4.5 en figuur 4.7.a.

4.1.3 De bepaling van de frequentiefactor ν_0 (isotherme experimenten)

In het begin van dit hoofdstuk hebben we aangetoond dat de verschillende delen van een spectrum, die men kan bepalen uit een set isotherme meetcurven, samengevoegd kunnen worden ter vorming van het gehele spectrum. Indien de verschillende deelspectra dus in bepaalde energiegebieden overlappend zijn, dienen de spectra in deze gebieden dan ook samen te vallen.



Figuur 4.10: De berekende spectra $S(E)$ behorende bij de relaxatiegegevens getoond in figuur 4.5.
 (a): de frequentiefactor is gekozen als $\nu_0 = 10^7 \text{ Hz}$.
 (b): de frequentiefactor is gekozen als $\nu_0 = 2 \cdot 10^9 \text{ Hz}$.

De berekende spectra uit figuur 4.9 voldoen hier duidelijk niet aan. Aan de hand van de positie van het maximum van de spectra kan men zien dat, als de uitgloeitemperatuur T_0 stijgt, de spectra alsmaar meer verschoven zijn in de richting van de positieve x-as. Betrekking (2.34) leert ons dat zulk een verschuiving langs de energieas een gevolg kan zijn van een verkeerde keuze voor de waarde van de frequentiefactor ν_0 . Merk op dat, in tegenstelling tot de lineaire opwarmingsexperimenten, in het isotherme geval een verandering van ν_0 enkel resulteert in een verschuiving van het spectrum volgens de energieas en niet in een amplitudewijziging van de berekende spectra. Figuur 4.10.a en 4.10.b tonen de spectra, corresponderende met de vijf isotherme gloeiexperimenten uit figuur 4.5, berekend met een te kleine frequentiefactor $\nu_0 = 10^7$ Hz en respectievelijk de juiste factor $\nu_0 = 2 \cdot 10^9$ Hz. Deze laatste waarde is gevonden door de waarde van ν_0 te variëren totdat de onderlinge verschuivingen minimaal zijn. Uit figuur 4.10.b kan men dus besluiten dat de irreversibele defectrelaxatie in de bestudeerde Al-1%Si metallisatiebanen gedreven wordt door een spectrum van activatie-energieën gecentreerd rond 1.22 eV en met een breedte op halve hoogte 2σ van ongeveer 0.1 eV.

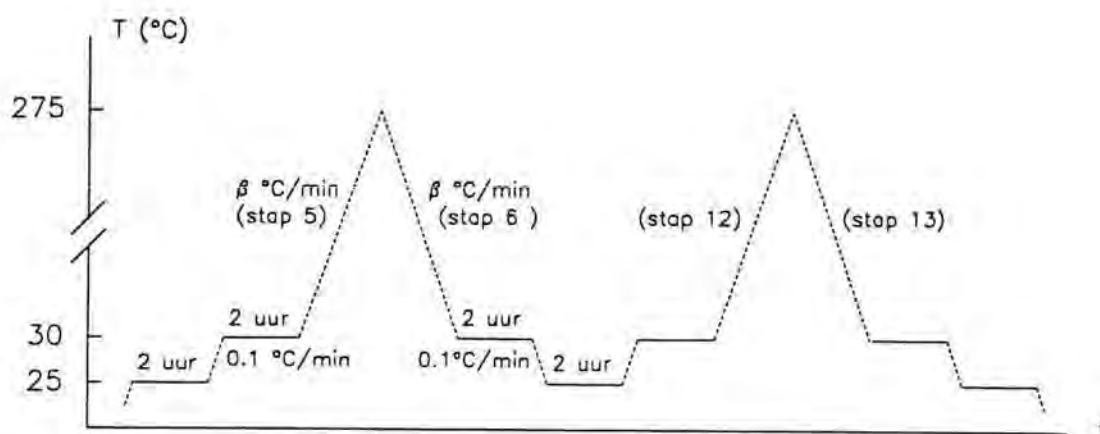
4.2 Defectrelaxatie van een Al-1%Si metallisatiebaan t.g.v. lineaire opwarmingsexperimenten

In de vorige paragraaf hebben we laten zien hoe men uit een set isotherme meetcurven het spectrum van activatie-energieën kan bepalen. Er zijn echter aan deze methode een aantal problemen verbonden. Vooreerst bestaat er de onzekerheid omtrent de waarde van de energie $E = kT_a \ln v_0 t$. Dit is een gevolg van het feit dat de gelijkheid $E = kT_a \ln v_0 t$ impliceert dat het preparaat ogenblikkelijk op de uitgloeitemperatuur T_a wordt gebracht. De relaxatieprocessen beginnen dan te lopen vanaf het $t = 0$ moment, waarbij t de tijd weergeeft dat het preparaat zich op de temperatuur T_a bevindt. In werkelijkheid is de opwarmtijd echter niet verwaarloosbaar zodat een aantal defectprocessen reeds tijdens 'het op temperatuur komen' worden geactiveerd. De energie is dus reeds aan het lopen op het ogenblik dat de temperatuur T_a bereikt wordt (weliswaar met een andere snelheid). Indien t de experimenteel opgemeten tijd voorstelt dat het preparaat zich op de uitgloeitemperatuur T_a bevindt, dan wordt de bijhorende energie dus eigenlijk gegeven door $E = kT_a \ln v_0 (t + \Delta t)$. Hierbij is Δt de compensatietijd voor het opwarmen van de oven. Deze tijd Δt is echter niet gekend zodat er voor kleine meettijden t een beduidende onzekerheid kan ontstaan omtrent de bijhorende energiewaarde.

Een tweede probleem dat verbonden is aan de spectrumberekening a.d.h.v. een set van isotherme experimenten, is het beperkte energiebereik van een isotherm experiment (0.2 eV voor de gegevens van figuur 4.5). Met name is het randgedrag van de curven, en dus ook de kwaliteit van de extrapolaties, bepalend voor de uiteindelijke vorm van het berekende spectrum. Ook het op elkaar leggen van de verschillende deelspectra, om bijvoorbeeld de frequentiefactor v_0 te bepalen, wordt moeilijker naarmate het bestreken energiegebied kleiner wordt. Het loont dus zeker de moeite om het tweede spectrumberekeningsformalisme, nl. op basis van lineaire gloeiexperimenten, van naderbij te bekijken.

Het temperatuurverloop dat gebruikt is voor de lineaire opwarmingsexperimenten is getoond in figuur 4.11. Voor en na ieder iedere temperatuurhelling zijn extra stabilisatiestappen op 25 °C en 30 °C toegevoegd. Hierdoor is het mogelijk om de verandering van de temperatuurcoëfficiënt van de weerstand (TCR) te bepalen, alsook een afschatting te maken van de op kamertemperatuur opgetreden verandering van de elektrische weerstand t.g.v. de uitgloeibehandeling. Het temperatuurprofiel is gedupliceerd zodat steeds een vergelijking kan worden gemaakt met het temperatuurgedrag van een identiek uitgegloeid preparaat. De fysische eigenschappen van het preparaat in uitgegloeide toestand zullen worden aangeduid met een accent, v.b. $R'(T)$.

De gegevens van de lineaire opwarming zijn bekomen door vijf identieke preparaten te onderwerpen aan het temperatuurprofiel getoond in figuur 4.11. De stijgsnelheid β werd gevarieerd van $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ tot $2.0\text{ }^{\circ}\text{C}$. De maximale temperatuur was voor al de uitgevoerde experimenten $275\text{ }^{\circ}\text{C}$.

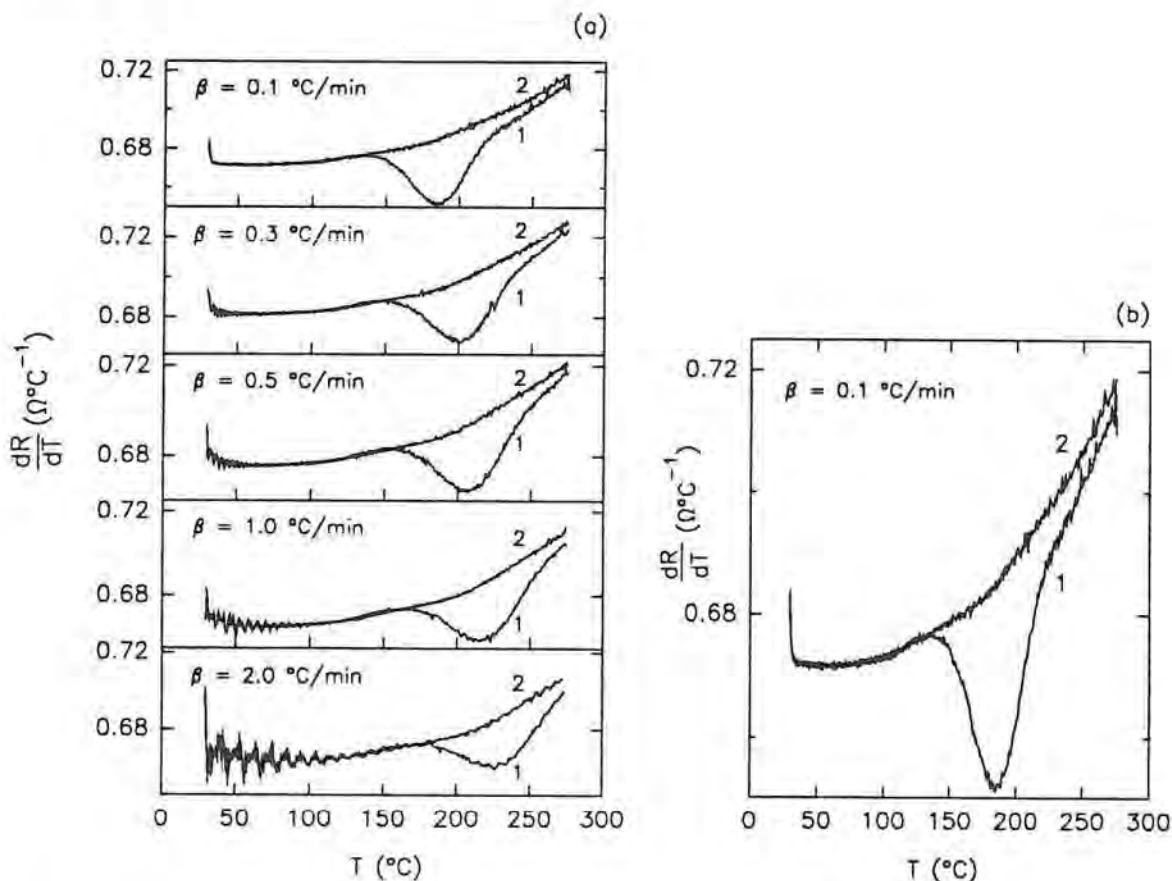


Figuur 4.11: Schematische weergave van het temperatuurverloop gebruikt voor de lineaire opwarmingsexperimenten.

In tegenstelling tot het isotherme geval kan men met de lineaire opwarmingstechniek de irreversibele eigenschapsdrift niet meer rechtstreeks bepalen uit de opgemeten meetwaarden. De zuivere relaxatie bijdrage moet nu immers gescheiden worden van de temperatuurafhankelijke bijdrage van de te meten fysische eigenschap, i.h.b. de temperatuurcoëfficiënt van de weerstand (TCR) in het geval van weerstandsmetingen. In de literatuur (ALL88,BAR88) wordt dit probleem vaak opgelost door te veronderstellen dat de TCR constant is over het volledige temperatuurinterval. De temperatuurafhankelijke bijdrage van de weerstand wordt in dit geval beschreven met een lineaire functie van de temperatuur: $R_0(1+\alpha_0(T-T_0))$. Hierbij is R_0 de weerstandswaarde opgemeten bij de starttemperatuur T_0 en α_0 de TCR bepaald in een temperatuurgebied waar nog geen relaxatie is opgetreden (v.b.: tussen $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ en $50\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Figuur 4.12.a toont de temperatuurafhankelijkheid dR/dT van de elektrische weerstand $R(T)$ opgemeten gedurende de eerste en tweede maal opwarmen van de preparaten (step 5 en 12 in het temperatuurprofiel, figuur 4.11). Het dR/dT -verloop is getoond voor al de uitgevoerde lineaire opwarmingsexperimenten: $\beta = 0.1\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow 2.0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Figuur 4.12.b toont een uitvergroting voor de opwarm snelheid $\beta = 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Uit de getoonde curven is het duidelijk dat het temperatuurgebied waarin de relaxatie optreedt een breedte heeft van ongeveer $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ en dat de positie van dit interval afhankelijk is van de opwarm snelheid. Uit het verloop van de dR/dT -curven van de uitgegloeide preparaten (aangegeven met het nummer 2) is het eveneens duidelijk dat het temperatuurgedrag van een uitgegloeid preparaat niet beschrijfbaar is met de lineaire functie $R_0(1+\alpha_0(T-T_0))$. Deze beschrijving blijkt enkel geldig te zijn voor lage temperaturen $T < 75\text{ }^{\circ}\text{C}$. Verder

tonen de curven in figuur 4.12 ook duidelijk aan dat, in het gebied waar er geen relaxatie optreedt, de dR/dT -curven voor een uitgegloeid en een niet-uitgegloeid preparaat samenvallen.

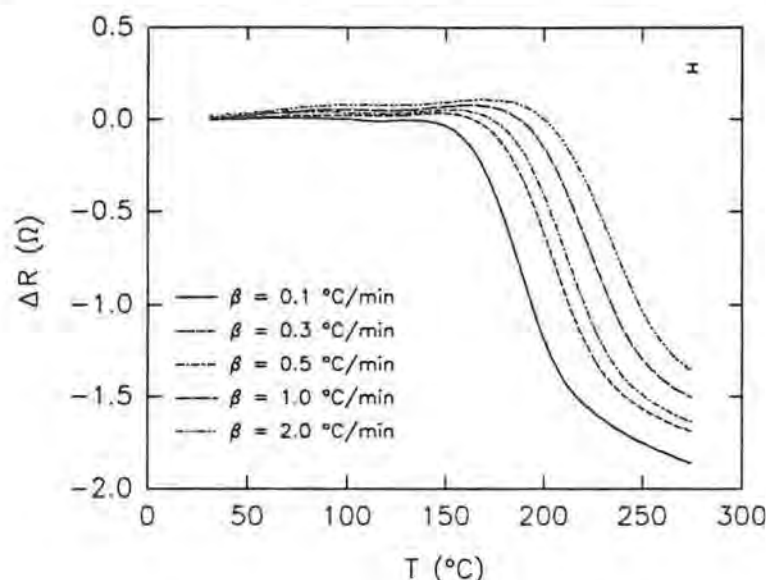


Figuur 4.12: a. Het verloop van de puntsgewijze afgeleide van de elektrische weerstand R naar de temperatuur T , en dit voor twee opeenvolgende opwarmingen van het preparaat (de opwarmingen zijn genummerd met 1 en 2). Het dR/dT verloop is getoond voor de verschillende lineaire opwarmingsexperimenten.
b. Een uitvergroting van het verloop van dR/dT voor een uitgloeiding met helling $\beta = 0.1^\circ\text{C}$.

De irreversibele weerstandsdrijf, als gevolg van een thermische veroudering van het Al-Si systeem, kan dus gevonden worden door het verschil te maken tussen de $R(T)$ -waarden van een niet-uitgegloeid en een uitgegloeid preparaat¹. Dit kan op twee manieren gebeuren. Ofwel wordt het verschil gemaakt tussen de $R(T)$ -waarden opgemeten tijdens temperatuurstap 5 (zie figuur 4.11) en deze opgemeten tijdens temperatuurstap 6, ofwel wordt het verschil gemaakt tussen de $R(T)$ -waarden opgemeten tijdens temperatuurstap 5 en deze opgemeten tijdens temperatuurstap 12. Zowel tijdens stap 6 als stap 12 bevindt het preparaat zich immers in een uitgegloeide

¹ Men kan de weerstandsverandering t.g.v. structuurrelaxatie eveneens bepalen door het verschil te integreren van het dR/dT -verloop van het niet-uitgegloeide en uitgegloeide preparaat.

toestand. De driftbepaling op basis van een opgaande en een neergaande temperatuurhelling is echter af te raden wegens het bestaan van een mogelijke temperatuurgradiënt tussen sensor en preparaat.



Figuur 4.13: De weerstandsverandering t.g.v. verschillende lineaire opwarmingsexperimenten. De $\Delta R(T)$ -waarden zijn bekomen door de weerstandswaarden, opgemeten tijdens de eerste en tweede maal opwarmen van het preparaat, te verschuiven naar een gemeenschappelijke oorsprong bij kamertemperatuur, en daarna het verschil te maken tussen beide $R(T)$ -curven. De op deze wijze berekende ΔR -waarden zijn vervolgens gecorrigeerd met een schaalfactor die het verschil in beginweerstand tussen de preparaten onderling in rekening brengt.

Om te corrigeren voor het verschil in startweerstand $R(T=25^\circ\text{C})$ van de verschillende preparaten, zijn de opgemeten $R(T)$ -waarden opnieuw vermenigvuldigd met een schaalfactor (zie § 4.1). De $\Delta R(T)$ -waarden zijn dan bekomen door de weerstandswaarden, opgemeten tijdens de eerste en tweede maal opwarmen van het preparaat, te verschuiven naar een gemeenschappelijke oorsprong bij kamertemperatuur en daarna het verschil te maken tussen beide $R(T)$ -curven. Het resultaat van deze bewerkingen, wat het totale effect van de structuurrelaxatie weergeeft, is voor de verschillende lineaire opwarmingsexperimenten getoond in figuur 4.13.

Benadrukken we nog even dat de $\Delta R(T, \beta)$ -waarden getoond in figuur 4.13 de verandering voorstellen van dat deel van de weerstand dat veroorzaakt wordt door de aanwezigheid van onzuiverheden en defecten (het niet-temperatuurafhankelijk gedeelte).

Zoals in de inleiding van dit hoofdstuk beschreven is, bevatten de gebruikte preparaten steeds drie identieke, naast elkaar liggende, metallisatiebanen. Er is vastgesteld dat het totale relaxatieverloop van deze drie metallisatiebanen een weinig van elkaar kan

verschillen. Dit wijst erop dat de defectdensiteit van de verschillende preparaten toch niet volledig identiek is. De meetonzekerheidsvlag, getoond in de rechterbovenhoek van figuur 4.13, geeft een afschatting van deze afwijking.

4.2.1 Het gebruik van de regel van Matthiessen bij de studie van de defectrelaxatie in een Al-1%Si metallisatiebaan

Het opsplitsen van de gemeten $R(T)$ -waarden in een zuiver temperatuurafhankelijk gedeelte en een gedeelte te wijten aan structuurrelaxatie, wordt eveneens weergegeven door de proefondervindelijke regel van Matthiessen. Deze splitst de resistiviteit $\rho(T)$ van een metaal op in twee onafhankelijke delen (DUG77),

$$\rho(T) = \rho_L(T) + \rho_I, \quad (4.1)$$

Hierbij is ρ_L de bijdrage tot de resistiviteit als gevolg van de elektronenverstrooiing door fononen en ρ_I de temperatuuronafhankelijke bijdrage t.g.v. de aanwezigheid van onzuiverheden of defecten in het rooster. Ondanks het feit dat de regel van Matthiessen maar een eenvoudige benadering is, blijkt hij toch redelijk goed te kloppen voor metalen waar de concentratie aan onzuiverheden beperkt is.

Indien de regel van Matthiessen niet geldig is, dan zijn beide bijdragen ρ_L en ρ_I in vergelijking (4.1) niet meer onafhankelijk van elkaar. De elektrische weerstand $R(T)$, opgemeten tijdens een lineair opwarmingsexperiment, zal dan ook niet meer opgesplitst kunnen worden in een zuiver temperatuur afhankelijke bijdrage t.g.v. thermische oscillaties van het rooster en een driftbijdrage t.g.v. het aanspreken van defectprocessen. Willen we het spectrum van activatie-energieën bepalen dat verantwoordelijk is voor de thermische veroudering van het Al-Si systeem, dan is het dus zeer belangrijk te weten of de regel van Matthiessen bruikbaar is.

Het opsplitsen van de $R(T)$ -waarden in een temperatuurafhankelijk en temperatuuronafhankelijk gedeelte is in de vorige paragraaf geargumenteed m.b.v. de gegevens getoond in figuur 4.12. We zullen in deze paragraaf de opsplitsing nog verder argumenteren door aan te tonen dat onze experimentele meetgegevens volledig in overeenstemming zijn met de regel van Matthiessen¹. De geldigheid van de regel van Matthiessen impliceert o.a. dat :

- a. de verandering van de resistiviteit t.g.v. structuurrelaxatie evenredig is met de verandering van de TCR
- b. indien de geometrie van het preparaat niet verandert tijdens de relaxatie, dat dan $dR/dT = dR'/dT$

¹ Een expliciet bewijs van de toepasbaarheid van de regel van Matthiessen is niet mogelijk met de gebruikte meettechniek. We zullen echter aantonen dat de geldigheid zeer plausibel is.

- c. indien de geometrie van het preparaat niet verandert tijdens de relaxatie, de waargenomen weerstandsverandering volledig toe te schrijven is aan resistiviteitsveranderingen.

a. Het verband tussen ρ en α .

In het algemeen is de resistiviteit ρ van een metaal functie van de temperatuur. Indien de dichtheid aan defecten in het metaal verandert, dan zal dit zijn weerslag hebben op de waarde van resistiviteit. De regel van Matthiessen zegt nu dat deze verandering van ρ , als gevolg van het veranderen van de defectdichtheid, onafhankelijk is van de temperatuur. Indien de regel van Matthiessen geldig is, dan zal de resistiviteit van een niet-uitgeglouid en een uitgeglouid preparaat dus eenzelfde temperatuurafhankelijkheid bezitten, $(d\rho'/dT) = (d\rho/dT)$ (daar er tijdens het opmeten van de $d\rho/dT$ -curven geen defectprocessen mogen geactiveerd worden moet deze gelijkheid natuurlijk nagegaan worden in een temperatuurgebied waar geen relaxatie optreedt). Beide $\rho(T)$ -curven kunnen echter wel over een constante waarde verschoven zijn. Betrekking (4.1) is een meer algemene interpretatie van deze wet. De regel van Matthiessen impliceert dat er welbepaald verband bestaat tussen de verandering van de resistiviteit en de verandering van de TCR. We zullen dit verband nu afleiden (een accent wijst op de uitgeglouide toestand).

Gebruikmakend van de eigenlijke definitie van de TCR

$$\alpha(T) = \frac{1}{\rho(T)} \frac{d\rho(T)}{dT} \quad (4.2)$$

kunnen we schrijven dat

$$\alpha(T) = \frac{1}{\rho(T)} \frac{d\rho(T)}{dT} \quad (4.3.a)$$

$$\alpha'(T) = \frac{1}{\rho'(T)} \frac{d\rho'(T)}{dT} \stackrel{\text{Matth.}}{=} \frac{1}{\rho'(T)} \frac{d\rho(T)}{dT} \quad (4.3.b)$$

Eliminatie van $d\rho/dT$ uit (4.3.a) en (4.3.b) resulteert dan in

$$\alpha(T) \rho(T) = \alpha'(T) \rho'(T). \quad (4.4)$$

Volgens vergelijking (4.2) is de TCR α gedefinieerd op basis van de resistiviteit ρ . Het nagaan van de geldigheid van (4.4) m.b.v. weerstandsmetingen lijkt dus op het eerste gezicht niet mogelijk. In een voldoende klein temperatuurinterval, v.b. (25°C, 30°C), kan betrekking (4.2) echter in goede benadering herschreven worden als

$$\alpha(T = 25^\circ\text{C}) \stackrel{\text{not.}}{=} \alpha_0 = \frac{1}{\Delta T} \frac{\rho(T = 30^\circ\text{C}) - \rho(T = 25^\circ\text{C})}{\rho(T = 25^\circ\text{C})} = \frac{1}{\Delta T} \frac{R(T = 30^\circ\text{C}) - R(T = 25^\circ\text{C})}{R(T = 25^\circ\text{C})} \quad (4.5.a)$$

$$\alpha'(T = 25^\circ\text{C}) \stackrel{\text{not.}}{=} \alpha'_0 = \frac{1}{\Delta T} \frac{\rho'(T = 30^\circ\text{C}) - \rho'(T = 25^\circ\text{C})}{\rho'(T = 25^\circ\text{C})} = \frac{1}{\Delta T} \frac{R'(T = 30^\circ\text{C}) - R'(T = 25^\circ\text{C})}{R'(T = 25^\circ\text{C})} \quad (4.5.b)$$

waarbij $\Delta T = 5^\circ\text{C}$. Het vervangen van $\rho(T)$ door $R(T)$ en $\rho'(T)$ door $R'(T)$ in betrekking (4.5.a) en (4.5.b) is een gevolg van de aanname dat de geometrische factor l/S als constant mag worden verondersteld tussen 25°C en 30°C . De geldigheid van vergelijking (4.4) kan dus worden nagegaan m.b.v. de weerstandsmetingen uitgevoerd tijdens de stabilisatiestappen op 25°C en 30°C voor en na iedere temperatuurhelling. Tabel 4.2 geeft een overzicht van deze gegevens voor de uitgevoerde lineaire opwarmingsexperimenten. De betekenis van de laatste kolom wordt verder in de tekst besproken. Uit kolom 4 en 7 kan men besluiten dat de verandering van de TCR evenredig is met de hoeveelheid opgetreden structuurrelaxatie. De experimentele gegevens zijn dus in overeenstemming met de, op basis van de regel van Matthiessen afgeleide betrekking (4.4).

β ($^\circ\text{C}/\text{min}$)	$R(T=25^\circ\text{C})$ (Ω) (a)	$R'(T=25^\circ\text{C})$ (Ω) (a)	$R-R'(T=25^\circ\text{C})$ (Ω) (b)	α_0 ($10^{-6}/^\circ\text{C}$) (c)	α'_0 ($10^{-6}/^\circ\text{C}$) (c)	$\alpha'_0 - \alpha_0$ ($10^{-6}/^\circ\text{C}$) (d)	$\Delta K/K$ (%) (e)
0.1	189.351	187.350	-2.001	3549	3591	42	0.11
0.3	191.951	190.040	-1.911	3551	3589	38	0.06
0.5	190.430	188.584	-1.845	3555	3586	31	-0.11
1.0	187.461	185.750	-1.711	3551	3578	27	-0.16
2.0	186.687	185.092	-1.594	3553	3583	30	-0.02

^(a) $\pm 0.001 \Omega$

^(c) $\pm 3 \cdot 10^{-6} ^\circ\text{C}^{-1}$

^(b) $\pm 0.002 \Omega$

^(d) $\pm 5 \cdot 10^{-6} ^\circ\text{C}^{-1}$

^(e) $\pm 0.17 \%$

Tabel 4.2 : Deze tabel geeft een overzicht van de verandering van de elektrische weerstand, de TCR en de geometrie van het Al-1%Si dunne film systeem als gevolg van een lineair opwarmingsexperiment. Al de grootheden zijn bepaald m.b.v. de stabilisatiestappen op 25°C en 30°C . De opgegeven waarden zijn niet gecorrigeerd voor een verschil in startweerstand $R(T=25^\circ\text{C})$. Een accent duidt de uitgegloeide toestand aan. De grootheid $\Delta K/K$ stelt de relatieve geometrieverandering voor, zie (4.7).

Betrekking (4.4) impliceert eveneens dat een verandering van de elektrische weerstand zonder een bijhorende TCR verandering, wijst op een zuivere geometrieverandering van het preparaat. Dit is o.a. vastgesteld in elektromigratie-experimenten op Al-Si banen (BAL90). De waargenomen stijging van de elektrische weerstand is daar toegeschreven aan een daling van de baansectie t.g.v. holte-vorming (*void growth*).

b. Geometrieveranderingen t.g.v. structuurrelaxatie

Om de regel van Matthiessen te toetsen m.b.v. weerstandsmetingen is het belangrijk om te weten of de structuurrelaxatie blijvende geometrische veranderingen induceert. We zullen aantonen dat indien de regel van Matthiessen in het betreffende temperatuurinterval geldig is, dat dan de geometrieverandering t.g.v. de uitgevoerde

warmtebehandeling bepaald kan worden m.b.v. de gegevens van tabel 4.2. Vertrekken we van de wet van Pouillet die het verband beschrijft tussen de elektrische weerstand, de elektrische resistiviteit en de geometrie van een preparaat

$$R = \rho \frac{l}{S} \equiv \rho K \quad (4.6)$$

waarbij de geometrische factor l/S genoteerd is als K . De relatieve geometrieverandering t.g.v. de uitgevoerde warmtebehandeling wordt dan gegeven door ¹

$$\frac{\Delta K}{K} = \frac{K' - K}{K} = \frac{\alpha_0 \rho_0 K' - \alpha_0 \rho_0 K}{\alpha_0 \rho_0 K} \stackrel{(4.4)}{=} \frac{\alpha'_0 \rho'_0 K' - \alpha_0 \rho_0 K}{\alpha_0 K \rho_0} \stackrel{(4.6)}{=} \frac{\alpha'_0 R'_0}{\alpha_0 R_0} - 1. \quad (4.7)$$

De laatste kolom van tabel 4.2 toont de op deze manier berekende relatieve geometrieverandering $\Delta K/K$ voor de bestudeerde Al-1%Si preparaten. Uit deze resultaten kan men besluiten dat (binnen de meetonzekerheid) de defectrelaxatie in de bestudeerde metallisatiebanen geen meetbare geometrieveranderingen introduceert (weliswaar in de veronderstelling dat de regel van Matthiessen opgaat).

Dit besluit is volkomen in overeenstemming met de waargenomen temperatuurafhankelijkheid van $dR(T)/dT$ (zie figuur 4.12). Het voorspellen door de regel van Matthiessen dat voor iedere temperatuur $K(T) = K'(T)$, impliceert immers dat de vergelijking $dp/dT = dp'/dT$ overgaat in $dR/dT = dR'/dT$.

c. Het verklaren van de waargenomen R-veranderingen m.b.v. ρ -veranderingen

Een laatste controle die we nu nog kunnen uitvoeren is nagaan of de waargenomen verandering van de elektrische weerstand volledig te verklaren is m.b.v. de verandering van de resistiviteit ρ (geen bijdrage door geometrieverandering, d.i. $\forall T: K(T) = K'(T)$).

$$R'(T_0) \stackrel{(4.6)}{=} K'(T_0) \rho'(T_0) = K(T_0) \rho'(T_0) \stackrel{(4.4)}{=} K(T_0) \frac{\alpha_0}{\alpha'_0} \rho(T_0) \stackrel{(4.6)}{=} \frac{\alpha_0}{\alpha'_0} R(T_0) \quad (T_0 = 25^\circ\text{C}). \quad (4.8)$$

De op deze wijze berekende $R'(T_0)$ waarden zijn in tabel 4.3 genoteerd als $R'^{\text{th}}(T_0)$. Ze worden vergeleken met de experimenteel bepaalde $R'(T_0)$ waarden (kolom 3 in tabel 4.2), genoteerd als $R'^{\text{exp}}(T_0)$. Beide waarden komen, de meetonzekerheid in acht genomen, goed overeen.

¹ Om de notatie niet nodeloos te verzwaren is de temperatuurafhankelijkheid weggelaten. Al de grootheden (K, α, ρ en R) in formule (4.7) moeten genomen worden bij $T = T_0 = 25^\circ\text{C}$. Bij deze temperatuur is immers de TCR bepaalbaar m.b.v. weerstandsmetingen (zie (4.5)).

β (°C/min)	$R^{th}(T_0)$ (Ω) (a)	$R^{exp}(T_0)$ (Ω) (b)	$R^{th}(T_0) - R^{exp}(T_0)$ (Ω)
0.1	187.136	187.350	-0.21
0.3	189.919	190.040	-0.12
0.5	188.784	188.584	+0.20
1.0	186.046	185.750	+0.30
2.0	185.124	185.092	+0.03

^(a) $\pm 0.320 \Omega$

^(b) $\pm 0.001 \Omega$

Tabel 4.3 : Voor verschillende lineaire opwarmingsexperimenten is de experimenteel opgemeten preparaatweerstand op 25 °C van het uitgegloeide preparaat vergeleken met een berekende waarde. Deze berekende waarde wordt bekomen door aan te nemen dat de regel van Matthiessen geldig is, en dat de opgetreden relaxatie enkel toe te schrijven is aan een verandering van de resistiviteit ρ (zie betrekking (4.8)).

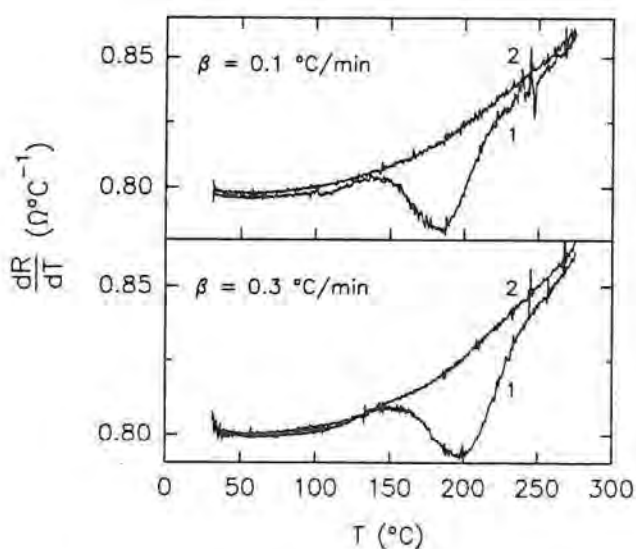
Opmerkingen

- Bovengenoemde experimenten zijn steeds uitgevoerd op gepassiveerde preparaten. Deze isolerende laag, die aangebracht wordt overheen heel het oppervlak van de geïntegreerde schakeling, beschermt de metallisatie tegen eventuele contaminaties, oxidatie, vocht, etc.. Het aanbrengen van een passivatielaag gebeurt meestal op een vrij hoge temperatuur (300 °C - 400 °C). Het is dan ook voor de hand liggend dat de aanwezigheid van de bescherm laag invloed zal hebben op de grootte van mechanische spanning in een metallisatie. Uitgebreide studies omtrent dit onderwerp zijn o.a. uitgevoerd door Korhonen (KOR90) en Flinn (FLI90). Figuur 4.14 toont het verloop van de puntsgewijze afgeleide dR/dT voor twee opeenvolgende opwarmingen van een niet-gepassiveerd preparaat (de volgorde van de opwarmingen is aangegeven met 1 en 2). Dit dR/dT -verloop is getoond voor twee lineaire opwarmingsexperimenten. In het gebied waar geen relaxatie optreedt is de dR/dT -curve van een niet-uitgegegloeid preparaat nu echter duidelijk verschoven t.o.v. deze van een uitgegloeid preparaat. Dit was niet zo bij de

gepassiveerde metallisatiebanen (zie figuur 4.12). Indien we aannemen dat ook voor de niet-gepassiveerde preparaten de regel van Matthiessen toepasbaar is, dan wijst deze verschuiving op een verandering van de baangeometrie, nl.

$$\forall T: \frac{dR'}{dT} = K' \frac{d\rho'}{dT} \stackrel{\text{Matth.}}{=} K' \frac{d\rho}{dT} \stackrel{(4.6)}{=} \frac{K'}{K} \frac{dR}{dT} = c^{te} \frac{dR}{dT}. \quad (4.9)$$

Deze geometrieveranderingen (waarschijnlijk sectieverandering) t.g.v. de uitgevoerde warmtebehandeling treden niet op bij de gepassiveerde systemen. Een mogelijke verklaring hiervoor is dat de passivatielaag elke expansie in de normale richting tegengewerkt, of dat de geometrieveranderingen bij gepassiveerde banen reeds opgetreden is tijdens de hoge-temperatuur passivatiebehandeling.

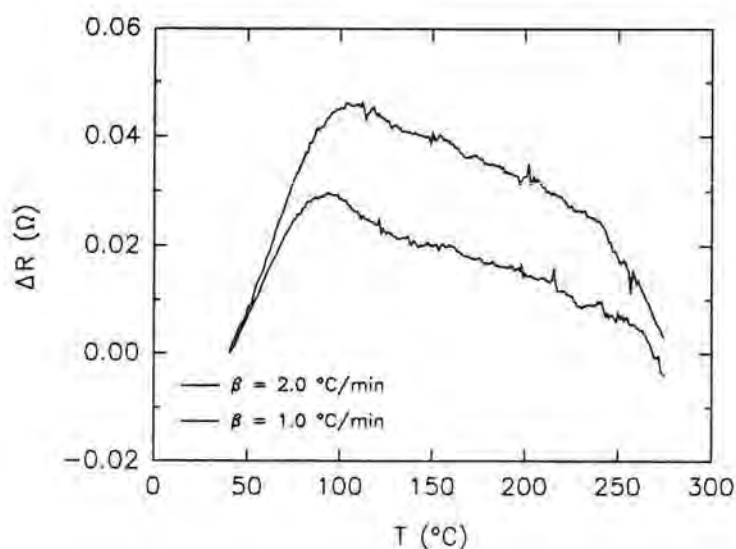


Figuur 4.14: Het verloop van de puntsgewijze afgeleide dR/dT voor twee opeenvolgende opwarmingen, genummerd met 1 en 2, van een niet-gepassiveerd preparaat.

- De gegevens getoond in figuur 4.13 vertonen een merkwaardige initiële stijging van de weerstandsdrijf ($T \leq 150$ °C). Deze stijging neemt toe naarmate de opwarm-snelheid groter wordt. Daar een toename van de weerstand nooit waargenomen is bij de isotherme uitgloe-experimenten is het zeer waarschijnlijk dat deze stijging geïnduceerd is door de gebruikte data-reductiemethode. Met name bevat het verschil van de uitgeloede en de niet-uitgeloede toestand (stap 5 en 12 in figuur 4.11) blijkbaar meer informatie dan enkel de irreversibele structuurrelaxatie. Het is zeer moeilijk te achterhalen of het hier een louter temperatuureffect betreft, dan wel een echt fysisch proces¹. Figuur 4.15 toont echter duidelijk aan dat het hier

¹ Een mogelijk fysisch proces dat aan de basis kan liggen van deze weerstandstijging, is het oplossen van de 1% silicium in de aluminium-matrix (shu66). Bij een te vlugge afkoeling is er mogelijkwijze te weinig tijd om een voldoende Si-precipitatie aan de Al-korrelgrenzen te kunnen garanderen. Op deze wijze is de hoeveelheid opgeloste silicium functie van de koelsnelheid β (gevarieerd met een factor 20). De toestand van het uitgeloede preparaat is op deze manier dus eveneens β -afhankelijk.

wel degelijk om een reversibel effect gaat. Deze figuur geeft de weerstandsverandering $\Delta R(T)$ weer van een reeds uitgegloeid preparaat dat opnieuw onderworpen werd aan het temperatuurprofiel getoond in figuur 4.11. De $\Delta R(T)$ -waarden zijn op een analoge wijze bekomen als deze getoond in figuur 4.13.



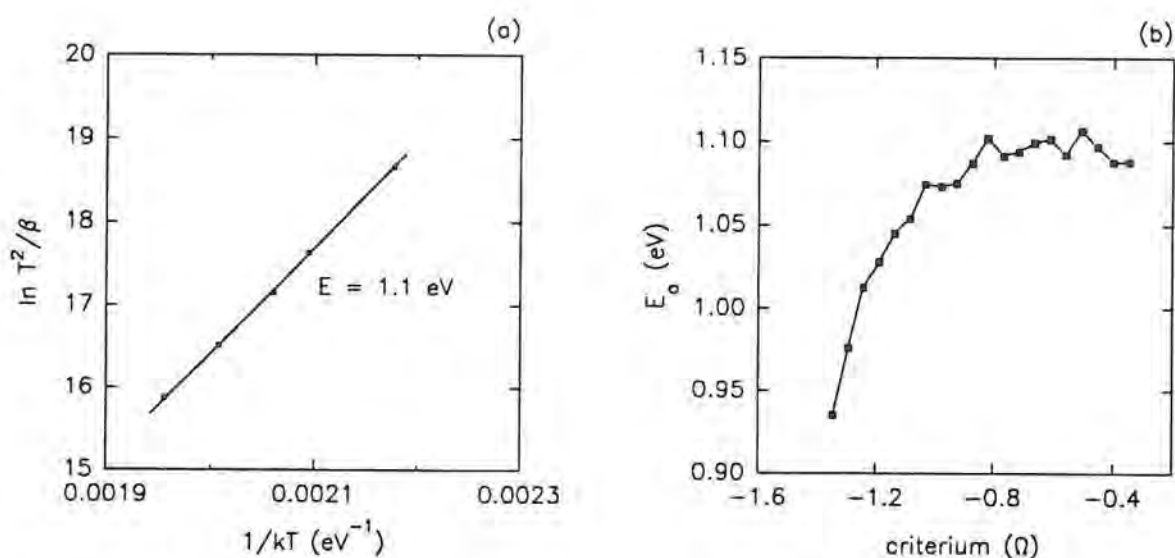
Figuur 4.15 : De weerstandsverandering t.g.v. verschillende lineaire opwarmingsexperimenten uitgevoerd op reeds uitgegloeide preparaten. De $\Delta R(T)$ -waarden zijn op een analoge manier bekomen als deze getoond in figuur 4.13.

- De in figuur 4.13 voorgestelde gegevens geven de weerstandsdaling weer van een $190\ \Omega$ metallisatie bij opwarming van $25\ ^\circ\text{C}$ tot $275\ ^\circ\text{C}$, en dit met een opwarmingssnelheid β . Deze gegevens zijn echter niet volledig vergelijkbaar met de resultaten voorgesteld in kolom 4 van tabel 4.2. Deze laatste resultaten geven immers de totale weerstandsdaling weer t.g.v. zowel de opwarming als de afkoeling. Daar de gloeifunctie $\theta(E, T, \beta)$ geen volledige stapfunctie is, zal er tijdens de afkoeling ook relaxatie optreden (weliswaar veel minder). De resultaten van tabel 4.2 vormen dus een bovengrens voor de in-situ opgemeten gegevens van figuur 4.13.

4.2.2 Het berekenen van de activatie-energie m.b.v. een één-activatie-energiemodel (lineaire opwarmingsexperimenten)

In de vorige paragraaf is aangetoond hoe men, vertrekkende van een warmtebehandeling met een lineair toenemende gloeitemperatuur, de relaxatie t.g.v. het verwijderen van de depositieschade in een Al-1%Si baan kan bepalen. Indien men nu aanneemt dat deze structuurrelaxatie gedreven wordt door een atomair proces met een éénduidige activatie-energie, dan kan deze activatie-energie berekend worden m.b.v. betrekking (2.8). Hiervoor worden, voor verschillende opwarmsnelheden β , de punten van gelijke weerstandsdrijf met elkaar verbonden. De verschillende snijpunten (T_i, β_i) liggen dan in een $\ln T^2/\beta$ vs. $1/kT$ grafiek op een rechte met de activatie-energie als richtingscoëfficiënt. Het resultaat wordt getoond in figuur 4.16.a en 4.16.b.

We kunnen nu deze activatie-energiebepaling herhalen voor andere driftcriteria. Figuur 4.16.b toont het resultaat van deze berekeningen waarbij het driftcriterium gevarieerd werd tussen -0.35Ω en -1.35Ω . Uit deze figuur is het duidelijk dat de berekende activatie-energie afhankelijk is van het gekozen driftcriterium. Dit betekent dus dat defectrelaxatie niet beschrijfbaar is met één activatie-energie (zie § 2.1.4.2). Figuur 4.16.b suggereert dat de relaxatie in het Al-1%Si systeem gedreven wordt door een spectrum van activatieprocessen gecentreerd rond 1.10 eV en met een minimale breedte in de orde van 0.2 eV. De vorm van het spectrum blijft echter onbekend. De energie bepaald in figuur 4.16.a en 4.16.b stelt een soort gemiddelde activatie-energie voor die verkregen wordt indien men aanneemt dat de relaxatie toch beschrijfbaar is met een één-activatie-energiemodel.



Figuur 4.16: a. Toepassing van vergelijking (2.8) op de gegevens van figuur 4.13, met als criterium $\Delta R(T) = -0.75 \Omega$.

b. De berekende activatie-energie als functie van het gekozen driftcriterium.

4.2.3 Het berekenen van het activatie-energiespectrum van de defect-relaxatie in een Al-1%Si baan (lineaire opwarmingsexperimenten)

Uit § 4.2.1 weten we hoe men uit de weerstandsgegevens, afkomstig van een lineair opwarmingsexperiment, de structuurrelaxatiegegevens kan extraheren. In § 4.2.2 hebben we aangetoond dat deze relaxatie gedreven wordt door een spectrum van activatie-energieën. In deze paragraaf zullen we tenslotte dit spectrum berekenen. Het formalisme om tot dit spectrum te komen werd uitvoerig besproken in § 3.3.2.

Het totale energiegebied waarbinnen de berekeningen zullen worden uitgevoerd is gekozen van 0 tot 3 eV. Dit interval wordt beschreven door $N = 2048$ punten. De gemiddelde temperatuur $\bar{T}$ behorende bij dit energie-interval kan gevonden worden m.b.v. een grafische voorstelling van betrekking (3.51) (zie ook figuur 3.9.a). Eens deze gemiddelde temperatuur bepaald, kunnen de temperaturen T_j behorende bij de veralgemeende temperaturen $\tau_j = j\Omega/N$, met $j: 0,1,\dots,N-1$, berekend worden. Dit gebeurt gebruikmakend van de vergelijkingen (3.57), (3.58) en (3.60). Initieel is aangenomen dat $\nu_0 = 2 \cdot 10^9$ Hz, d.i. de waarde die bekomen werd uit de isotherme gloeïexperimenten. In de volgende paragraaf zullen we dieper ingaan op deze keuze.

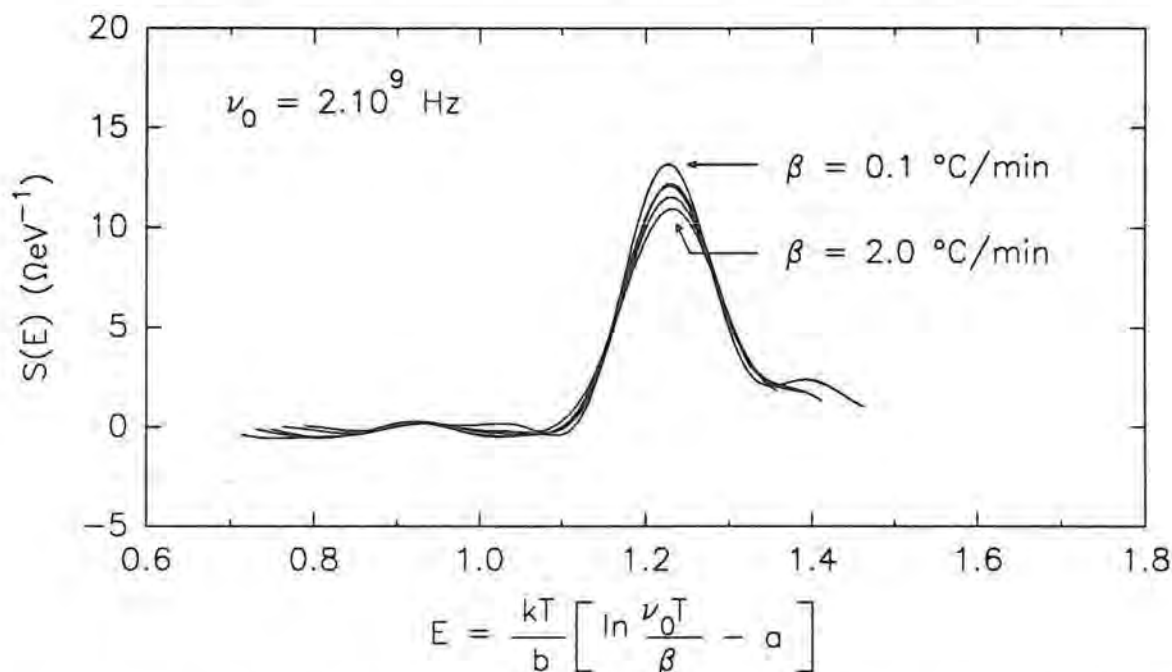
Indien de temperaturen T_j , behorende bij de equidistante τ_j -waarden, bepaald zijn, kan voor heel het energiegebied $(0, E^*\Omega) = (0 \text{ eV}, 3 \text{ eV})$ de functie $d(\Delta R(T_j))/dT_j$ berekend worden. In het experimenteel opgemeten temperatuurinterval (303 K, 548 K) gebeurt dit door interpolatie en afleiden van de $\Delta R(T)$ -waarden. Buiten dit interval bekomt men de $d(\Delta R(T_j))/dT_j$ -waarden door extrapolatie. Deze extrapolaties worden op zulk een manier uitgevoerd dat de periodieke uitbreiding van de $d(\Delta R(T_j))/dT_j$ -curve geen discontinuïteiten bevat. Eens de $d(\Delta R(T_j))/dT_j$ -curve bekend, wordt de veralgemeende afgeleide meetcurve $G(\tau)$ gevonden door gebruik te maken van vergelijking (3.37). Het nulde orde spectrum $S_0(E)$ wordt tenslotte bekomen na een inverse Fourier transformatie van het quotiënt van de Fourier getransformeerde van de veralgemeende afgeleide meetcurve $G(\tau)$ en de Fourier getransformeerde van de afgeleide van de gloeifunctie D (formule (3.39))

$$\hat{x}_{k(0)} = \frac{N \hat{g}_k}{\Omega \hat{d}_k} \quad (4.10)$$

Figuur 4.17 toont dit nulde orde spectrum $S_0(E)$ voor ieder van de uitgloeï-experimenten getoond in figuur 4.13. Bovenstaande manipulaties, vertrekkende van de ruwe $R(T)$ gegevens tot en met het invers Fourier transformeren van (4.10) neemt, op een 25 MHz - 80486-computer, ongeveer 16 seconden in beslag.

In bovenstaande berekeningen is de experimentele ruis opnieuw geëlimineerd m.b.v. een Fourier filter. De filterparameters bedroegen in dit geval $k_0 = 30$ en $\alpha_c = 1$. Merk op dat de waarde van de afsnij-index k_0 het driedubbele is van deze gebruikt bij de isotherme spectrumberekeningen. Het grote verschil in k_0 -waarde is een gevolg van

het vrijwel lineaire verband dat er nu bestaat tussen de activatie-energie en de uitgløeitijd. De lineaire opwarmtechniek is m.a.w. veel minder gevoelig aan lange termijn instabiliteiten en is daarom te verkiezen boven de isotherme meettechniek.



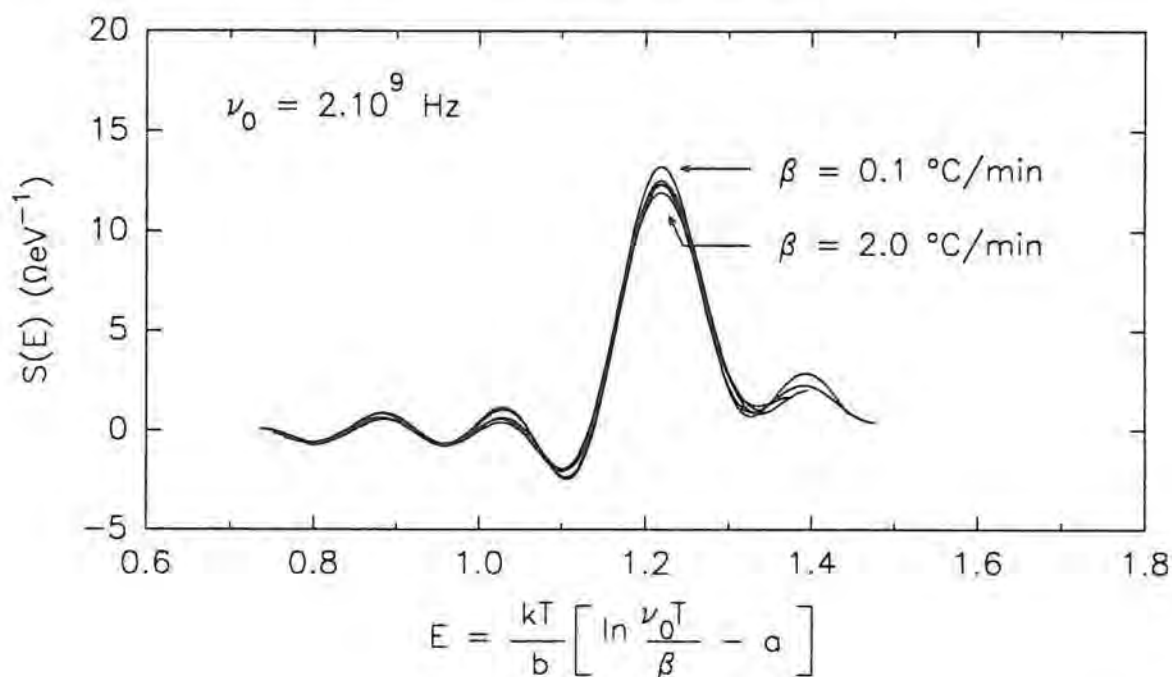
Figuur 4.17: De nulde orde spectra berekend a.d.h.v. de relaxatiegegevens getoond in figuur 4.13. De waarde van de frequentiefactor werd gekozen als $\nu_0 = 2.10^9$ Hz. De experimentele ruis werd verwijderd m.b.v. een Fourier filter met $k_0 = 30$ en $\alpha_c = 1$. Het volledige energie-interval waarbinnen de berekeningen zijn gebeurd is gekozen als (0 tot 3 eV). Dit interval werd beschreven met $N = 2048$ punten.

De getoonde nulde orde spectra zijn echter nog maar een eerste benadering van het eigenlijke spectrum $S(E)$. De hogere orde spectra $S_i(E)$, die convergeren naar het uiteindelijke spectrum $S(E)$, worden gevonden na een Inverse Fourier transformatie (ifft) van (3.49), d.i.

$$x_{(i)} = \text{ifft} \left\{ \frac{N \hat{g}_k - \hat{h}_k}{\Omega \hat{d}_k} \right\}. \quad (4.11)$$

Hierbij is $x_{(i)}$ de periodieke uitbreiding van het i^{de} orde spectrum $S_i(\varepsilon = E/kT)$. De berekening van de H-functie gebeurt op basis van het berekende $(i-1)^{\text{de}}$ orde spectrum. Volgens de definitie (3.42) wordt hiervoor het product van de gekende K-functie (zie (3.62)) met het $(i-1)^{\text{de}}$ orde spectrum, geïntegreerd over heel het veralgemeende energiegebied. Deze integraal werd bepaald met de methode van Simpson. Als gevolg van de vereiste nauwkeurigheid is deze integraalberekening het meest tijdrovende gedeelte van heel de spectrumberekening. Bij een opsplitsing van het totale energie-interval in $N = 2048$ deelintervallen duurt de totale berekening van een hoger-orde spectrum ongeveer 2 uur (25 MHz - 80486 computer).

Uit § 3.3.2.1.b weten we dat in de meeste gevallen het nulde orde spectrum reeds een zeer goede benadering vormt voor het eigenlijke spectrum $S(E)$. Dit wordt nogmaals aangetoond in figuur 4.18. Deze figuur toont de derde orde spectra $S^{(5)}(E)$ corresponderende met de relaxatiegegevens getoond in figuur 4.13. Deze resultaten zijn vrijwel identiek aan de nulde orde spectra getoond in figuur 4.17.



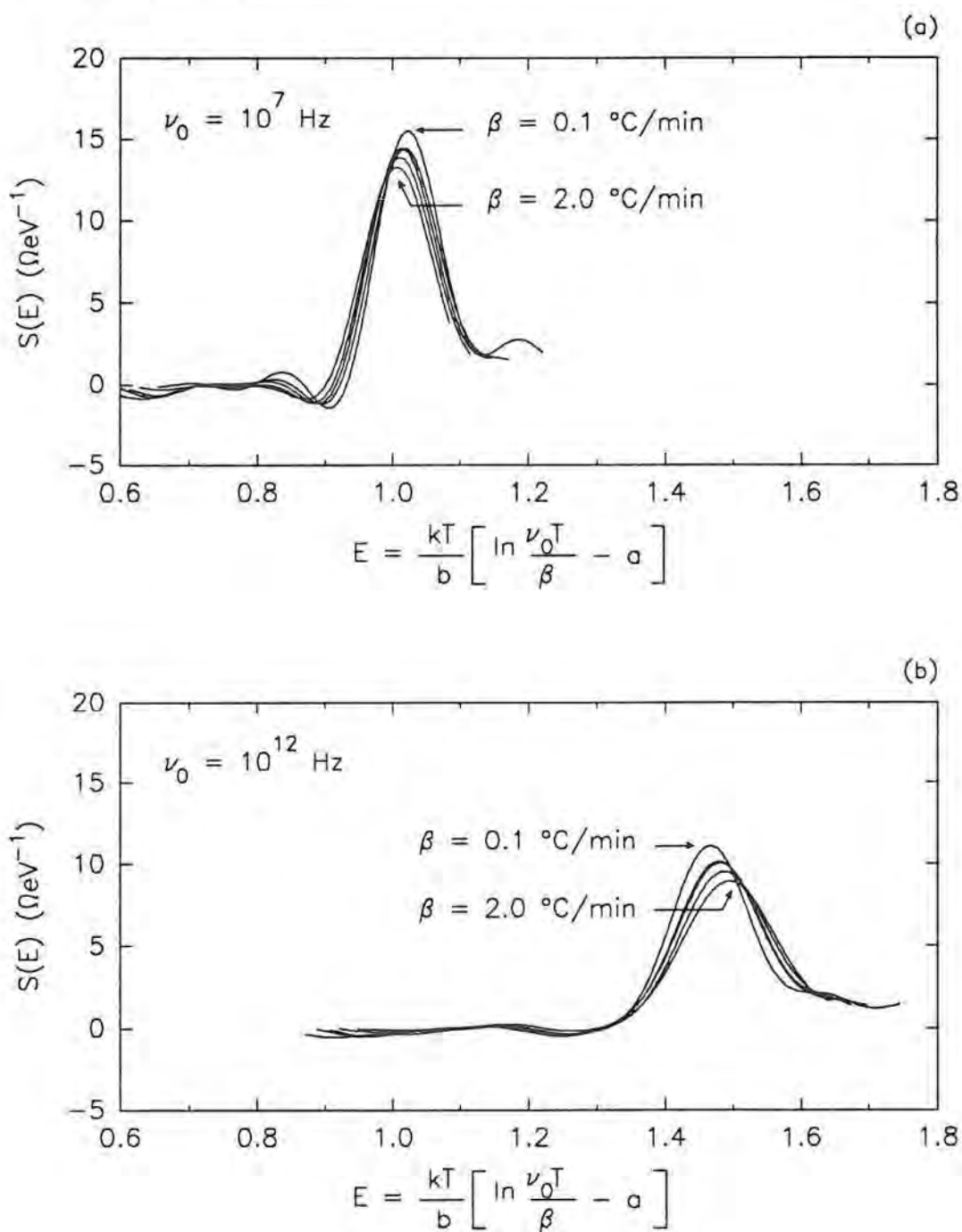
Figuur 4.18: De derde orde spectra berekend a.d.h.v. de relaxatiegegevens getoond in figuur 4.13.

4.2.4 De bepaling van de frequentiefactor ν_0 (lineaire opwarming)

De densiteit aan defecten (en dus ook het spectrum) wordt volledig bepaald door de voorgeschiedenis van het preparaat. De spectra bepaald uit een aantal lineaire opwarmingsexperimenten, uitgevoerd op een set identieke preparaten, moeten dus een volledig gelijk verloop hebben. De in figuur 4.17 en 4.18 getoonde spectra voldoen hier duidelijk aan. Betrekking (2.35) leert ons echter dat een verkeerde keuze voor de waarde van de frequentiefactor ν_0 aanleiding zal geven tot zowel een energieverhuizing als een amplitudewijziging van de berekende spectra. Figuur 4.19.a en 4.19.b illustreren dit voor de spectra behorende bij de gegevens uit figuur 4.13. De gegevens getoond in figuur 4.19.a zijn berekend met een te kleine frequentiefactor $\nu_0 = 10^7$ Hz, de berekeningen voor figuur 4.19.b daarentegen zijn uitgevoerd met een te grote frequentiefactor $\nu_0 = 10^{12}$ Hz.

Uit het bovenstaande blijkt dat de lineaire opwarmingstechniek bijzonder geschikt is voor een vlugge en nauwkeurige ν_0 -bepaling. Deze eigenschap is een gevolg van

enerzijds het ruime energiebereik van de meettechniek en anderzijds van een, experimenteel haalbare, grote variatie van de opwarmingssnelheid β (een factor 20 voor de gegevens van figuur 4.13).



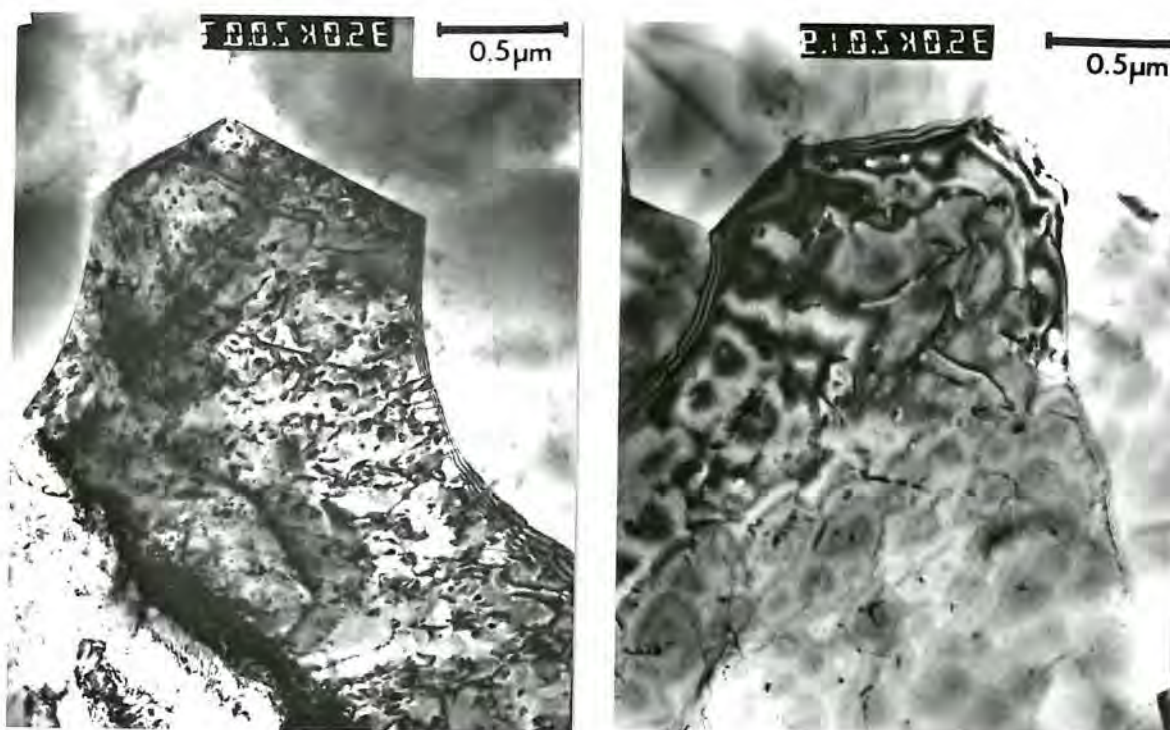
Figuur 4.19: De nulde orde spectra berekend a.d.h.v. de relaxatiegegevens getoond in figuur 4.13. De waarde van de frequentiefactor werd gekozen als $\nu_0 = 10^7 \text{ Hz}$ (figuur (a)), en $\nu_0 = 10^{12} \text{ Hz}$ (figuur (b)). De spectra zijn berekend onder dezelfde voorwaarden als de berekende spectra getoond in figuur 4.17.

De frequentiefactor ν_0 kan eveneens bepaald worden in het geval de relaxatie begrepen wordt in termen van een één-activatie-energiemodel. De pre-exponentiële factor kan dan gevonden worden uit de gefitte waarde van het intercept in een $\ln T^2/\beta$ vs. $1/kT$ voorstelling (zie (2.7) en (2.8)). Voor de gegevens van figuur 4.13 resulteert dit in een frequentiefactor die varieert tussen $5 \cdot 10^7$ Hz en $2 \cdot 10^{10}$ Hz. Dit activatie-energiemodel voorspelt dus eveneens een frequentiefactor die beduidend kleiner is dan de Debye frequentie. Het is niet meteen duidelijk of de gevonden variatie op de waarde van de frequentiefactor een echte fysische betekenis heeft en, zo ja, welke. In de § 4.3 en § 5.3 wordt hierop teruggekomen.

4.3 De fysische relevantie van het berekende AES

In de bovenstaande paragrafen zijn we op een uitgebreide manier ingegaan op de berekening van het spectrum van activatie-energieën voor defectrelaxatie van het Al-1%Si systeem. De fysische relevantie van zulk een berekend AES wordt echter volledig bepaald door de fysische relevantie van de basisvergelijkingen (2.20) en (2.23). In deze paragraaf zullen we aantonen dat de berekende functies $S(E)$ meer zijn dan een louter wiskundige oplossing van de integraalvergelijking (2.25), en dat ze met name een karakterisatie van de defectrelaxatie van het Al-1%Si systeem toelaten. Dit zal gebeuren door

- het defectrelaxatie-mechanisme toe te lichten,
- het voorspellend karakter van het model van Primak/Gibbs aan te tonen,
- een vergelijking te maken tussen de verschillende bepaalde activatie-energieën.

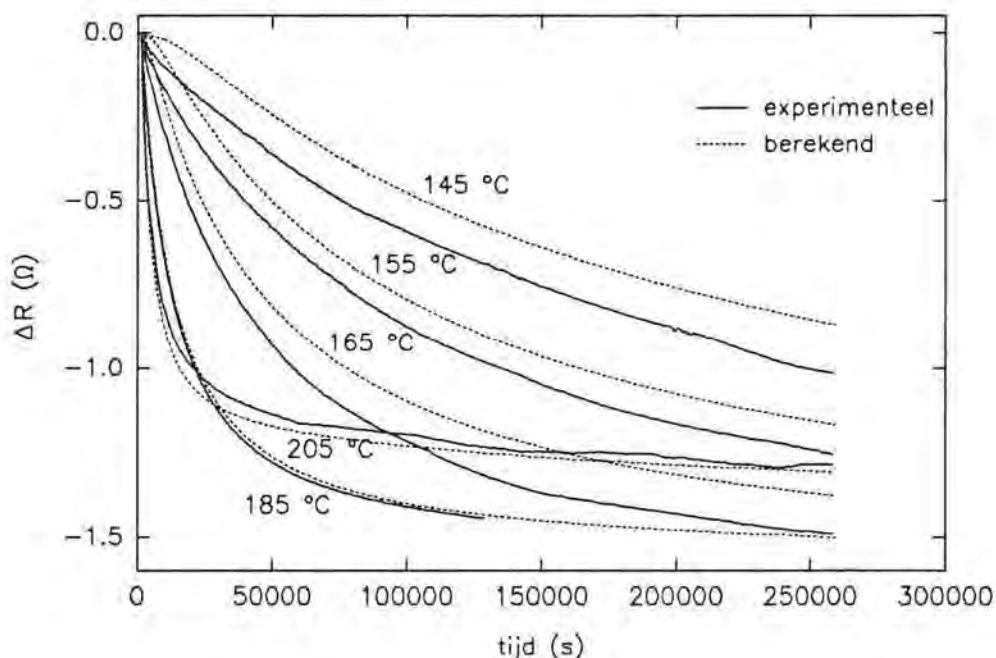


Figuur 4.20: (a) TEM-opname van een thermisch niet-voorbehandelde Al-1%Si metallisatie, (b) TEM-opname van een Al-1%Si metallisatie na een uitgloeijing op 230 °C.

Om een beter inzicht te krijgen in het fysisch proces dat aan de basis ligt van de defectrelaxatie van het Al-1%Si systeem, zijn uitgegloeide en niet-uitgegloeide preparaten onderzocht onder de optische microscoop en in de transmissie-elektronen-microscoop (TEM). Figuur 4.20.a toont een TEM-opname van een niet-uitgegloeide metallisatie (vergroting 35000x). Uit deze opname blijkt dat een niet-uitgegloeide Al-Si verbindingsaan zeer rijk is aan defecten, i.h.b. grotere defecten zoals dislocaties en dislocatielussen. Figuur 4.20.b toont een TEM-opname van een metallisatie nadat deze

gedurende 3 uur op 230 °C is geplaatst. Het is duidelijk dat, als gevolg van deze warmtebehandeling, het merendeel van de defecten verdwenen zijn. Dat dit uitgloeien van defecten niet gepaard gaat met rekristallisatie of korrelgroei is nagegaan m.b.v. optische interferometrie-opnamen.

We kunnen dus besluiten dat, de in dit werk uitgevoerde warmtebehandelingen, resulteren in het verwijderen van de schade die aangebracht werd tijdens het aanmaken van de dunne filmen ('sputteren'). Het thermisch herstel gaat, volgens figuur 4.20, gepaard met het elimineren van groepsdefecten, zoals o.a. dislocaties. Dit besluit is in overeenstemming met resultaten uit de literatuur (FLI87, GAR88, NIX89), waar het glijden en klimmen van dislocaties als belangrijkste mechanismen werden herkend voor de relaxatie in aluminium metallisatiebanen. Deze literatuurgegevens zijn gebaseerd op metingen waarbij de kromming van de baan (en dus ook de spanning in de baan) opgemeten werd m.b.v. een laser-afbuigtechniek.



Figuur 4.21 De gegevens aangegeven met de volle lijnen zijn de experimenteel opgemeten weerstandsveranderingen van vijf niet-voorbehandelde Al-1%Si metallisatiebanen. Deze isotherme resultaten zijn reeds getoond in figuur 4.5. De stippellijnen zijn berekende relaxatiecurven. Deze berekeningen zijn uitgevoerd vertrekkende van het activatie-energiespectrum bepaald uit het lineair opwarmingsexperiment met $\beta = 0.1$ °C/min.

Binnen het model van Primak en Gibbs wordt er geen enkele veronderstelling gemaakt over de aard van de proces(sen) die verantwoordelijk zijn voor de structuurrelaxatie. Wel werd er opgemerkt dat, indien de relaxatieprocessen betrekking hebben op de coöperatieve beweging van een grote groep atomen, de waarde van de parameter

ν_0 beduidend afwijkt van de Debye frequentie ($\nu_0 \approx 10^{12}$ Hz) (GIB83, NAB87). De gevonden 'lage' frequentiefactor $\nu_0 = 2 \cdot 10^9$ Hz voor de defectrelaxatie in het Al-1%Si dunne film systeem, is daarmee in overeenstemming.

Een ander argument dat de relevantie van de berekende spectra kan aantonen is gebaseerd op het voorspellend karakter van het model van Primak en Gibbs. Immers, indien de in figuur 4.18 getoonde spectra inderdaad de energieverdeling weergeven van de structuurrelaxatieprocessen in het Al-Si systeem, en indien deze relaxatie beschrijfbaar is binnen de context van het model van Primak en Gibbs, dan zou m.b.v. vergelijking (2.25) de eigenschapsverandering $\Delta P(T, t)$ t.g.v. een willekeurig isotherm of lineair opwarmingsexperiment moeten kunnen voorspeld worden. Om dit na te gaan zullen we a.d.h.v. één berekend spectrum al de opgemeten relaxatiecurven voorspellen. Vertrekken we bijvoorbeeld van het nulde orde spectrum berekend a.d.h.v. het $\beta = 0.1$ °C/min experiment (zie figuren 4.13 en 4.17). Integratie over heel het energiegebied van het product van dit spectrum $S(E)$ met de isotherme gloeifunctie $\theta(E, T, t)$,

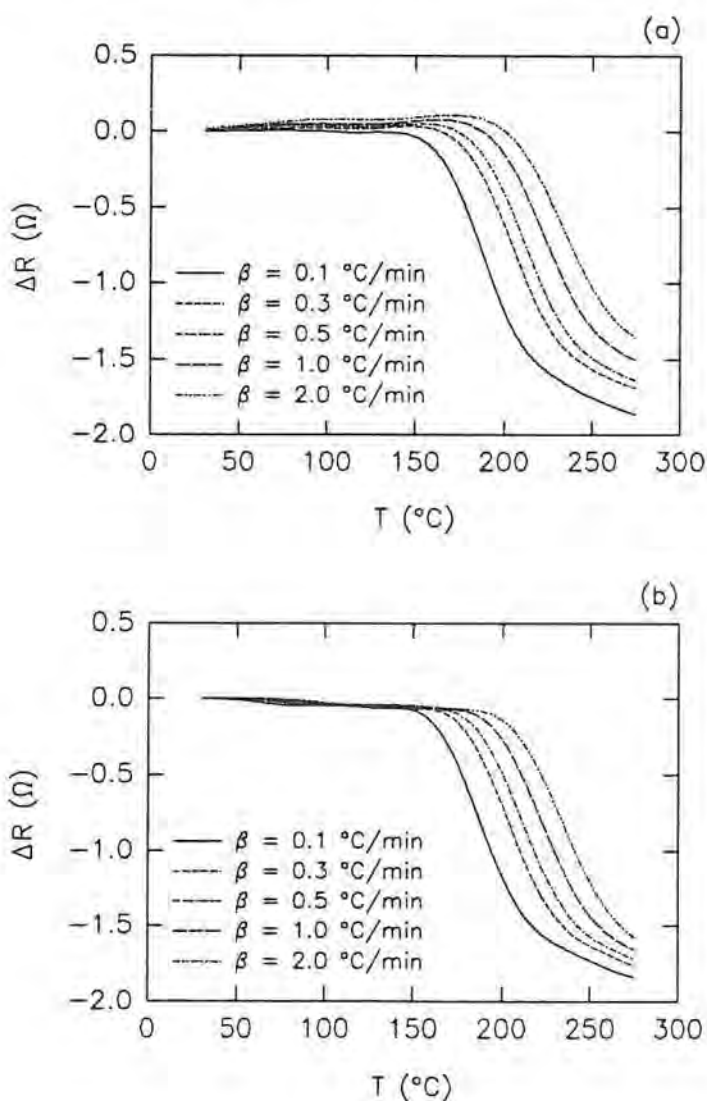
$$\int_{E=0}^{\infty} S(E) \theta(E, T, t) dE \quad \text{met} \quad \theta(E, T, t) = 1 - \exp(-\nu_0 t \exp(-E/kT)) \quad (4.12)$$

geeft voor de verschillende isotherme gloeitemperaturen $T = 145$ °C, ..., $T = 205$ °C, de eigenschapsveranderingen getoond in figuur 4.21. Opdat deze berekende resultaten te vergelijken zouden zijn met de experimenteel opgemeten gegevens zijn ook de voorspelde curven uitgezet t.o.v. de $P(t = 1200 \text{ s})$ waarde (zie § 4.1, figuur 4.5). Figuur 4.21 illustreert dat het algemeen temperatuurverloop van de voorspelde weerstandsveranderingen vrij goed overeenkomt met het experimenteel waargenomen temperatuurgedrag. De (kleine) afwijkingen tussen het reële en het voorspelde experiment zijn niet verwonderlijk. Het driftverlies t.g.v. de eindige opwarmsnelheid is immers zeer moeilijk af te schatten en is dus ook niet in rekening gebracht bij de theoretische voorspellingen. Om de relevantie van de voorspelde curven verder aan te tonen, zullen we hun amplitudes vergelijken met de werkelijk opgetreden eigenschapsdrift, nl. de driftwaarden bepaald m.b.v. de weerstandsmetingen uitgevoerd voor en na ieder isotherm uitgloeit-experiment. De voorspelde en opgemeten waarden zijn weergegeven in tabel 4.4.

Uit de voorgestelde resultaten is het duidelijk dat de voorspelde waarden een zeer realistische benadering zijn van de experimenteel waargenomen driftgegevens. Om het bewijs van de relevantie van de berekende functies $S(E)$ volledig te maken, zullen we nu, opnieuw vertrekkend van hetzelfde nulde orde spectrum $S(E)$, de overige uitgevoerde lineaire opwarmingsexperimenten voorspellen. Integratie over heel het energiegebied van het product van dit spectrum $S(E)$ met de gloeifunctie voor lineaire opwarmingen $\theta(E, T, \beta)$,

$$\int_{E=0}^{\infty} S(E) \theta(E, T, \beta) dE \quad \text{met} \quad \theta(E, T, \beta) = 1 - \exp\left(-\frac{v_0}{\beta} T E_2(E/kT)\right) \quad (4.13)$$

geeft voor de verschillende opwarmingssnelheden $\beta = 0.1$ °C/min, ..., $\beta = 2.0$ °C/min de eigenschapsveranderingen getoond in figuur 4.22.b.



Figuur 4.22 a. De experimenteel opgemeten weerstandsveranderingen van vijf niet-voorbehandelde Al-1%Si metallisatiebanen. De opwarmingssnelheid werd gevarieerd van 0.1 °C/min tot 2 °C/min (zie figuur 4.13).
b. De bijhorende voorspelde relaxatiegegevens. Deze voorspellingen zijn uitgevoerd vertrekkende van het energiespectrum bepaald uit het lineair opwarmingsexperiment met $\beta = 0.1$ °C/min.

Indien de reversibele initiële weerstandstijging buiten beschouwing wordt gelaten, zijn ook nu de voorspelde meetpunten representatief voor de experimenteel opgemeten

relaxatiegegevens. Zowel het temperatuurinterval waarin de relaxatie plaatsvindt als de amplitude van de relaxatie corresponderen zeer goed met de reëel waargenomen waarden.

T_a (°C)	ΔR^{exp} (Ω)	$\Delta R^{\text{voorspeld}}$ (Ω)
145	-1.007	-0.926
155	-1.214	-1.234
165	-1.467	-1.450
185	-1.549	-1.646
205	-1.677	-1.762

Tabel 4.4: Voor de verschillende isotherme experimenten is de op kamertemperatuur waargenomen weerstandsdriфт (kolom 2) vergeleken met de voorspelde weerstandsdriфт. Deze voorspellingen zijn gebeurd m.b.v. vergelijking (4.12) waarbij $S(E)$ het spectrum voorstelt bepaald uit het lineaire opwarmingsexperiment met $\beta = 0.1$ °C/min.

Een laatste argument dat we tenslotte nog willen aanhalen om de relevantie van de berekende spectra $S(E)$ aan te tonen, is de goede overeenkomst tussen de resultaten van de dwarsdoorsnede techniek (§ 4.2.2) en deze van de spectrumberekeningen. Indien we in acht nemen dat, als gevolg van de reversibele weerstandsstijging, de dwarsdoorsnede techniek resulteert in een te lage waarde voor de activatie-energie (de spectrumberekening is hier niet gevoelig aan), dan kunnen we stellen dat beide technieken eenzelfde waarde voor de activatie-energie opleveren, nl. $E \approx 1.2$ eV. Merken we hierbij op dat de dwarsdoorsnede techniek geen enkele veronderstelling maakt omtrent de kinetiek of de reactieorde van de optredende relaxatieprocessen (zie (2.1)).

4.4 Besluit

In dit hoofdstuk is een studie uitgevoerd omtrent de irreversibele defectrelaxatie van een Al-1%Si systeem. Bij irreversibele relaxatie bedoelen we hier de veranderingen die optreden enkel tijdens het eerste maal opwarmen van het preparaat. Er zijn zowel isotherme als lineaire opwarmingsexperimenten uitgevoerd. Uit deze experimenten blijkt dat de defectrelaxatie van het Al-1%Si systeem gedreven wordt door een spectrum van activatie-energieën gecentreerd rond 1.22 eV en met een breedte op halve hoogte $2\sigma \approx 0.1$ eV. De frequentiefactor is in de orde van $\nu_0 = 2 \cdot 10^9$ Hz.

5 Toepassing 2 : De structuurrelaxatie van een $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ amorfe legering

Amorfe legeringen zijn vaste metallieke verbindingen waarin iedere vorm van atomaire lange afstandsordening ontbreekt. Ze worden verkregen door de vloeibare fase van de legering extreem vlug af te koelen (koelsnelheid $> 10^5$ K/s) (DUW60). Als gevolg van deze vlugge afkoeling worden de atoomposities van de vloeibare toestand vrijwel volledig ingevroren. Onderwerpt men zo een systeem nu aan een warmtebehandeling dan treedt er een herschikking op van de atoomposities (CHE78,EGA83). Het systeem evolueert naar een stabielere toestand. Is de uitgloeitemperatuur lager dan de kristallisatietemperatuur dan gebeurt de atomaire herordening slechts gedeeltelijk. De legering behoudt dus in dit geval haar amorf karakter (met de bijhorende specifieke eigenschappen) maar er treedt wel een atomaire korte afstandsordening op (CHE83,EGA83). Deze verandering van de atoomstructuur, waarbij de legering dus in de amorfe toestand blijft, zullen we verder in de tekst aanduiden met 'structuurrelaxatie van een amorfe legering'.

De structuurrelaxatie van een amorfe legering gaat gepaard met een verandering van de macroscopische eigenschappen: het volume (BOT83), de elektrische resistiviteit (WOL84), de modulus van Young (BöH91), de warmtecapaciteit (ALL88), de Curie temperatuur (CHE76), het coërcitief veld (RIV85), ... Afhankelijk van de thermische voorgeschiedenis van het preparaat zijn deze veranderingen reversibel of irreversibel. Voor een thermisch niet-voorbehandelde amorfe legering zijn de eigenschapsveranderingen tijdens structuurrelaxatie echter voornamelijk een gevolg van irreversibele relaxatieprocessen (MUL81,BAR88). De bijdrage van de reversibele processen is in dit geval verwaarloosbaar. Binnen het model van Gibbs is deze opsplitsing in reversibele en irreversibele processen echter niet zo belangrijk. De relaxatie wordt begrepen a.d.h.v. een set processen waarvan de activatie-energie een continue verdeling vormt. Er wordt geen enkele veronderstelling gemaakt over de aard van de relaxatieprocessen (zie § 2).

De atomaire korte afstandsordening die plaatsvindt tijdens de structuurrelaxatie van de amorfe legering, gebeurt onder invloed van de lokale atoomverdeling. Als gevolg van het ontbreken van elke vorm van periodiciteit in de atoomposities, zijn amorfe legeringen dus het voorbeeld bij uitstek waar structuurrelaxatie niet beschreven kan worden m.b.v. één vaste activatie-energie. Structuurrelaxatie van amorfe systemen wordt daarom meestal begrepen in termen van een continu spectrum van activatie-energieën (BAR88,GIB83).

Amorfe legeringen zijn commercieel eenvoudig verkrijgbaar onder lintvorm. In het algemeen varieert de dikte van het lint tussen 20 μm en 60 μm , de breedte kan oplopen

tot 50 cm en de lengte is vrijwel onbeperkt. De eigenschappen van amorfe legeringen verschillen van legering tot legering. In vergelijking met kristallijne materialen vertonen ze echter toch een aantal zeer specifieke eigenschappen, nl.:

- een hogere elektrische weerstand dan de corresponderende kristallijne legeringen,
- een grote mechanische sterkte gecombineerd met een grote slijtageweerstand,
- een zeer goede corrosiebestendigheid,
- zacht magnetische eigenschappen (voor de magnetische legeringen).

De combinatie van al deze eigenschappen heeft ervoor gezorgd dat amorfe legeringen technologisch interessant zijn geworden (STA87,STA89). De praktische toepasbaarheid van amorfe legeringen wordt echter niet alleen bepaald door hun intrinsieke fysische en chemische eigenschappen. Ook hun stabiliteit op lange termijn is mede bepalend voor hun bruikbaarheid. De studie van de structuurrelaxatie van amorfe legeringen heeft dus naast een fundamentele waarde ook een toegepaste waarde.

In dit hoofdstuk zullen we de spectrumberekeningstechniek, voorgesteld in hoofdstuk 3, toepassen op het structuurrelaxatiegedrag van een amorfe $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ legering. Deze toepassing is duidelijk erg verschillend van het voorbeeld besproken in hoofdstuk 4. Waar de defectrelaxatie van een Al-1%Si metallisatie beschrijfbaar was met een smal gepiekt spectrum, verwachten we nu een bredere, uitgesmeerde spectrumvorm. De atomaire ordening die optreedt tijdens de structuurrelaxatie van een thermisch niet-voorbehandelde amorfe legering, vertrekt namelijk vanuit een volledig ongeordende atomaire configuratie. Ook de waarde van de frequentiefactor ν_0 kan verschillend zijn van de waarde gevonden voor de defectrelaxatie van een Al-1%Si metallisatie. De veranderingen tijdens de structuurrelaxatie worden nu immers vooral bepaald door mono-atomaire sprongen (FRI89).

Net zoals in hoofdstuk 4 is de studie van de structuurrelaxatie ook in dit hoofdstuk gebeurd m.b.v. elektrische weerstandsmetingen. Alhoewel de verandering van de elektrische weerstand een soort uitgemiddeld beeld weergeeft van variaties die plaatsvinden op microschaal, tonen de toepassingen beschreven in hoofdstuk 4 en 5 aan dat elektrische weerstandsmetingen toch een duidelijke relevantie hebben. Dit blijkt o.a. ook uit vergelijkende structuurrelaxatiestudies waar de verandering van de elektrische weerstand vergeleken wordt met de verandering van een andere fysische grootheid, b.v. de Curie temperatuur (KOM85) of de verandering van de warmtecapaciteit (ALL88).

In hoofdstuk 4 hebben we een uitgebreide vergelijking gemaakt tussen het gebruik van een één-activatie-energiemodel en het gebruik van een energiespectrummodel. Het betrof hier een relaxatiemechanisme met een smal gepiekt energiespectrum, zodat een beschrijving m.b.v. een één-activatie-energiemodel toch nog enigszins relevant was (in de literatuur wordt de defectrelaxatie van een AlSi-metallisatie trouwens meestal beschreven m.b.v. één vaste activatie-energie). In het geval van structuurrelaxatie van een amorfe legering zijn de meeste onderzoekers het er echter

over eens dat de relaxatie begrepen moet worden in termen van een breed activatie-energiespectrum. Het toepassen van een één-activatie-energiemodel heeft dus weinig zin en zal in dit hoofdstuk dan ook niet meer gebeuren.

Opmerking i.v.m. de meetreproduceerbaarheid

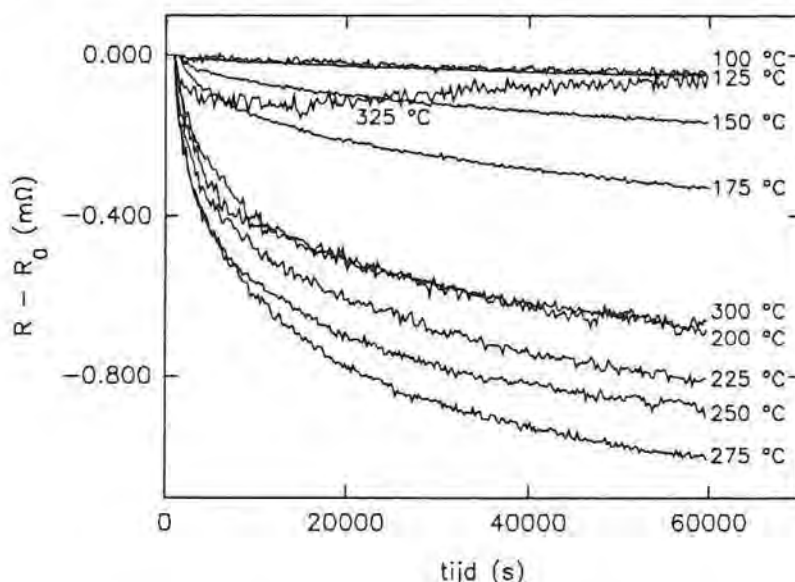
Uit onderzoeksresultaten (SIN85,FR189) blijkt dat zelfs bij industrieel vervaardigd amorf materiaal, niet alle delen van het lint in eenzelfde mate amorf zijn. Zo blijkt het structuurrelaxatiegedrag van preparaten geknipt uit de rand van het lint verschillend te zijn van het structuurrelaxatiegedrag van preparaten geknipt uit het centrale deel van het lint. Dit is in overeenstemming met waarnemingen waaruit blijkt dat tijdens het productieproces de buitenzijde van het lint een tragere afkoeling ondergaat in vergelijking met het centrale deel van het lint (FR189). Verder zijn er ook heel wat waarnemingen die op een anisotropie in de materiaaldichtheid wijzen (YAV85,SIN85) (bij dichtheid bedoelt men hier het gemiddeld aantal atomen per lengte-eenheid). Deze dichtheidsvariaties zijn mogelijk een gevolg van het één-richtingskarakter van het spuitproces (de dichtheid gemeten loodrecht op de lengterichting blijkt groter te zijn dan de materiaaldichtheid gemeten in de lengterichting van het lint).

Beide types inhomogeniteiten (graad van amorfheid + materiaaldichtheid) zorgen ervoor dat het in de praktijk vrijwel onmogelijk is om een aantal volledig identieke preparaten aan te maken. Dit heeft natuurlijk nadelige gevolgen voor de reproduceerbaarheid en systematiek van de relaxatiegegevens opgemeten tijdens isotherme en lineaire opwarmingsexperimenten. Tijdens de lineaire opwarmingsexperimenten is er ook nog de bijkomende moeilijkheid van mechanische spanningen die in het preparaat geïnduceerd worden t.g.v. de thermische uitzettingscoëfficiënt. Voor de spectrumberekening impliceert dit dat er weliswaar een algemene vorm van het spectrum bepaald kan worden, maar dat een universele bepaling (amplitude + positie op de energie-as) vrijwel onmogelijk wordt. In de volgende paragrafen hebben we toch geprobeerd om een systematische studie te maken omtrent het verouderingsgedrag van een amorfe $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ legering. Mogelijke verschillen in de amplitude tussen de verschillende opgemeten relaxatiecurven moet begrepen worden in het licht van bovenvermelde problemen ¹.

¹ In de literatuur gebeurt de spectrumberekening meestal aan de hand van maar één enkele experiment. De frequentiefactor ν_0 wordt dan meestal arbitrair als $\nu_0 = 10^{12}$ Hz gekozen (ALL88,RIO90).

5.1 Structuurrelaxatie van een $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ amorf legering t.g.v. een isotherme uitgloeibehandeling

In dit hoofdstuk wordt de structuurrelaxatie besproken van een commercieel verkrijgbare $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ amorf legering (merknaam Vitrovac 0040). De legering is aangekocht onder lintvorm (dikte $40\text{ }\mu\text{m}$, breedte 11.5 mm en lengte $\pm 65\text{ m}$). De preparaten zijn hieruit geknipt als stripjes met een lengte van 7 cm en een breedte van 5.5 mm (zo gelijk mogelijk). De weerstandswaarde van de preparaten is typisch in de orde van $200\text{ m}\Omega$. De bepaling van de weerstandswaarden gebeurt a.d.h.v. een meting van het elektrisch potentiaalverschil waarbij de meetstroom (100 mA) geleverd wordt door een externe calibrator. Het opwarmeffect t.g.v. het aanleggen van de meetstroom is verwaarloosbaar. Een uitgebreide beschrijving van de meetopstelling en de meettechniek is terug te vinden in hoofdstuk 1.



Figuur 5.1 : Het relaxatieverloop van thermisch niet-voorbehandelde $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ amorf legeringen tijdens verschillende isotherme experimenten. De verschillende curven zijn gecorrigeerd voor een eventueel verschil in startweerstand.

Figuur 5.1 toont voor verschillende isotherme uitgloeibehandelingen het relaxatieverloop van thermisch niet-voorbehandelde $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ preparaten. De totale uitgloeitijd bedraagt steeds 1000 minuten en de uitgloeitemperatuur varieert tussen $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ en $325\text{ }^{\circ}\text{C}$ met een temperatuurincrement van $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. De tijdoorsprong $t = 0$ is gekozen op het ogenblik dat de preparaattemperatuur nog $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ van de uitgloeitemperatuur verwijderd is. Omdat in de praktijk een deel van de relaxatieprocessen reeds wordt aangesproken tijdens de opwarming, is dit $t = 0$ moment dus gekozen vooraleer de uitgloeitemperatuur bereikt wordt. De referentiewaarde R_0 is de preparaatweerstand

bepaald op ongeveer 600 à 700 seconden na het $t = 0$ moment. De preparaattemperatuur is dan gestabiliseerd binnen ± 0.002 °C. Verder zijn de driftwaarden gecorrigeerd voor een eventueel geometrieverskil tussen de preparaten onderling. Als gevolg van deze schaling verkrijgen alle preparaten een gelijke weerstandswaarde op 25 °C, nl. 0.2Ω (zie ook § 4.1).

Analoog aan de toepassing besproken in hoofdstuk 4 zijn ook nu voor en na iedere isotherme gloeibehandeling stabilisatiestappen op 25 °C en 30 °C toegevoegd (zie figuur 4.4). M.b.v. deze referentiestappen is het opnieuw mogelijk een vergelijking te maken tussen de in-situ meetwaarden en de verandering van de elektrische weerstand op referentietemperatuur. Tabel 5.1 geeft een overzicht van de resultaten opgemeten op referentietemperatuur. Uit deze tabel blijkt dat de totaal opgetreden weerstandsverandering t.g.v. structuurrelaxatie toeneemt naarmate de uitgloeitemperatuur stijgt. Dat deze logische evolutie niet terug te vinden is in de in-situ resultaten (b.v. op de hoogste uitgloeitemperatuur is er vrijwel geen weerstandsdrijf waargenomen, zie figuur 5.1) is een gevolg van het driftverlies tijdens de opwarming. Dit driftverlies neemt toe naarmate de uitgloeitemperatuur stijgt (zie ook § 4.1). Zoals reeds vroeger aangetoond heeft dit driftverlies echter weinig invloed op de spectrumberekening.

T (°C)	R (T=25°C) (Ω) ^(a)	R' (T=25°C) (Ω) ^(a)	$\frac{R'-R}{R}$ (T = 25°C) (ppm) ^(b)
150	0.193796	0.193711	-439
200	0.210332	0.208848	-7055
250	0.208663	0.206679	-9508
275	0.187769	0.185321	-13037
300	0.184126	0.180745	-18362
325	0.205402	0.200928	-21782

^(a) $\pm 10^{-6} \Omega$

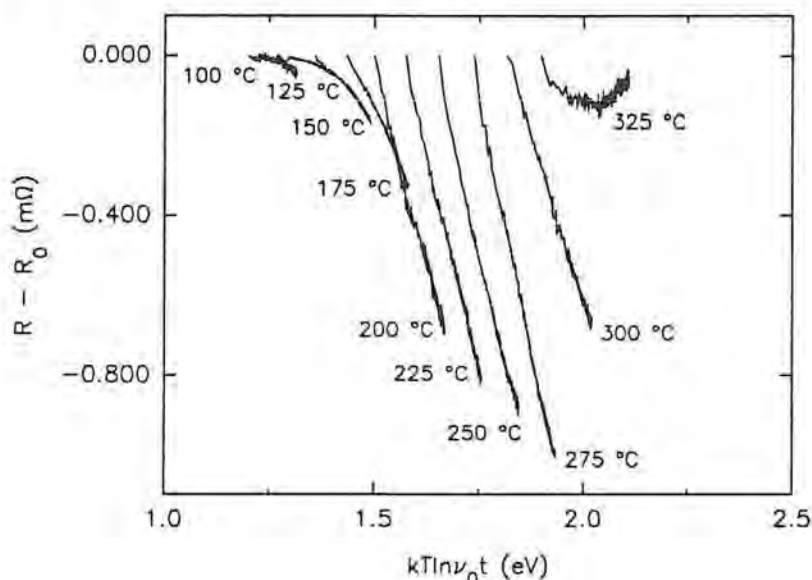
^(b) 0.1 %

Tabel 5.1 : Deze tabel geeft een overzicht van de verandering van de elektrische weerstand van niet-voorbehandelde $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{40}\text{B}_{40}$ amorfe legeringen als gevolg van verschillende isotherme opwarmingsexperimenten (zie ook figuur 5.1). De getabuleerde waarden R en R' zijn bepaald m.b.v. de stabilisatiestappen op 25 °C voor en respectievelijk na ieder experiment.

Figuur 5.2 toont de verschillende relaxatiecurven weergegeven in figuur 5.1 als functie van de energie $E = kT \ln v_0 t$. De waarde van de frequentiefactor is hier gekozen als $v_0 = 10^{13}$ Hz. Deze keuze zal worden toegelicht in § 5.3.

Het totale activatie-energie-interval bestrijkt nu het gebied van ongeveer 1.2 eV tot 2.2 eV, wat ongeveer 6 tot 7 maal breder is dan het activatie-energie-interval besproken in de vorige toepassing. De energiewaarde van 1.2 eV vormt in dit geval een ondergrens voor een praktisch uitgloeieperiment. Deze waarde wordt immers al

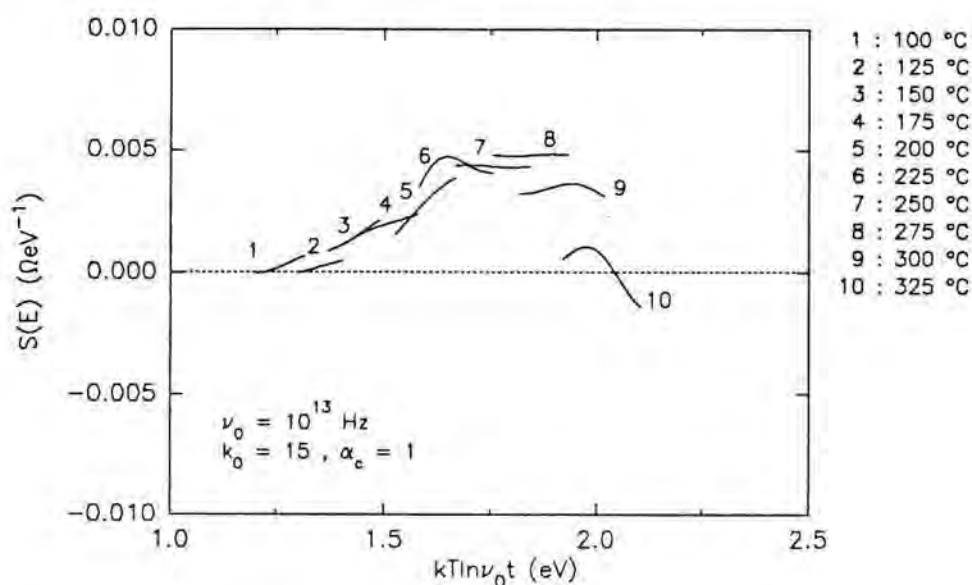
bereikt door het systeem gedurende een jaar op kamertemperatuur te bewaren. Verder kan uit de gegevens getoond in figuur 5.2 ook afgeleid worden dat in het temperatuurgebied van 200 °C tot 275 °C het relaxatieverloop een vrijwel lineaire functie van de energie is. Dit impliceert dat in een ruim energie-interval het spectrum een vrijwel constante waarde heeft. Het spectrum wordt immers in eerste benadering gegeven door de afgeleide van de eigenschapsverandering naar de energie (§ 2.2).



Figuur 5.2: De verandering van de elektrische weerstand als functie van de energie tijdens een isotherm gloeexperiment uitgevoerd op thermisch niet-voorbehandelde Fe₄₀Ni₄₀B₂₀ amorfe legeringen. De verschillende curven zijn gecorrigeerd voor een eventueel verschil in startweerstand. De grootte R_0 is de weerstandswaarde bij het begin van de isotherme behandeling. De waarde van de frequentiefactor is gekozen als $\nu_0 = 10^{13}$ Hz.

De spectrumberekening gebeurt in meerdere stappen. Deze stappen zijn zeer uitgebreid beschreven en gedemonstreerd in de hoofdstukken 3 en 4. Om niet in herhaling te vallen zullen we ons nu daarom beperken tot een korte beschrijving van de verschillende uitgevoerde tussenstappen. De meetpunten getoond in figuur 5.2 zijn eerst geïnterpoleerd en geëxtrapoleerd naar equidistante energiewaarden $E_j = j\Omega/N$, met $\Omega = 3$ eV en $N = 2048$. Op een voldoende grote afstand van het meetgebied zijn vervolgens de geëxtrapoleerde curven links en rechts op een constante waarde gebracht. Hierdoor verkrijgen de afgeleide meetpunten een continue periodieke uitbreiding. Toepassing van vergelijking (3.25) op de geëxtrapoleerde afgeleide meetcurve resulteert tenslotte in de verschillende deelspectra getoond in figuur 5.3. In deze berekeningen is de ruiseliminatie gebeurd m.b.v. een Fourier filter met $k_0 = 15$ en $\alpha_c = 1$.

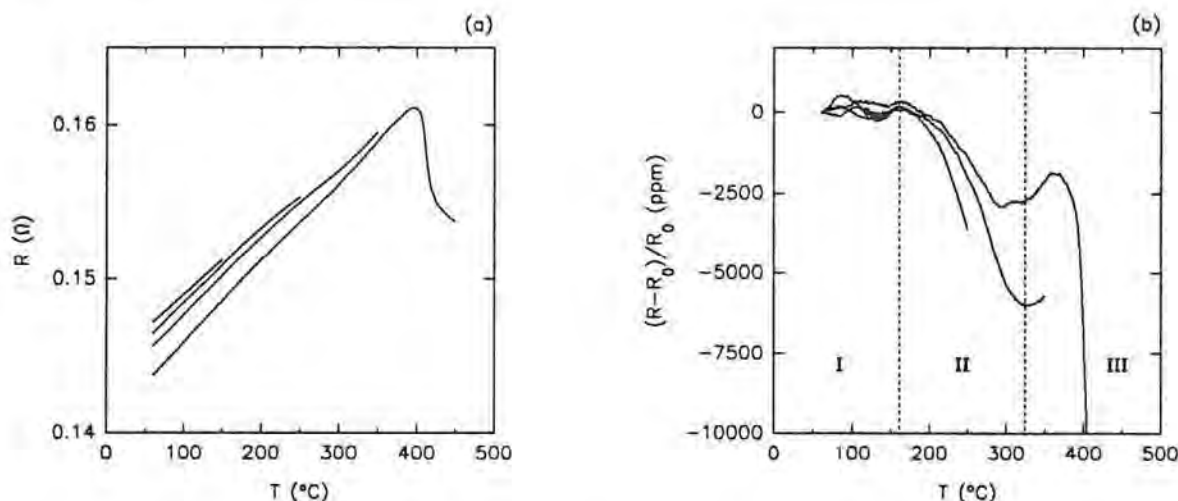
Ondanks het feit dat de verschillende deelspectra qua amplitude niet zo goed met elkaar aansluiten, is de algemene vorm van het globale spectrum toch goed herkenbaar. In het gebied van 1.2 eV tot 1.5 eV heeft het spectrum $S(E)$ een zeer kleine positieve waarde waarna het zachtjes oploopt totdat het de maximale waarde bereikt in de buurt van 1.7 eV. Tussen 1.7 eV en 1.85 eV heeft het spectrum een vrijwel constante waarde. In dit gebied treedt de zogenaamde Int-kinetiek op, d.i. wanneer de eigenschapsverandering lineair varieert als functie van Int (GIB84) (zie figuur 5.2, 200 °C → 275 °C). Vanaf 1.85 eV neemt de spectrumamplitude dan weer af en wordt tenslotte nul in de buurt van 2.0 eV. De negatieve spectrumwaarden boven de 2.0 eV wijzen op het begin van kristallisatie (zie § 5.2).



Figuur 5.3 : De berekende spectra $S(E)$ behorende bij de isotherme relaxatiegegevens getoond in figuur 5.1. De frequentiefactor is gekozen als $\nu_0 = 10^{13} \text{ Hz}$. In de berekeningen werd een Fourier filter met $k_0 = 15$ en $\alpha_c = 1$ gebruikt.

5.2 Structuurrelaxatie van een $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ amorf legering t.g.v. lineaire opwarmingsexperimenten

Figuur 5.4 toont het verloop van de elektrische weerstand R van een amorf $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ preparaat opgemeten tijdens vier opeenvolgende lineaire opwarmingsexperimenten ($\beta = 1.0^\circ\text{C}/\text{min}$) waarbij de maximale temperatuur stelselmatig verhoogd is. In de weerstandscurven kan men duidelijk drie gebieden herkennen. Tijdens het begin van de opwarming (tot $\pm 150^\circ\text{C}$) neemt de weerstand vrijwel lineair toe met de temperatuur. De weerstandsvariatie wordt hier volledig bepaald door de TCR, welke een waarde heeft van ongeveer $360 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$. Bij verder opwarmen wordt op deze lineaire stijging, de weerstandsval t.g.v. structuurrelaxatie gesuperponeerd. In het laatste gebied, d.i. voor temperaturen boven de 325°C , treedt er kristallisatie op¹. De weerstandsval die hiermee gepaard gaat is beduidend groter dan de weerstandsval t.g.v. structuurrelaxatie en overstijgt zelfs de normale weerstandstoename t.g.v. de TCR-bijdrage.



Figuur 5.4: a. Het verloop van de elektrische weerstand van een amorf $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ legering opgemeten tijdens vier opeenvolgende lineaire opwarmingen ($\beta = 1^\circ\text{C}/\text{min}$).

b. Het weerstandsverloop, getoond in (a), gecorrigeerd voor de TCR-bijdrage. De verticale stippellijnen geven de gebieden aan met een verschillend weerstandsverloop.

I : enkel TCR-bijdrage.

II : structuurrelaxatie.

III : kristallisatie.

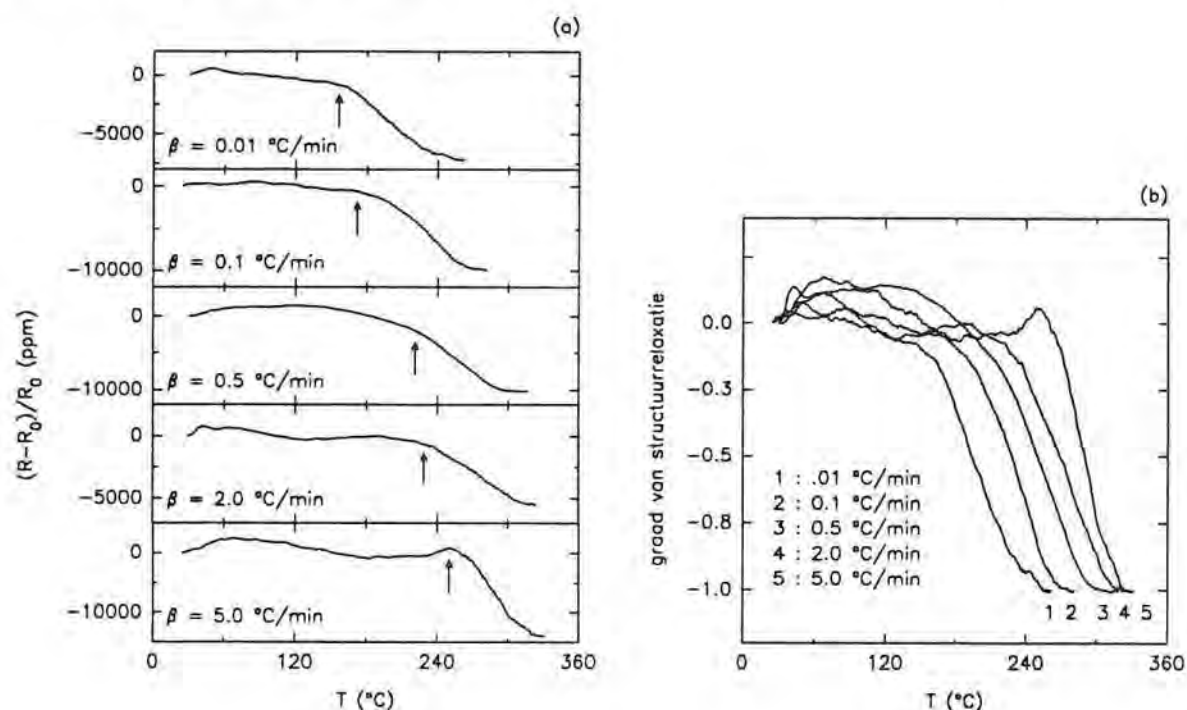
R_0 is de weerstandswaarde bij 25°C , opgemeten vóór iedere lineaire opwarming.

Figuur 5.4.b toont voor hetzelfde lineaire opwarmingsexperiment, het temperatuur-onafhankelijke gedeelte van de weerstand, d.i. de opgemeten weerstandswaarden

¹ De kristallisatietemperatuur is natuurlijk functie van de opwarmingssnelheid β . Meestal wordt de kristallisatietemperatuur gedefinieerd voor $\beta = 1.0^\circ\text{C}/\text{min}$ (VAC00).

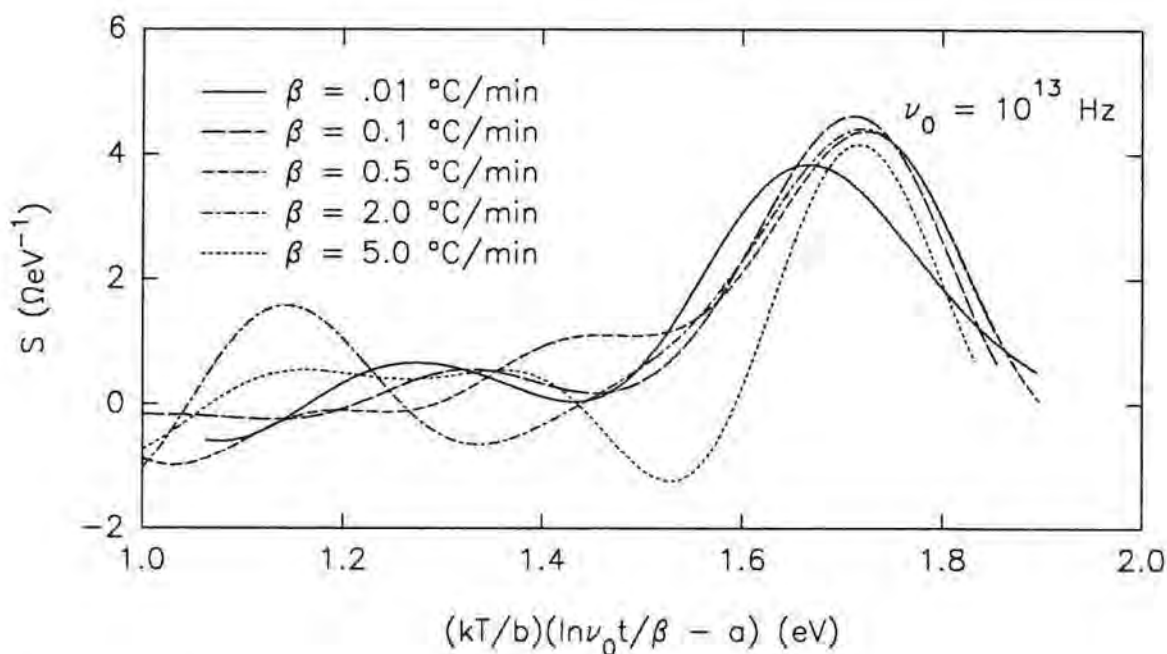
(zie (a)) gecorrigeerd voor de TCR-bijdrage. De drie gebieden met een verschillend weerstandsverloop zijn aangegeven met verticale stippellijnen. Uit deze figuur kan men zien dat de weerstandsval t.g.v. kristallisatie voorafgegaan wordt door een kleine weerstandstoename. Deze toename (die eveneens waarneembaar is in de isotherme resultaten, zie figuur 5.2, $T = 325^\circ\text{C}$), is o.a. ook waargenomen m.b.v. DSC-metingen (MUL83). Ze is mogelijkwijze toe te schrijven aan een tijdelijke verhoging van de interne energie als gevolg van de vorming van nano-kristallieten. Omdat we ons in dit hoofdstuk beperken tot de structuurrelaxatie van amorfe legeringen zijn de lineaire opwarmingsexperimenten steeds beëindigd vooraleer deze fase van de kristallisatie bereikt wordt.

Figuur 5.5.a toont het structuurrelaxatiegedrag van de $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ amorfe legering opgemeten tijdens verschillende lineaire opwarmingsexperimenten. De opwarmingssnelheid β varieert over een factor 500, waarbij de hoogste opwarmingssnelheid, nl. $\beta = 5^\circ\text{C}/\text{min}$, toch nog een voldoende thermisch evenwicht garandeert tussen het preparaat en de Pt100-sensor.



Figuur 5.5: a. Deze figuur toont de relatieve weerstandsverandering van een amorfe $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ legering t.g.v. verschillende lineaire opwarmingsexperimenten. De weerstandsverandering t.g.v. structuurrelaxatie is bekomen door van de opgemeten $R(T)$ -gegevens de lineaire TCR-bijdrage af te trekken. De verticale pijltjes geven de start van de structuurrelaxatie aan.
b. De gegevens van (a) genormeerd op eenzelfde waarde. De verticale as beschrijft nu de mate van structuurrelaxatie. De waarde -1 komt overeen met een volledig gerelaxeerd preparaat, de waarde 0 duidt op de structuur van een onbehandeld preparaat.

De gegevens getoond in figuur 5.5.a zijn bekomen door het verschil te maken tussen de weerstandsdata opgemeten tijdens de lineaire opwarming en de bijdrage van de TCR. Deze TCR-bijdrage wordt gevonden door, voor lage temperaturen ($T < 100$ °C), de experimenteel opgemeten $R(T)$ -waarden te fitten aan een rechte. Hierbij wordt dus verondersteld dat in het temperatuurgebied tot 100 °C er geen structuurrelaxatie optreedt en dat in dit temperatuurgebied de weerstand lineair toeneemt als functie van de temperatuur¹. De verticale pijltjes in figuur 5.5.a geven de temperatuur aan waarbij de weerstandsdaling t.g.v. structuurrelaxatie zeer beduidend wordt. Het systematisch opschuiven van dit punt voor grotere opwarm snelheden β , is in overeenstemming met het idee dat de structuurrelaxatie een energie gedreven proces is ($E = (kT/b)(\ln \nu_0 t / \beta - a)$),



Figuur 5.6 : De berekende nulde orde spectra behorende bij de relaxatiegegevens weergegeven in figuur 5.5.a. De frequentiefactor werd genomen als $\nu_0 = 10^{13}$ Hz. In de berekeningen werd een Fourier filter met $k_0 = 12$ en $\alpha_c = 1$ gebruikt.

Het totale energiegebied waarbinnen de spectrumberekening is uitgevoerd is gekozen als het interval van 0 eV tot 3 eV. Dit interval wordt beschreven door $N = 2048$ punten. Zoals reeds besproken in § 3.3.2 en § 4.2.3 kan bij ieder punt j , met $j: 0, 1, \dots, N-1$, een veralgemeende temperatuur τ_j en een temperatuur T_j bepaald worden. De afgeleide meetcurve $d(\Delta R(T))/dT_j$ wordt dan gevonden door de experimentele meetpunten af te leiden naar de gemeten temperaturen T en vervolgens te interpoleren en te extrapoleren naar de berekende T_j -waarden. De extrapolaties worden opnieuw zó

¹ Deze manier om de structuurrelaxatiegegevens te bepalen uit de opgemeten $R(T)$ -gegevens is duidelijk niet zo goed als de datareductiemethode besproken in § 4.2. De experimentele problemen verbonden aan de gebruikte meettechniek (zie opmerking § 5) maken het gebruik van een tweede opwarming als referentie voor de eerste opwarming echter onmogelijk.

uitgevoerd dat de afgeleide meetcurve continu en periodiek uitbreidbaar is. De veralgemeende afgeleide meetcurve $G(\tau)$ wordt dan gevonden door toepassen van vergelijking (3.37). Tenslotte wordt het nulde orde spectrum bekomen door de Fourier getransformeerde van de veralgemeende afgeleide meetcurve in te vullen in betrekking (3.49) (de correctie-integraal $H(\tau)$ is dan nul). Het resultaat van deze berekeningen is getoond in figuur 5.6. Al deze berekeningen zijn uitgevoerd met de aanname dat $\nu_0 = 10^{13}$ Hz. Deze keuze wordt toegelicht in de volgende paragraaf.

Figuur 5.6 toont het berekende nulde orde spectrum $S_0(E)$ voor de verschillende lineaire opwarmingsexperimenten van figuur 5.5.b. Deze spectra zijn berekend a.d.h.v. genormeerde meetdata omdat in dit geval enkel de vorm en de positie van het spectrum relevant zijn. In de berekeningen is de experimentele ruis verwijderd m.b.v. een Fourier filter met $k_0 = 12$ en $\alpha_c = 1$. Als gevolg van de zeer traag variërende vorm van het spectrum vallen deze nulde orde spectra vrijwel volledig samen met het eigenlijke spectrum $S(E)$. Het berekenen van de hogere orde spectra $S_i(E)$ levert m.a.w. geen nieuwe informatie op.

Indien het resultaat van de spectrumberekening op basis van de lineaire opwarmingsexperimenten (figuur 5.6) vergeleken wordt met het resultaat bekomen a.d.h.v. isotherme uitgloeï-experimenten (figuur 5.3), dan kan men concluderen dat de globale spectrumvorm in beide gevallen gelijkaardig is: de spectrumpiek bestrijkt een gebied van 0,4 à 0,5 eV en is gecentreerd rond een energiewaarde van 1,75 eV. Indien beide resultaten echter meer in detail met elkaar vergeleken worden dan zijn er toch een aantal verschillen. Het meest opvallende verschil is het ontbreken van een afgevlakte piektop in het geval van de lineaire opwarmingsexperimenten. Het is niet duidelijk of dit verschil een gevolg is van de experimentele problemen verbonden aan de gebruikte meettechniek, dan wel of dit verschil een meer fundamentele oorzaak heeft. In dit laatste geval zou een mogelijke suggestie bijvoorbeeld kunnen zijn dat de frequentiefactor ν_0 geen constante maar een functie van de energie is. Een verandering van de ν_0 -waarde heeft immers een verschillend effect op de spectrumvorm bekomen uit een lineair opwarmingsexperiment of uit een isotherm experiment (zie (2.34) en (2.35)). Op dit probleem wordt teruggekomen in de volgende paragraaf.

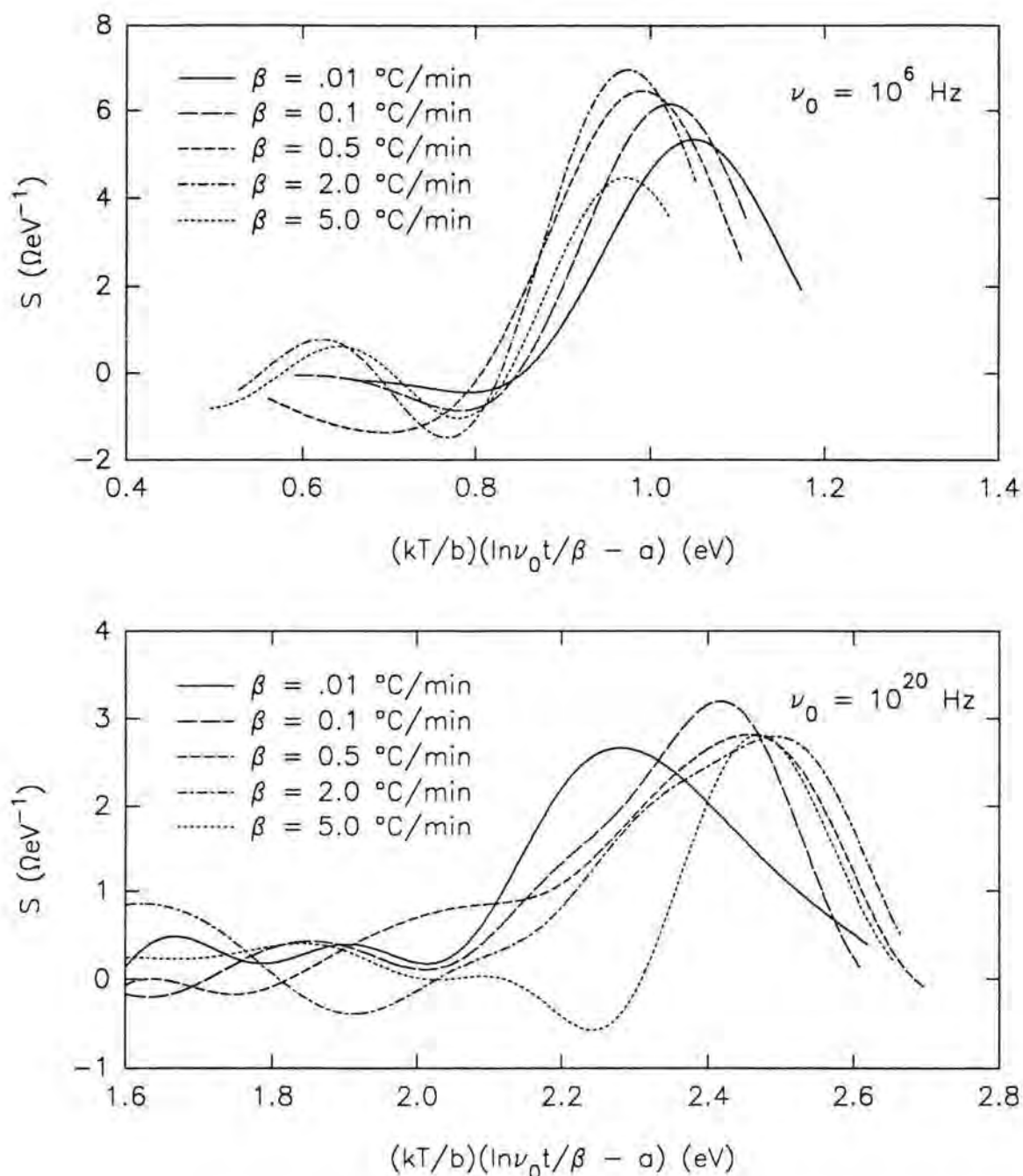
5.3 De bepaling van de frequentiefactor ν_0 voor de structuurrelaxatie van een $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ amorf legering

In de twee voorgaande paragrafen § 5.1 en § 5.2 is de irreversibele structuurrelaxatie van een amorf legering geanalyseerd in termen van een distributie van activatie-energieën. De positie van deze distributie op de energie-as wordt in hoge mate bepaald door de gekozen waarde van de frequentiefactor (zie o.a. betrekking (2.34) en (2.35)). In § 4.2.4 is een techniek voorgesteld die een correcte bepaling van ν_0 mogelijk maakt. Deze techniek gaat ervan uit dat de activatie-energiespectra bepaald a.d.h.v. verschillende verouderingsexperimenten, identiek moeten zijn. We zullen deze techniek nu toepassen op de lineaire opwarmingsdata getoond in figuur 5.5.b. Verder zal er tevens een vergelijking worden gemaakt met een recent gepubliceerde ν_0 -bepalingstechniek (KRÜ92).

De spectra bepaald uit verschillende lineaire opwarmingsexperimenten, uitgevoerd op identieke preparaten, moeten identiek zijn. Dit is echter enkel het geval indien de waarde van de frequentiefactor correct gekozen is. Bij een verkeerde keuze van ν_0 treedt een horizontale verschuiving van het spectrum op, waarbij de grootte van deze verschuiving functie is van de opwarmsnelheid β (zie figuur 4.19). In § 4.2.4 is aangetoond dat op deze wijze een bijzonder vlugge en nauwkeurige ν_0 -bepaling mogelijk is. In het geval van de structuurrelaxatie van de $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ amorf legering zijn er echter twee complicaties. Vooreerst is het (binnen de gebruikte meetopstelling) vrijwel onmogelijk om het relaxatiegedrag van identieke preparaten te vergelijken en ten tweede is de bredere spectrumvorm vrij ongevoelig aan kleine energieverhuivingen. Als gevolg hiervan zal de onzekerheid op de gevonden ν_0 -waarde dan ook vrij groot zijn (geschat in de orde van een factor 10).

In figuur 5.7.a en figuur 5.7.b zijn de spectra weergegeven die corresponderen met de gegevens van figuur 5.5.b. In het eerste geval zijn de berekeningen uitgevoerd met een te kleine frequentiefactor $\nu_0 = 10^6$ Hz, in het tweede geval is een te grote frequentiefactor $\nu_0 = 10^{20}$ Hz gebruikt. Beide figuren illustreren opnieuw de systematische verschuiving van de energiespectra indien de verkeerde ν_0 -factor gekozen wordt. De waarde $\nu_0 = 10^{13}$ Hz, die gebruikt is in de berekeningen van § 5.1 en § 5.2, is gevonden door te eisen dat de spreiding op de energiepiek-posities minimaal moet zijn. Deze waarde is in goede overeenstemming met gepubliceerde ν_0 -waarden van o.a. Gibbs ($\nu_0 = 10^{14}$ Hz (GIB85)) en De Ceuninck ($\nu_0 = 2$ tot $8 \cdot 10^{13}$ Hz (DEC91)). Beide auteurs gebruikten voor de $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ legering de temperatuurafhankelijkheid van het cross-over effect om de frequentiefactor te bepalen (zie § 2.3.2).

Recent is er een nieuwe ν_0 -bepalingstechniek gepubliceerd (KRÜ92) waarbij de evaluatie van de frequentiefactor onafhankelijk van de activatie-energiebepaling gebeurt. De auteurs gaan ervan uit dat een gelijke eigenschapsverandering, waargenomen tijdens verschillende lineaire opwarmingsexperimenten uitgevoerd op identieke preparaten, het resultaat moet zijn van een gelijke positie van de uitgloefunctie



Figuur 5.7; De berekende nulde orde spectra behorende bij de relaxatiegegevens weergegeven in figuur 5.5.b.

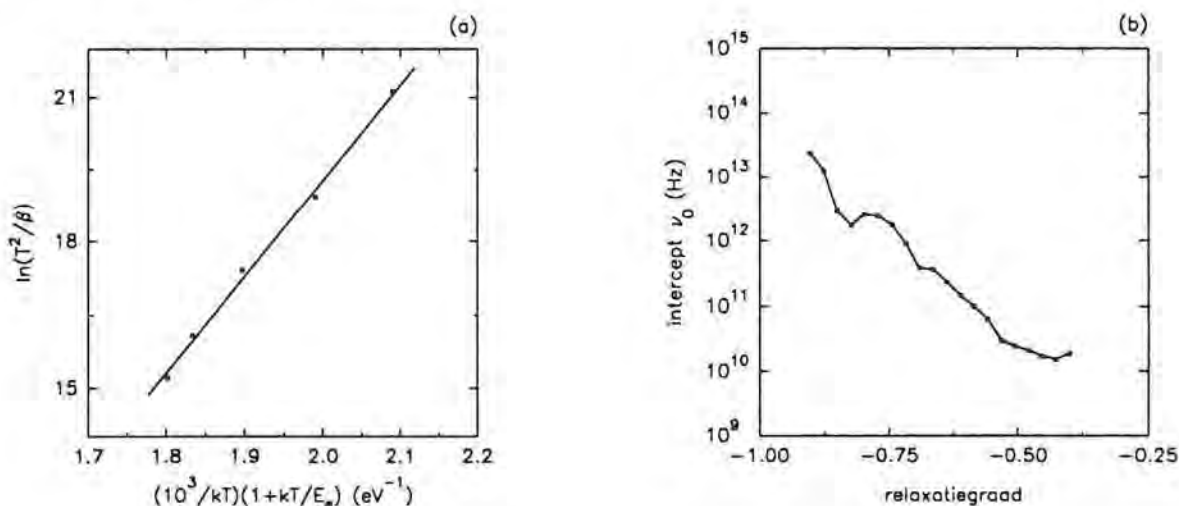
(a): de frequentiefactor is gekozen als $\nu_0 = 10^6$ Hz.

(b): de frequentiefactor is gekozen als $\nu_0 = 10^{20}$ Hz.

op de energie-as. In de benadering dat de vorm van de gloeifunctie niet afhankelijk is van de opwarmingsnelheid β , zullen dus tevens de buigpunten van de verschillende gloeifuncties (behorende bij de verschillende opwarmingsnelheden) moeten samen-vallen. Indien nu voor ieder gloeiexperiment met helling β_i de temperatuur waarop deze vooropgestelde eigenschapsdrift bereikt wordt genoteerd wordt als T_i , dan is er aangetoond (KRÜ92) dat de diverse meetpunten (β_i, T_i) op een rechte liggen in een

$\ln(T_i^2/\beta)$ versus $(1/T)(1+kT_i/E_a)$ grafiek. Hierbij is $E_a = 1$ eV. De frequentiefactor ν_0 wordt dan gevonden uit het intercept van deze rechte met de verticale as. Merk op dat deze techniek zich herleidt tot de bekende Kissinger methode (zie vergelijking (2.8),(KIS57)) indien de correctieterm kT_i/E_a verwaarloosd wordt.

Om het voorgestelde formalisme te kunnen toepassen op het opgemeten structuur-relaxatiegedrag van de $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ amorf legering zijn de totale weerstandsdalingen, opgemeten tijdens de verschillende lineaire opwarmingen, genormeerd op een gelijke waarde. Dit is getoond in figuur 5.5.b. In deze figuur komt een waarde 0 overeen met de atoomverdeling van een thermisch niet-voorbehandeld preparaat en wijst de waarde -1 op een volledig gerelaxeerde configuratie. Het trekken van een horizontale lijn verbindt nu punten (β_i, T_i) waarvoor het relaxatie-effect vergelijkbaar is en waarop het formalisme van Krüger en medewerkers dus toegepast kan worden. Figuur 5.8.a illustreert dit voor een relaxatiegraad van -0.85. Figuur 5.8.b toont de waarde van het intercept ν_0 voor verschillende keuzen van de horizontale snede. Uit deze figuur kan men afleiden dat de frequentiefactor ν_0 functie is van de relaxatiegraad en varieert tussen 10^{10} Hz en 10^{14} Hz.



Figuur 5.8 : a. Kissinger-achtige plot gebruikt voor de bepaling van de frequentiefactor ν_0 . Deze plot is toegepast op de gegevens van figuur 5.5.b voor een vaste relaxatiegraad van -0.85.
b. De waarde van de berekende frequentiefactor (intercept in (a)) als functie van het relaxatie-effect.

Om na te gaan of deze variatie in ν_0 -waarde eventueel een gevolg kan zijn van de wijze waarop de bepaling is uitgevoerd (de methode van Krüger is immers een benaderende techniek, de β -afhankelijkheid van de uitgloeifunctie θ wordt verwaarloosd), hebben we de methode toegepast op gesimuleerde meetdata. Vertrekkend van een gekend spectrum is voor verschillende opwarmsnelheden β de eigenschapsverandering uitgerekend. In deze berekeningen werd een vaste frequentiefactor gebruikt. Op deze berekende meetpunten is dan voor verschillende relaxatiestadia bovenvermelde ν_0 -bepalingstechniek toegepast. De bepaalde ν_0 -waarden

vertoonden geen systematische energie-afhankelijkheid. Wel is vastgesteld dat de bepaalde ν_0 -waarden ongeveer een factor 10 kleiner zijn dan de waarde gebruikt in de simulatie. Hieruit moeten we concluderen dat, op basis van de experimenteel opgemeten weerstandsdata getoond in figuur 5.5.b, de structuurrelaxatie in een $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ amorfe legering waarschijnlijk dient beschreven te worden met een frequentiefactor die, afhankelijk van de relaxatiegraad, varieert tussen 10^{11} Hz en 10^{15} Hz. Of deze energie-afhankelijkheid echt is, ofwel een gevolg is van de gebruikte meettechniek is niet duidelijk.

Indien we echter even zouden aannemen dat deze energie-afhankelijkheid van de frequentiefactor toch een fundamentele eigenschap van de structuurrelaxatie in de $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ amorfe legering zou zijn, dan stelt zich de vraag waarom de door ons gevonden waarde, $\nu_0 = 10^{13}$ Hz, in overeenstemming is met de in literatuur gepubliceerde gegevens van Gibbs en De Ceuninck (GIB85,DEC91). Een mogelijk antwoord hierop zou kunnen liggen in het feit dat in de drie gevallen maar één punt van het spectrum is gebruikt om ν_0 te bepalen, nl. de positie van de spectrumpiek (in ons geval) en een vast cross-over punt (in het geval van Gibbs en De Ceuninck). Bekijken we dit even van naderbij.

De in dit werk voorgestelde methode om de piekposities van verschillende spectra te laten samenvallen associeert enkel de piekenergieën met elkaar. Er worden dus in principe geen eisen gesteld aan het samenvallen van andere delen van het spectrum. In het geval van Gibbs en De Ceuninck kan er worden gesteld dat beiden vertrokken zijn van eenzelfde type experiment: de temperatuurafhankelijkheid van het cross-over effect, waarbij het cross-over punt (d.i. de energie waarbij de cross-over plaatsvindt) een zeer grote waarde heeft. Dit cross-over punt wordt bepaald door de temperatuur en de duur van het voorgloeï-experiment, in dit geval werd er gekozen $T_1 = 503$ K en $t_1 = 10^6$ s. Voor $\nu_0 = 10^{13}$ Hz corresponderen deze waarden met een energie $E = 1.9$ eV. Ook hier werd de ν_0 -bepaling dus doorgevoerd a.d.h.v. één punt corresponderende met een hoge relaxatiegraad.

Indien er een materiaal zou bestaan waar de frequentiefactor energieafhankelijk zou zijn, dan zijn de amorfe legeringen natuurlijk de meest voor de hand liggende voorbeelden. Als gevolg van hun totaal ongeordende atoomstructuur is het immers plausibel dat de aard van de relaxatieprocessen verandert gedurende de structuurrelaxatie (b.v. van collectieve bewegingen naar mono-atomaire bewegingen). Echter, daar de bedoeling van dit werk ligt in het voorstellen van een nieuwe spectrumberekeningstechniek, en niet zozeer in het verklaren van de verschillende relaxatiemechanismen die optreden tijdens structuurrelaxatie, gaan we hier niet verder op in. Wel kunnen we stellen dat indien ν_0 een functie is van de energie, de voorgestelde spectrumberekeningstechniek nog steeds geldig is. Het is immers steeds mogelijk om

het spectrum te berekenen met verschillende waarden voor ν_0 . Plaatst men deze spectra vervolgens op eenzelfde energieas, dan komt de overspannende spectrumvorm overeen met het spectrum waarvoor ν_0 functie is van het relaxatiestadium¹.

5.4 Besluit

In dit hoofdstuk is de spectrumberekeningstechniek voorgesteld in hoofdstuk 3 toegepast op de irreversibele structuurrelaxatie van een $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ amorfe legering. De spectrumberekeningstechniek is toegepast op gegevens afkomstig van zowel isotherme als lineaire opwarmingsexperimenten. Uit de berekeningen blijkt dat de irreversibele structuurrelaxatie van een $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ amorfe legering beschreven moet worden met een spectrum van activatie-energieën. Het betreft hier een vrij breed spectrum met een piekwaarde in de buurt van 1.7 eV en een totale breedte van 0.4 tot 0.5 eV. Het merendeel van de relaxatieprocessen heeft een frequentiefactor in de orde van $\nu_0 = 10^{13}$ Hz. Voor processen met een zeer lage of zeer hoge activatie-energie kan de frequentiefactor echter afwijken van deze waarde.

¹ Toepassing van de techniek van Krüger en medewerkers op de defectrelaxatie in AlSi-metallisaties (zie hoofdstuk 4), levert een frequentiefactor op die varieert van $6 \cdot 10^9$ Hz (in het begin van de relaxatie) tot $5 \cdot 10^7$ Hz (voor een gerelaxeerde metallisatie). In dit geval is de beschrijving met één vaste frequentiefactor dus wel relevant.

6 Algemeen besluit

Het voorliggende proefschrift bestaat uit twee delen: in het eerste deel worden een aantal activatie-energiemodellen voorgesteld waarmee de structuurrelaxatie van een thermisch metastabiel systeem kan worden begrepen. In het geval van het activatie-energiemodel van Gibbs wordt een nieuwe spectrumberekeningsmethode voorgesteld. In het tweede deel is deze nieuwe spectrumberekeningsmethode toegepast op twee totaal verschillende voorbeelden: het relaxatiegedrag van een gesputterde Al-1%Si film en de structuurrelaxatie van een $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ amorfe legering.

De lange termijn betrouwbaarheid van elektrische en elektronische componenten is een belangrijk punt voor de industrie. Er is een almaar toenemende vraag naar het beter begrijpen en beter voorspellen van het verouderingsgedrag van componenten. Een goede bepaling van de verouderingskinetiek is hiervoor een eerste essentiële stap. In hoofdstuk 1 is een experimentele meetopstelling voorgesteld waarmee het effect van structuurveranderingen op de dc-elektrische weerstand van een component op een nauwkeurige manier kan worden opgemeten. Deze meetopstelling laat toe om de versnelde veroudering van een component uit te voeren onder zeer goed gedefinieerde omstandigheden (temperatuur, vochtigheid, druk, spanningsbelasting, ...). Mede als gevolg van het werk verricht tijdens dit proefschrift is de meetopstelling in zulk een mate uitgebouwd en geoptimaliseerd dat het Limburgs Universitair Centrum de volledige meettechniek heeft kunnen patenteren (PAT94).

Een belangrijke parameter in het karakteriseren van de processen die de veroudering veroorzaken is de activatie-energie of het activatie-energiespectrum. In het geval dat de relaxatie gedreven wordt door één enkele energie is de methode van de dwarsdoorsnede de meest gebruikte analysemethode. In hoofdstuk 2 is aangetoond dat het gebruik van deze techniek met de nodige omzichtigheid moet gebeuren. Het verwaarlozen van het effect van de opwarming (bij een isotherm gloeiexperiment) leidt tot een systematische onderschatting van de activatie-energie. Ook in het geval dat de relaxatie gedreven wordt door een spectrum van activatie-energieën (zoals vrijwel altijd in de praktijk) resulteert de methode van de dwarsdoorsnede in een verkeerde energiewaarde.

In hoofdstuk 3 is een nieuwe oplossingsmethode voorgesteld die toelaat om op een vlugge en exacte manier het spectrum van activatie-energieën te bepalen uit experimenteel opgemeten relaxatiegegevens. Deze methode is toepasbaar voor zowel isotherme gloeiexperimenten als voor gloeiexperimenten waarbij de temperatuur lineair verandert als functie van de tijd. De oplossingstechniek is gebaseerd op Fourier technieken. Als gevolg van het gebruik van de Fourier transformaties is er ook een beter inzicht gekomen in het verband tussen de relaxatiegegevens en het spectrum van activatie-energieën. Dit verband wordt namelijk beschreven door een convolutierelatie (na het invoeren van de geschikte variabelen).

De hoofdstukken 4 en 5 zijn tenslotte volledig gewijd aan het toepassen van deze op Fourier technieken gebaseerde spectrumberekeningsmethode. In hoofdstuk 4 is de structuurrelaxatie van een gesputterde Al-1%Si metallisatie bekeken en in hoofdstuk 5 is de oplossingstechniek toegepast op de structuurrelaxatie van een amorfe legering. Uit deze studies blijkt dat de irreversibele structuurrelaxatie van de Al-1%Si metallisaties beschreven moet worden m.b.v. een spectrum van activatie-energieën gecentreerd rond 1.2 eV en met een breedte van ± 0.1 eV. De frequentiefactor is in dit geval van de orde $\nu_0 = 10^9$ Hz. Deze resultaten zijn volledig in overeenstemming met uitgebreide één-activatie-energiestudies. In het geval van de structuurrelaxatie van de $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ amorfe legering blijkt het spectrum een energiegebied van 1.2 eV tot 2.0 eV te beslaan. De (gemiddelde) frequentiefactor was hier in de orde $\nu_0 = 10^{13}$ Hz. Deze resultaten zijn volledig in overeenstemming met in de literatuur gepubliceerde gegevens.

De voorbeelden beschreven in hoofdstuk 4 en 5 tonen ook de waarde van het AES-model van Gibbs aan. Ondanks de eenvoud van het model blijkt het toch een zeer grote fysische relevantie te bezitten. Indien het activatie-energiespectrum op een correcte wijze wordt bepaald, maakt dit model een zeer goede kwantitatieve beschrijving van het structuurrelaxatiegedrag mogelijk.

Appendix 1

Vertrekken we van de betrekking (3.13)

$$A(kT \ln v_0 t) = \int_{E=0}^{\infty} S(E) \Delta(kT \ln v_0 t - E) dE. \quad (A1.1)$$

Daar het spectrum $S(E)$ nul is buiten het interval $(E_0, E_0 + \Omega)$ (zie figuur 3.4), kunnen we de integratie beperken tot dit gebied

$$A(kT \ln v_0 t) = \int_{E=E_0}^{E=E_0+\Omega} S(E) \Delta(kT \ln v_0 t - E) dE \quad (A1.2)$$

of m.b.v. de energieverhuizing $E = E_0 + E'$

$$A(kT \ln v_0 t) = \int_{E'=0}^{E'=\Omega} S(E_0 + E') \Delta(kT \ln v_0 t - E_0 - E') dE'. \quad (A1.3)$$

Invoering van de functie $s(E) = S(E_0 + E)$ geeft verder

$$A(kT \ln v_0 t) = \int_{E'=0}^{E'=\Omega} s(E') \Delta(kT \ln v_0 t - E_0 - E') dE'. \quad (A1.4)$$

Stel nu $kT \ln v_0 t - E_0 - E' = x$, dan herleidt (A1.4) zich tot

$$\begin{aligned} A(kT \ln v_0 t) &= - \int_{x=kT \ln v_0 t - E_0}^{x=kT \ln v_0 t - E_0 - \Omega} s(kT \ln v_0 t - E_0 - x) \Delta(x) dx \\ &= \int_{x=kT \ln v_0 t - E_0 - \Omega}^{x=kT \ln v_0 t - E_0} s(kT \ln v_0 t - E_0 - x) \Delta(x) dx. \end{aligned} \quad (A1.5)$$

Daar het meetinterval zich uitstrekt over een gebied $E_0 \leq kT \ln v_0 t \leq E_0 + \Omega$ zijn de ondergrens en bovengrens van de integraal in (A1.5) respectievelijk negatief en positief. In het geval dat dit meetinterval het gebied $(-W, +W)$ omvat, herleidt (A1.5) zich tot

$$A(kT \ln v_0 t) = \int_{x=-W}^{x=+W} s(kT \ln v_0 t - E_0 - x) \Delta(x) dx \quad (A1.6)$$

en dit aangezien $\Delta(x) = 0$ voor $|x| > W$. We zullen nu echter aantonen dat vergelijking (A1.6) eveneens geldig is indien de ondergrens $kT \ln v_0 t - E_0 - \Omega > -W$ of indien de bovengrens $kT \ln v_0 t - E_0 < W$.

a. $kT \ln v_0 t - E_0 < W$

Bekijken we de integraal in betrekking (A1.5) van de bovengrens $x = kT \ln v_0 t - E_0$ tot aan de waarde W

$$\int_{x = kT \ln v_0 t - E_0}^{x = +W} s(kT \ln v_0 t - E_0 - x) \Delta(x) dx. \quad (\text{A1.7})$$

Stel nu $kT \ln v_0 t - E_0 = \alpha W$, waarbij $0 < \alpha < 1$, dan is het eenvoudig te zien dat het argument van de functie s maximaal zal veranderen tussen 0 en $-W$. In dit gebied is echter $s(x) = 0$ (zie figuur 3.4), zodat de integraal (2.7) steeds nul is. De bovengrens van de integraal in betrekking (A1.5) mag dus vervangen worden door $+W$.

b. $kT \ln v_0 t - E_0 - \Omega > -W$

Bekijken we opnieuw de integraal over de rest van het interval

$$\int_{x = -W}^{x = kT \ln v_0 t - E_0 - \Omega} s(kT \ln v_0 t - E_0 - x) \Delta(x) dx. \quad (\text{A1.8})$$

Stel nu $kT \ln v_0 t - E_0 - \Omega = -\alpha W$ met $0 < \alpha < 1$, dan zal het argument van de functie s maximaal variëren tussen Ω en $\Omega + W$. In dit gebied is echter opnieuw $s(x) = 0$, zodat ook de integraal (2.8) geen bijdrage zal leveren.

We kunnen dus, zonder verlies van algemeenheid, betrekking (A1.5) neerschrijven met gewijzigde integratiegrenzen

$$A(kT \ln v_0 t) = \int_{x = -W}^{x = +W} s(kT \ln v_0 t - E_0 - x) \Delta(x) dx \quad (\text{A1.9})$$

of, daar $\Delta(x)$ enkel van nul verschillend is in het interval $(-W, W)$

$$\begin{aligned} A(kT \ln v_0 t) &= \int_{x = -\Omega/2}^{x = +\Omega/2} s(kT \ln v_0 t - E_0 - x) \Delta(x) dx \\ &= \int_{x = -\Omega/2}^{x = +\Omega/2} s(kT \ln v_0 t - E_0 - x) D(x) dx && (\text{invoering } D(x)) \\ &= \int_{x = 0}^{x = +\Omega} s(kT \ln v_0 t - E_0 - x) D(x) dx. && (\text{A1.10}) \end{aligned}$$

Waarbij we bij de laatste overgang gebruik hebben gemaakt van de periodicititeit van de functies s en D (zie figuur 3.4). Voeren we nu de nieuwe integratieveranderlijke $y = kT \ln v_0 t - E_0$ in, dan kunnen we overgaan van de functie A naar haar periodische uitbreiding a

$$A(y + E_0) = \int_{x=0}^{x=+\Omega} s(y-x) D(x) dx \quad (A1.11)$$

$$a(y) = \int_{x=0}^{x=+\Omega} s(y-x) D(x) dx. \quad (A1.12)$$

Gebruikmakend van de nieuwe integratieveranderlijke $y-x = u$ krijgen we verder

$$\begin{aligned} a(y) &= - \int_{u=y}^{u=y-\Omega} s(u) D(y-u) du \\ &= \int_{u=y-\Omega}^{u=y} s(u) D(y-u) du \end{aligned} \quad (A1.13)$$

of tenslotte m.b.v. het periodisch karakter van s en D

$$a(y) = \int_{u=0}^{u=+\Omega} s(u) D(y-u) du. \quad (A1.14)$$

7 Referentielijst

- (ABR70) Abramowitz M., Stegun I.A., "Handbook Mathematical Functions", New York: Dover Publ. Inc., 1965
- (ALL88) Allia P., Baricco M., Riontino G., Vinal F., J. Less-Common Met., **145**, 375, 1988
- (ALT88) Altunian Z., J. Less-Common Met., **97**, 461, 1988
- (BAL90) Baldini G.L., Scorzonl A., Thin Solid Films, **191**, 31, 1990
- (BAL91) Baldini G.L., Scorzonl A., IEEE Trans. Electron Devices, **38**, 469, 1991
- (BAR88) Baricco M., Allia P., Vinal F., Riontino G., J. Mat. Sci., **23**, 4287, 1988
- (BöH91) Böhönyey A., Kiss L.F., J. Phys.: Condens. Matter., **3**, 4523, 1991
- (BOT83) Bothe K., Neuhauser H., J. Non-Cryst. Solids **56**, 279, 1983
- (BRA78) Bracewell R., "The Fourier Transform and Its Applications", New York: McGraw-Hill Book Co., 1978
- (BRI74) Brigham E.O., "The Fast Fourier Transform", Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice-Hall, 1974
- (BUR92) Burger K., Tutorial Notes Esref '92, Schwäbisch Gmünd (D), 1992
- (CHE76) Chen H.S., Sherwood R.C., Leamy H.J., Gyorgy E.M., IEEE Trans. on Magn., **13**, 1541, 1977
- (CHE78) Chen H.S., J. Applied Physics, **49**, 3289, 1978
- (CHE80) Chen H.S., Pep. Prog. Phys., **43**, 353, 1980
- (CHE83) Chen H.S., Amorphous Metallic Alloys ed. F.E. Luborsky (London:Butterworth) 169-86, 1983
- (CHR81) Christian J.W., "Transformations in Metals and Alloys, part 1", Oxford: Pergamon Press, 1981
- (COO69) Cool J.C., Schijff F.J., Viersma T.J., "Regeltechniek", Agon Elsevier, Amsterdam/Brussel, 1969
- (COS83) Cost J.R., J. Appl. Phys., **54**, 2137, 1983
- (DAM71) Damask A.C., Dienes G.J., "Point Defects in Metals", London: Gordon & Breach, 1971
- (DEC88) De Ceuninck W., Zhao Ruyan, Knuyt G., De Schepper L., Stals L.M., Mater. Sci. Eng., **97**, 545, 1988
- (DEC90) De Ceuninck W., "Studie van Struktuurrelaxatie in enkele Amorfe Legeringen met behulp van Elektrische Weerstandsmetingen", proefschrift, Diepenbeek (B), 1990
- (DEC91) De Ceuninck W., Knuyt G., Stulens H., De Schepper L., Stals L.M., Mater. Sci. Eng., **A113**, 337, 1991
- (DEK90) De Keyser R., "Van PID naar adaptieve regelaar", Cursus, R.U.G.
- (DES90A) De Schepper L., De Ceuninck W., Vanhecke B., Beyne E., Roggen J., Stals L.M., Proc. ESA Electronic Components Conference, Noordwijk (NI), 12-16 November 1990
- (DES90B) De Schepper L., De Ceuninck W., Stulens H., Stals L.M., Vanden Berghe R., Demolder S., Hybrid Circuits, **23**, 5, 1990
- (DUG77) Dugdale J.S., "The Electrical Properties of Metals and Alloys", London: Edward Arnold Limited, 1977
- (DUW60) Duwez P., Willems R., Klement W., J. Appl. Phys., **31**, 1136, 1960
- (EGA83) Egami T., J. Magn. Magn. Mater., **31**, 1571, 1983

- (EMH89) Electronic Materials Handbook, vol. 1, "Packaging", ASM International, 1989
- (FLJ87) P.A. Flinn, Gardner D.S., Nix W.D., IEEE Trans. Electron Devices, **34**, 689, 1987
- (FLJ90) P.A. Flinn, C. Chiang, J. Appl. Phys., **67**, 2927, 1990
- (FRI89) Friedrichs H., Neuhauser H., J. Phys.: Condens. Matter, **1**, 8305, 1989
- (GAR88) Gardner D.S., Flinn P.A., IEEE Trans. Electron Devices, **35**, 2160, 1988
- (GIB83) Gibbs M.R.J., Evetts J.E., Leake J.A., J. Mat. Sci., **18**, 278, 1983
- (GIB84) Gibbs M.R.J., Stephens D.W., Evetts J.E., J. Non-Cryst. Sol., **61**, 925, 1984
- (GIB85) Gibbs M.R.J., Proceedings of the Fifth International Conference on Rapidly Quenched Metals (eds. Steeb & Warlimont), Würzburg, 643, 1984
- (GRE80) Greer A., Spaepen F., "Proceedings New-York Acad. Sci. Conf. on Structural relaxation in metallic glasses", New York: eds. Reil & Goldstein, 218, 1980
- (HAR78) Harris J.F., Proceedings of the IEEE, **66**, 51, 1978
- (HUI87) Hulzer E., "Structural Relaxation in some Metallic Glasses", proefschrift, TUD (NI), 1987
- (HYG87) Hygate G., Gibbs M.R.J., J. Phys. F, **17**, 815, 1987
- (JEN85) Jensen F., Quality and Reliability Engineering International, **1**, 13, 1985
- (KEI84) Keithley Instruments, "Low Level Measurements" 1984
- (KIS57) Kissinger H.E., Anal. Chem., **29**, 1702, 1957
- (KLE84) Klema J., Pyle R., Domangue E., Proc. 24th Annu. IEEE IRPS, **1**, 1984
- (KNU92) Knuyt G., Stulens H., De Ceuninck W., Bex G.J., Stals L.M., Phil. Mag. B, **65**, 1053, 1992
- (KNU93) Knuyt G., Stulens H., De Ceuninck W., Stals L.M., Modelling Simul. Mater. Sci. Eng., **1**, 437, 1993
- (KOK86) Kokmeyer E., "Isotherme Weerstandsmetingen aan Fe₄₀Ni₄₀B₂₀ en Pd₈₀Si₂₀", proefschrift, TUD (NI), 1986
- (KOM85) Komatsu T., Matusita K., Yokota R., J. Mat. Sci., **20**, 3271, 1985
- (KOR90) M.A. Korhonen en medewerkers, Proc. MRS Symposium, "Stress Effects on Reliability", Anaheim, 133, mei 1991
- (KRO84) Kronmüller H., J. Magn. Magn. Mater., **41**, 366, 1984
- (KRÜ92) Krüger P., Kempen L., Neuhauser H., Phys. Stat. Sol. A, **131**, 391, 1992
- (LEA88) Leake J.A., Woldt E., Evetts J.E., Mat. Sci. Eng., **97**, 469, 1988
- (LLO90) J.R. Lloyd, Appl. Phys. Lett., **57**, 1167, 1990
- (MAY87) S. Mayumi, T. Umemoto, M. Shishino, H. Nanatsue, S. Ueda en M. Inoue, Proc. 25th Annu. IEEE IRPS, **15**, 1987
- (MCP87) McPherson J.W., Dunn C.F., J. Vac. Sci. Techn. B, **5**, 1321, 1987
- (MIN88) Min J. L., Schrage J. J., "Ontwerpen van analoge en digitale regelsystemen", Uitgeverij Nijgh & Van Diltmar, Den Haag, Nederland, 1988

- (MUL81) Mulder A.L., Drijver J.W., Radelaar S., Proc. Int. Conf. Metallic Glasses 1980, Budapest, Vol. II, 199, 1981
- (MUL83) Mulder A.L., "Selected properties of some metallic glasses", Proefschrift, Utrecht, 1983
- (NAB87) Nabarro F.R.N., "The Theory of Cristal Dislocations", New York: Dover Publ. Inc., 705, 1987
- (NIH66) Nihoul J., Stals L.M., Phys. Stat. Sol., **17**, 295, 1966
- (NIX89) Nix W.D., Metal. Trans. A, **20A**, 2217, 1989
- (OCO89) O'Conner P.D.T., Quality and Reliability Engineering International, **25**, 255, 1989
- (OCO90) O'Conner P.D.T., Solid State Technology, **59**, 1990
- (OVE53) Overhauser A.W., Phys. Rev., **90**, 393, 1953
- (PAT94) L.M. Stals, J. Roggen, L. De Schepper, W. De Ceuninck, Europees patent, Applicatie No. 90200990, Publicatie No. 0395149A1. Patent voor USA en Japan hangend.
- (PRI55) Primak W., Phys. Rev., **100**, 1677, 1955
- (PRI60) Primak W., J. Appl. Phys., **31**, 1524, 1960
- (REY74) Reynolds F. H., Proceedings of the IEEE, **62**, 212, 1974
- (RIO90) Riontino G., Baricco M., Phil. Mag. B., **61**, 715
- (RIV85) Rivelro J.M., Hernando A., Phys. Rev., **B32**, 5102, 1985
- (SCO82) Scott M., Kursumovic A., Acta Met., **30**, 853, 1982
- (SHU69) Shunk F.A., "Constitution of Binary Alloys", New York: McGraw-Hill Book Co., 1969
- (SIN85) Sinning H.R., Leonardsson L., Cahn R.W., Int. J. Rapid Solid., **1**, 175, 1985
- (STA87) Stals L.M., Stulens H., De Ceuninck W., De Schepper L., Benelux Metallurgy 1987
- (STA89) Stals L.M., De Schepper L., Het Ingenieursblad, **58**, 31, 1989
- (STI75) Stitch M., Johnson G.M., Kirk B.P., Brauer J.B., IEEE Transactions on Reliability, **24**, 238-250, 1975
- (STR86) Strang G., "Introduction to Applied Mathematics", Wellesley: Wellesley-Cambridge Press, 1986
- (STU92) Stulens H., Knuyt G., De Ceuninck W., Stals L.M., Phil. Mag. B, **66**, 601, 1992
- (STU94) Stulens H., Knuyt G., De Ceuninck W., Stals L.M., J. Appl. Phys., **75**, 2270, 1994
- (THO89) Thornton J., Hoffman D.W., Thin Solid Films, **171**, 5, 1989
- (TOD78) Todd J., "Basic Numerical Mathematics, Vol. 2", New York: Academic, 1978
- (TUR85) Turner T., Wendel K., Proc. 23th Annu. IEEE IRPS, 142, 1985
- (VAC00) Datablad Vitrovac 0040 (Vacuumschmelze, Hanau (D))
- (VAN43) Vand V., Proc. Phys. Soc. (London), **A55**, 222, 1943
- (VDB86) Van Den Beukel A., J. Non-Cryst. Sol., **83**, 134, 1986
- (WAL88) Walker J.S., "Fourier Analysis", New York: Oxford University Press, 1988

- (WOL84) Woldt E., Leake J.A., Proceedings of the Fifth International Conference on Rapidly Quenched Metals (eds. Steeb & Warlimont), Würzburg, 687, 1984
- (WÜN90) Wünsche P., Müller A., Phys. Stat. Sol. A, **117**, 447, 1990
- (YAV85) Yavari A. R., Rapidly Quenched Metals 5, eds. Steeb S. en Warlimont H., Würzburg, 627, 1985
- (YOS89A) Yost F.G., Amos D.E., Romig A.D., Proc. 27th Annu. IEEE IRPS, 193, 1989
- (YOS89B) Yost F.G., Scripta Metal., **23**, 1323, 1989



**Limburgs Universitair Centrum
Faculteit Wetenschappen**

**De microstructuur en de afzetcondities spelen een belangrijke rol
in de werking van een diffusiebarrière**

Bijstelling voorgelegd tot het behalen van de graad van
Doctor in de Wetenschappen
aan het Limburgs Universitair Centrum, te verdedigen door

Herwig Stulens

**Promotor
Prof. dr. L.M. Stals
Prof. dr. G. Knuyt**

1994

. 2

L

4

.Limburg

539.2



**Limburgs Universitair Centrum
Faculteit Wetenschappen**

941561

**De microstructuur en de afzetcondities spelen een belangrijke rol
in de werking van een diffusiebarrière**



Bijstelling voorgelegd tot het behalen van de graad van
Doctor in de Wetenschappen
aan het Limburgs Universitair Centrum, te verdedigen door 02 SEP. 1994

Herwig Stulens

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK LIMBURG



03 04 0048600 4

Promotor

Prof. dr. L.M. Stals

Prof. dr. G. Knuyt

1994



539.2

STUL

1994

u.bib.Limburg

Inleiding

Sedert een tiental jaren is het mogelijk om diamantlagen via CVD-technieken (*Chemical Vapour Deposition*) af te zetten op een niet-diamant substraat (SPI81,KAM83). Sindsdien is het onderzoek op diamantlagen sterk toegenomen. Dit is een gevolg van het feit dat diamant een aantal uitzonderlijke eigenschappen combineert: o.a. hoge hardheid, goede thermische geleidbaarheid, elektrische isolatie en optische transparantie. De combinatie van een hoge hardheid en een goede thermische geleidbaarheid maken dat diamantlagen nu o.a. gebruikt kunnen worden als deklaag voor allerlei werktgereedschappen. Er zijn echter nog een aantal onopgeloste problemen i.v.m. het afzetten van diamantlagen op werktgereedschappen, i.h.b. op gereedschapsstalen (HAU93,NES93):

- het verschil in thermische uitzettingscoëfficiënt tussen de diamantlaag en het substraat (het gereedschapsstaal) veroorzaakt tijdens de afkoeling na de depositie, grote mechanische spanningen in het scheidingsvlak tussen het substraat en de diamantlaag. Hierdoor komt de diamantlaag vaak spontaan los van het substraat. Men spreekt over een slechte hechting.
- als gevolg van de catalytische reacties die optreden tussen kobalt, ijzer of nikkel uit het substraat en het methaan-plasma is het erg moeilijk om diamant af te zetten op gereedschapsstalen. Deze catalytische reacties zorgen ervoor dat de diamant-nucleatie verstoord wordt en dat er grafiet wordt afgezet i.p.v. diamant.

Een mogelijke oplossing voor deze problemen bestaat uit het aanbrengen van een materiaal tussen het substraat en de diamant, een zogenaamde tussenlaag (of eventueel meerdere tussenlagen). Deze tussenlaag moet enerzijds een deel van de eerdergenoemde thermische spanningen opvangen en anderzijds moet ze ook een barrière vormen voor de diffusie van ijzer, kobalt of nikkel uit het substraat. **In deze tekst zullen we aantonen dat de barrièrewerking van de tussenlaag in ruime mate bepaald wordt door de microstructuur en de afzetcondities van de laag.**

In hoofdstuk 1 zal deeltjes-diffusie vanuit het substraat in de tussenlaag worden bestudeerd in het geval de tussenlaag te beschouwen is als een homogeen medium, d.i. de zogenaamde volumediffusie. Dit is de eenvoudigste aanpak die geldig is voor defectvrije tussenlagen. In het algemeen zijn er echter steeds 'diffusiepaden' aanwezig, dit zijn defecten zoals dislocaties of korrelgrenzen die een veel vluiggere diffusie toelaten dan de volumediffusie. In hoofdstuk 2 zal de invloed van de korrelstructuur op het diffusiegedrag worden toegelicht. De diffusiemodellen voorgesteld in de hoofdstukken 1 en 2 zullen tenslotte in hoofdstuk 3 vergeleken worden met experimenteel opgemeten diffusiecurven. Het betreft hier kobalt diffusie vanuit een wolframcarbide/kobalt substraat in een titaan tussenlaag.

941561

02 SEP. 1994



1 Diffusie in een homogeen medium

Onder diffusie verstaat men het transport van atomen, moleculen, defecten, etc... onder invloed van een concentratiegradiënt. De richting en grootte van de diffusie wordt beschreven door de diffusieflux $\vec{J}$, waarbij $|\vec{J}|$ de hoeveelheid aan deeltjes weergeeft dat per tijdseenheid en per oppervlakte-eenheid diffundeert. Het verband tussen de flux $\vec{J}$ en de concentratie $c(x, y, z, t)$ aan diffunderende substantie is te schrijven als

$$\begin{aligned}\vec{J} &= -D \text{ grad } c \\ &= -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \vec{e}_x + \frac{\partial c}{\partial y} \vec{e}_y + \frac{\partial c}{\partial z} \vec{e}_z \right).\end{aligned}\quad (1)$$

De evenredigheidscoëfficiënt D , gedefinieerd door vergelijking (1), heet de diffusiecoëfficiënt en wordt uitgedrukt in m^2s^{-1} . Deze diffusiecoëfficiënt verschilt van stof tot stof en is via een Boltzmann factor functie van de temperatuur T . Het minteken in vergelijking (1) wijst erop dat de diffusie gebeurt in de richting van afnemende concentratie c . Gebruikmakend van de continuïteitsvergelijking (netto flux is gelijk aan concentratieverandering)

$$\text{div } \vec{J} = -\frac{\partial c}{\partial t} \quad (2)$$

herleidt vergelijking (1) zich tot

$$\begin{aligned}\frac{\partial c}{\partial t} &= -\text{div } \vec{J} \\ &= \text{div } (D \text{ grad } c) \\ &= D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right).\end{aligned}\quad (3)$$

De vergelijkingen (1) en (3) worden vaak ook de eerste en tweede wet van Fick genoemd, d.i. omdat A. Fick in 1855 vergelijking (1) gebruikte om als eerste een analytische beschrijving te geven van het verschijnsel diffusie. Vergelijkingen (1) en (3) zijn enkel geldig indien de diffusie plaatsvindt in een isotroop medium en indien de coëfficiënt D constant is. Voor de diffusie-experimenten besproken in deze tekst, zullen we aannemen dat dit inderdaad het geval is. De complicaties die optreden bij anisotrope media of voor een niet-constante D -waarde zijn uitgebreid besproken in de literatuur (CRA75, PHI90)

De tweede wet van Fick is de basis om vrijwel alle diffusie-experimenten te interpreteren. Het oplossen van de vergelijking is functie van de symmetrie van het probleem en van de opgelegde begin- en randvoorwaarden. We zullen nu de diffusievergelijking (3) oplossen voor het geval van diffusie vanuit een substraat in een tussenlaag.

Voorlopig zullen we dit enkel conceptueel doen. Het concrete geval van een wolframcarbide/kobalt substraat en een titaan tussenlaag zal worden behandeld in hoofdstuk 3.

Figuur 1 toont een schematische weergave van het diffusiesysteem : een substraat met daarop een dunne barrièrelaag. De dikte van de barrière zullen we noteren als L . Het afzetten van diamant op de diffusiebarrière zal worden gesimuleerd door het uitvoeren van een warmtebehandeling, corresponderende met het diamant afzet-proces. Het is tijdens deze warmtebehandeling dat de diffusie, die we wensen te bestuderen, optreedt. De diffusie die eventueel heeft plaatsgevonden tijdens het afzetten van de barrière wordt verwaarloosbaar geacht, d.i. omdat de afzettemperatuur van de tussenlaag meestal veel lager is dan de depositietemperatuur van de diamantlaag. Zoals getoond in figuur 1 is verondersteld dat de diffusierichting loodrecht staat op het substraatoppervlak.



Figuur 1 : Schematische weergave van het te bestuderen diffusiesysteem.

Valt de x -as samen met de diffusierichting, dan kunnen de begin- en randvoorwaarden geformuleerd worden als

$$t = 0 : \quad c = 0 \quad \text{voor } x > 0 \quad (4a)$$

$$t > 0 : \quad c = c_0 \quad \text{voor } x = 0. \quad (4b)$$

Er wordt m.a.w. aangenomen dat er initieel nog geen diffusie aanwezig is in de tussenlaag, en dat de concentratie aan het scheidingsvlak steeds constant blijft, nl. $c = c_0$. Deze laatste veronderstelling is een gevolg van de aanname dat de Co-concentratie in het substraat, vrijwel niet wijzigt door de diffusie naar de Ti-laag. Dat er geen randvoorwaarden worden opgelegd voor $x = L$ is een gevolg van de aanname dat de tussenlaag een goede barrièrewerking heeft, i.h.b. dat er geen diffusie optreedt tot aan het oppervlak. De tussenlaag wordt dus eigenlijk gezien als een semi-oneindig medium ($0 \leq x < \infty$). Vermelden we nog dat de tijd t in de voorwaarden (4a) en (4b) de tijd voorstelt tijdens de warmtebehandeling, corresponderende met de diamantafzetting.

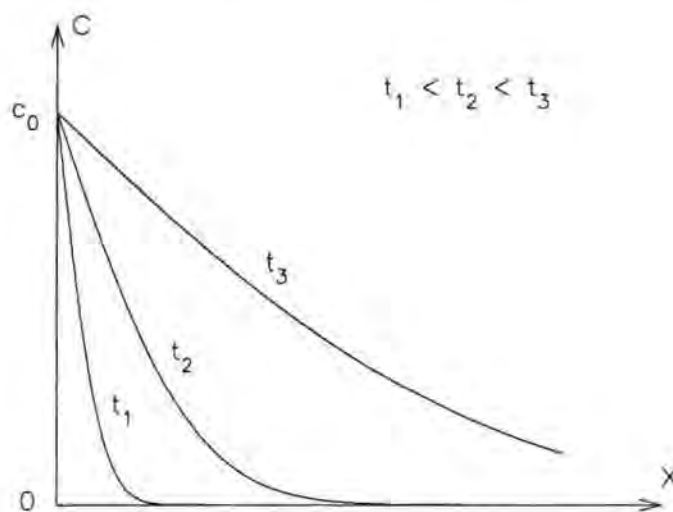
Rekening houdend met de voorwaarden (4a) en (4b) kan de oplossing van vergelijking (3) gevonden worden m.b.v. Laplace transformaties (CRA75)

$$c(x,t) = c_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (5)$$

waarbij de complementaire error-functie gedefinieerd is als

$$\operatorname{erfc}(u) = 1 - \operatorname{erf}(u) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u \exp(-v^2) dv. \quad (6)$$

Figuur 2 toont het, a.d.h.v. vergelijking (5), berekende concentratieverloop $c(x)$ voor drie verschillende tijden.



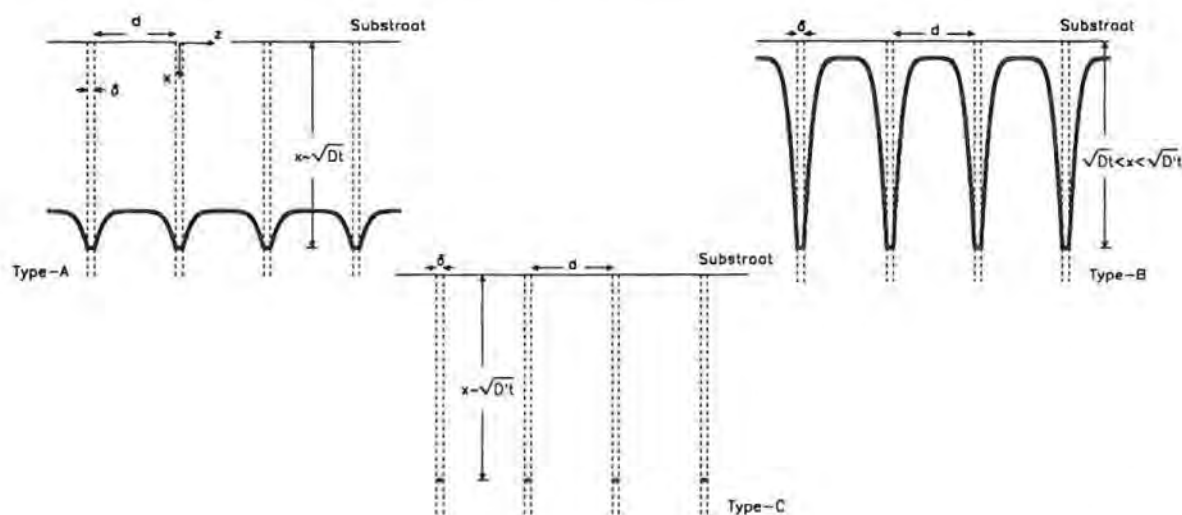
Figuur 2: Het concentratieverloop $c(x)$ berekend voor drie verschillende tijden. De berekening is gebeurd a.d.h.v. vergelijking (5) met $D = 5 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, $t_1 = 10^2 \text{ s}$, $t_2 = 10^3 \text{ s}$, $t_3 = 10^4 \text{ s}$ en $0 \leq x \leq 5 \mu\text{m}$. Deze waarden zijn voor dit voorbeeld arbitrair gekozen.

2 Korrelgrensdiffusie

In de voorgaande paragraaf is aangenomen dat de diffusie plaatsvindt in een homogeen medium en dat er geen storingen, zoals b.v. korrelgrenzen¹, in het materiaal aanwezig zijn. In de praktijk is echter waargenomen dat korrelgrenzen wel degelijk een zeer grote invloed kunnen hebben op het diffusiegedrag. Dit komt omdat de korrelgrenzen, in vergelijking met de matrix, een veel opener structuur vormen zodat de diffusie er veel vlugger kan gebeuren.

¹ Ieder poly-kristallijn materiaal is opgebouwd uit korrels met eenzelfde kristalstructuur maar met een verschillende kristaloriëntatie. Het overgangsgebied tussen twee korrels noemt men een korrelgrens.

Bij de beschrijving van korrelgrensdiffusie wordt de korrelgrens vaak beschreven d.m.v. een zeer dun isotroop vlak met dikte δ en met een constante diffusiecoëfficiënt D' (FIS51,KAU89), waarbij D' beduidend groter is dan de diffusiecoëfficiënt D van de omringende korrel. In onze beschrijving zullen we het korrelgrensvlak evenwijdig kiezen aan het (x,y)-vlak, zodat het diffusieprobleem herleid wordt tot een twee dimensionaal probleem (zie figuur 3 en 4): a. enerzijds is er het materiaaltransport vanuit het substraat naar de korrelmatrix (de bulk) en naar de korrelgrenzen (x-richting), waarbij de indringdiepte het grootst is in de korrelgrenzen ($D' \gg D$); b. anderzijds zal er ook laterale diffusie optreden vanuit de korrelgrenzen naar de korrelmatrix (z-richting). Afhankelijk van de korrelstructuur van de tussenlaag en van de duur en de temperatuur van het diffusie-experiment zal deze laterale diffusie veel of weinig invloed hebben op het globale diffusiegedrag. Men onderscheidt drie regimes aangegeven met de letters A, B en C. Deze indeling is ingevoerd door Harrison in 1961 (HAR61). We zullen deze drie verschillende types toelichten, beginnende met het eenvoudige type-C en eindigend met het moeilijker, maar vaak realistischer, type-B.



Figuur 3: Schematische voorstelling van de drie types korrelgrensdiffusie. De dikke lijnen geven gebieden aan van gelijke concentratie. De diffusierichting is opnieuw van boven naar beneden.

2.1 Type-C korrelgrensdiffusie

Men spreekt over type-C diffusie wanneer de indringdiepte t.g.v. volumediffusie zeer klein is, d.i. kleiner dan de breedte δ van een korrelgrens (zie figuur 3.c). Zulk een type diffusie treedt op voor zeer kleine tijden, bij lage temperaturen of voor systemen waar D verwaarloosbaar is t.o.v. D' . In het geval van type-C diffusie gebeurt de diffusie dus vrijwel uitsluitend via de korrelgrenzen en ze is derhalve dan ook volledig te karakteriseren m.b.v. één diffusiecoëfficiënt, nl. D' . Het diffusieprofiel in de korrelgrens is opnieuw beschrijfbaar m.b.v. een vergelijking van de vorm (5), i.h.b. de oplossing voor diffusie in een homogeen medium

$$c'(x, t) = c_0 \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D't}} \right) \quad (7)$$

waarbij D vervangen is door D' en waarbij c' de concentratie weergeeft in de korrelgrens. Merk op dat vergelijking (7) geen functie is van de horizontale z -component. Dit is een gevolg van de aanname dat de korrelgrensbreedte δ zo klein is, dat iedere concentratievariatie binnen de korrelgrens in de z -richting verwaarloosbaar is.

Experimenteel bepaalt men echter niet de $c'(x, t)$ -curve, maar wel de gemiddelde concentratie op een zekere diepte x (zie hoofdstuk 3). Deze gemiddelde concentratie wordt genoteerd als $\bar{c}$. In het geval van type-C diffusie wordt $\bar{c}$ gegeven door (KAU89)

$$\begin{aligned} \bar{c}(x, t) &= \frac{1}{d} \left(\int_{-\delta/2}^{\delta/2} c(x, z, t) dz + \int_{-\delta/2}^{\delta/2} c'(x, z, t) dz + \int_{\delta/2}^{d/2} c(x, z, t) dz \right) \\ &= \frac{1}{d} \left(\int_{-\delta/2}^{\delta/2} c'(x, z, t) dz + 2 \int_{\delta/2}^{d/2} c(x, z, t) dz \right) \\ &= \frac{1}{d} \left(\delta c'(x, t) + 2 \int_{\delta/2}^{d/2} c(x, z, t) dz \right) \quad (c'(x, z_1, t) = c'(x, z_2, t) \text{ voor } |z_1, z_2| < \delta/2) \\ &= \frac{\delta}{d} c'(x, t) \quad (\text{type-C : } c(x, z, t) = 0 \text{ voor } |z| > \delta/2) \\ &= \frac{\delta}{d} c_0 \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D't}} \right). \end{aligned} \quad (8)$$

Hierbij is d de korreldiameter. De voorfactor δ/d , die hier bepaald is voor een rij van evenwijdige korrelgrenzen op een afstand d van elkaar (kolomvormige structuur), kan eventueel een andere waarde aannemen indien de integratie wordt uitgevoerd voor een andere korrelstructuur.

2.2 Type-A korrelgrensdiffusie

Type-A diffusie is het tegengestelde geval van type-C diffusie (zie figuur 3.a). De bijdrage t.g.v. de volumediffusie is in dit geval zeer beduidend zodat de diffusiekinetiek benaderend te beschrijven is met een vergelijking van de vorm (5)

$$c(x, t) = c_0 \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\text{eff}} t}} \right). \quad (9)$$

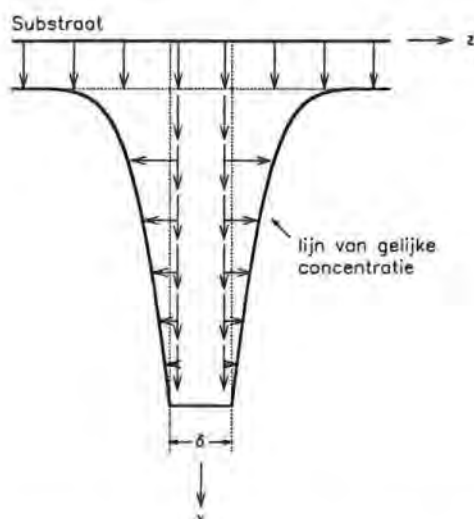
Hierbij is een effectieve diffusie coëfficiënt D_{eff} ingevoerd, waarbij (HAR57)

$$D_{\text{eff}} = (1 - f)D + fD'. \quad (10)$$

De parameter f geeft de volumefractie aan korrelgrenzen in de laag weer ($f \sim \delta/d$). Type-A diffusie komt voor bij lange diffusietijden, hoge temperaturen of bij tussenlagen bestaande uit zeer kleine korrels. In dit geval is er een sterke overlapping van de laterale diffusievelden afkomstig van de verschillende korrelgrenzen.

Vergelijking (9) bevat opnieuw geen z -afhankelijkheid, wat een gevolg is van de aanname dat er een homogene diffusie plaatsvindt in de laag (gelijke diffusie in de matrix en in de korrelgrenzen met coëfficiënt D_{eff}). Vergelijking (9) is in dit geval dus ook geldig voor de gemiddelde concentratie $\bar{c}$.

2.3 Type-B korrelgrensdiffusie



Figuur 4 : Schematische voorstelling van type-B korrelgrensdiffusie.

Het intermediaire geval van type-B diffusie komt het meest voor in de werkelijkheid. Het is het geval waar de volumediffusie een kleinere, maar niet verwaarloosbare, bijdrage levert t.o.v. de korrelgrensdiffusie (zie figuur 3.b en 4). Bij dit type van diffusie neemt men aan dat er geen koppeling bestaat tussen twee opeenvolgende korrelgrenzen, m.a.w. er treedt geen overlapping op tussen de laterale diffusieprofielen van twee naast elkaar liggende korrelgrenzen. In termen van randvoorwaarden voor de diffusievergelijking betekent dit dat de korrelgrens beschouwd wordt als een zeer dun vlak dat zich bevindt tussen twee half-oneindige media ($-\infty < z < -\delta/2$ en $\delta/2 < z < +\infty$). Indien er wel overlapping optreedt tussen de verschillende laterale diffusieprofielen, dan is het diffusiegedrag te beschrijven m.b.v. het type-A kinetiek. Het concentratieverloop in de bulk en in de korrelgrens wordt in het geval van type-B diffusie beschreven met twee partiële differentiaalvergelijkingen van de vorm (3)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad |z| \geq \delta/2 \quad (11a)$$

$$\frac{\partial c'}{\partial t} = D' \left(\frac{\partial^2 c'}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c'}{\partial z^2} \right) \quad |z| \leq \delta/2 \quad (11b)$$

waarbij het assenstelsel gekozen is zoals getoond in figuur 4 en waarbij c' de concentratie weergeeft aan diffunderende substantie in de korrelgrens. De x-bijdrage in vergelijking (11a) en (11b) beschrijft de rechtstreekse diffusie vanuit het substraat, terwijl de z-bijdrage een gevolg is van de laterale diffusie vanuit de korrelgrenzen in de bulk.

De begin- en randvoorwaarden, gegeven door betrekking (4a) en (4b), zijn nog steeds geldig, maar in dit geval zijn er ook de bijkomende voorwaarden t.g.v. de koppeling tussen korrelgrensdiffusie en bulkdiffusie. Dit wordt uitgedrukt door te eisen dat zowel de concentratie aan diffunderende substantie als de diffusieflux continu moeten zijn aan het scheidingsvlak tussen korrel en korrelgrens, i.h.b.

$$c(x, z = \pm\delta/2, t) = c'(x, z = \pm\delta/2, t) \quad (12a)$$

en

$$D \left(\frac{\partial c(x, z, t)}{\partial z} \right)_{z=\pm\delta/2} = D' \left(\frac{\partial c'(x, z, t)}{\partial z} \right)_{z=\pm\delta/2} \quad (12b)$$

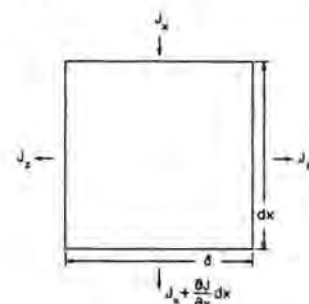
De combinatie van de diffusievergelijking (11b) met de randvoorwaarden (12a) en (12b) leidt tot een nieuwe differentiaal vergelijking voor de concentratie c' in de korrelgrens¹

$$\frac{\partial c'}{\partial t} = D' \frac{\partial^2 c'}{\partial x^2} + \frac{D}{\delta/2} \left(\frac{\partial c'}{\partial z} \right)_{z=\delta/2} \quad |z| < \delta/2 \quad (14)$$

¹ Vertrekkend van het divergentie-theorema, dat stelt dat de volume-integraal van de divergentie van een vectorveld over een willekeurig volume V gelijk is aan de oppervlakte-integraal van dit vectorveld over het gesloten oppervlak S dat dit volume V omgeeft, kunnen we voor de flux $\vec{J}$ in de korrelgrens afleiden dat

$$\begin{aligned} \iiint_V \left(-\frac{\partial c'}{\partial t} \right) dV &= \iiint_V (\text{div } \vec{J}) dV \stackrel{\text{div} = \nabla \cdot}{=} \iint_S \vec{J} \cdot \vec{dS} \\ \Rightarrow - (1 \, dx \, \delta) \frac{\partial c'}{\partial t} &= -\delta J_x + \delta \left(J_x + \frac{\partial J_x}{\partial x} dx \right) - 2 \, dx \, J_z \\ \Rightarrow \frac{\partial c'}{\partial t} &= \frac{\partial J_x}{\partial x} - \frac{2}{\delta} J_z \end{aligned} \quad (13)$$

Hierbij is verondersteld dat de korrelgrens zo dun is dat de concentratie c' geen z-afhankelijkheid bezit. Als volume-element V is een blokje genomen met als lengte dx , als dikte δ en als breedte de eenheidslengte (zie figuur 5). Vergelijking (14) wordt dan bekomen na combinatie van vergelijking (2) en (13), d.i. de laterale flux J_z in (13) wordt vervangen door $-D(\partial c'/\partial z)$ (waarbij de gradiënt genomen wordt op het scheidingsvlak tussen korrelgrens en bulk) en de flux in de korrelgrens J_x wordt vervangen door $-D'(\partial c'/\partial x)$.



Figuur 5 : In- en uitgaande flux voor een horizontale snede uit de korrelgrens. De diepte in het blad is gekozen als de eenheidslengte.

waarbij de eerste term in het rechterlid van (14) het gewone concentratieverloop in de korrelgrens als functie van de indringdiepte beschrijft en de tweede term de concentratieafname in de korrelgrens beschrijft t.g.v. de laterale diffusie vanuit de korrelgrens naar de bulk. De exacte oplossing van het stelsel van differentiaal vergelijkingen (11a) en (14) met begin- en randvoorwaarden (4a) en (4b), werd gegeven door Whipple (Whi54)

$$c(\xi, \eta) = c_1 + c_2 \quad \text{met} \quad \begin{cases} c_1 = c_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{\eta}{2}\right) \\ c_2 = \frac{c_0 \eta}{2\sqrt{\pi}} \int_1^{\Delta} \frac{d\sigma}{\sigma^{3/2}} \exp\left(-\frac{\eta^2}{4\sigma}\right) \operatorname{erfc} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\Delta-1}{\Delta-\sigma}} \left(\frac{\sigma-1}{\beta} + \xi\right) \end{cases}$$

$$c'(x, z, t) \approx c'(x, z = \delta/2, t) = c(\eta, \xi = 0) \quad (15)$$

waarbij de dimensieloze variabelen η , β , ξ en Δ gedefinieerd zijn als

$$\eta = \frac{x}{(Dt)^{1/2}}, \quad \beta = \frac{D' - D}{D} \frac{\delta}{2(Dt)^{1/2}},$$

$$\xi = \frac{(z - \delta/2)}{(Dt)^{1/2}} \quad \text{en} \quad \Delta = D'/D. \quad (16)$$

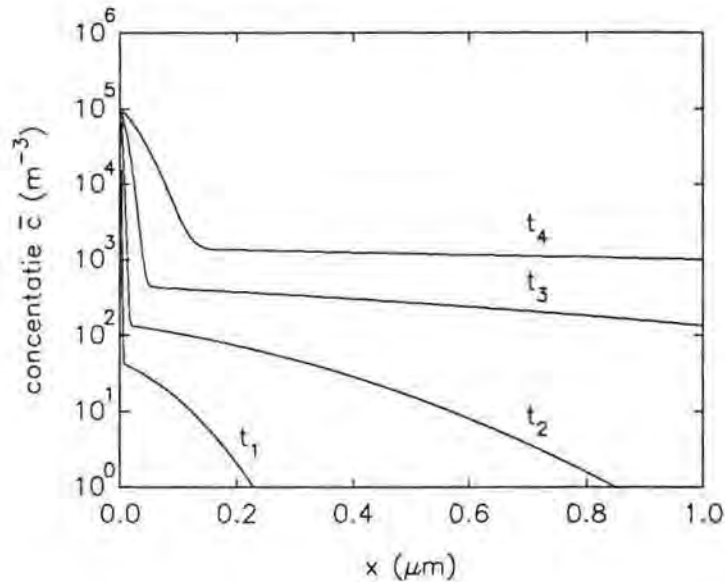
In analogie met de afleiding (8) kan ook nu de gemiddelde concentratie $\bar{c}$ op een diepte x bepaald worden

$$\begin{aligned} \bar{c} &= \frac{1}{d} \left(\int_{-d/2}^{-\delta/2} c(x, z, t) dz + \int_{-\delta/2}^{\delta/2} c'(x, z, t) dz + \int_{\delta/2}^{d/2} c(x, z, t) dz \right) \\ &= \frac{1}{d} \left(\int_{-\delta/2}^{\delta/2} c'(x, z, t) dz + 2 \int_{\delta/2}^{d/2} c(x, z, t) dz \right) \\ &\approx \frac{2}{d} \int_{\delta/2}^{d/2} c(x, z, t) dz \quad (\text{in de benadering dat } \delta \ll d) \\ &\stackrel{(15)}{=} c_1 + \frac{2}{d} (Dt)^{1/2} \int_0^{d/2(Dt)^{1/2}} c_2 d\xi \\ &= c_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{\eta}{2}\right) + \frac{2\eta(Dt)^{1/2} c_0}{\pi^{1/2}(d/2)} \int_1^{\Delta} \exp\left(-\frac{\eta^2}{4\sigma}\right) \left[\frac{1}{\pi^{1/2}} \exp(-v^2) - v \operatorname{erfc} v \right] \frac{d\sigma}{\sigma^{3/2}} \quad (\text{zie [Whi54]}) \end{aligned}$$

met

$$v = \frac{\sigma - 1}{2\beta}. \quad (17)$$

Figuur 6 toont het, m.b.v. vergelijking (17), berekende gemiddelde concentratieprofiel voor vier verschillende tijden. Er zijn duidelijk twee gebieden te onderscheiden: voor kleine indringdiepten, d.i. dicht bij het substraat, wordt de diffusie voornamelijk veroorzaakt door volumediffusie vanuit het substraat naar de korrelmatrix (eerste term in R.L. van (17)). Voor grote indringdiepten, d.i. ver van het substraat, overheerst de laterale diffusie vanuit de korrelgrenzen naar de korrelmatrix (tweede term in R.L. van (17)).



Figuur 6: Het concentratieverloop $c(x)$ berekend m.b.v. vergelijking (17) voor verschillende tijden. De berekening is gebeurd met $D = 10^{-21} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $D' = 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $d = 10^{-5} \text{ m}$, $\delta = 10^{-9} \text{ m}$, $t_1 = 10^3 \text{ s}$, $t_2 = 10^4 \text{ s}$, $t_3 = 10^5 \text{ s}$, $t_4 = 10^6 \text{ s}$ en $c_0 = 10^6 \text{ m}^{-3}$.

A.d.h.v. korrelgrensdiffusie experimenten is aangetoond dat het logaritme van de laterale diffusiebijdrage een lineair verloop heeft op een $x^{6/5}$ -as (LEC63) ($\log \bar{c} \sim x^{6/5}$)

$$D'\delta = 0.66 \left(\frac{4D}{t} \right)^{1/2} \left(-\frac{\partial \log \bar{c}}{\partial x^{6/5}} \right)^{-5/3} \quad (18)$$

waarbij $\bar{c}$ de gemiddelde concentratie is enkel t.g.v. de laterale diffusiecomponent. M.b.v. de staart van de diffusiecurve (zie figuur 6) is het dus mogelijk om, vertrekkend van een bekende D -waarde, het product $D'\delta$ te bepalen. Dit is de meest gebruikte techniek voor de bepaling van D' .

3 Experimentele resultaten

In de vorige paragraaf is aangetoond dat het diffusieprofiel erg beïnvloed wordt door de aanwezigheid van diffusiepaden, zoals o.a. korrelgrenzen. Dit impliceert dan ook

dat de effectiviteit van een diffusiebarrière in ruime mate bepaald zal worden door de microstructuur van de barrière. Om dit op experimentele wijze te onderzoeken is een titaan (Ti) laag bij twee verschillende afzetcondities aangebracht op gepolijste wolframcarbide/kobalt (WC-Co) substraten (10 gew. % Co). De lagen zijn afgezet m.b.v. d.c.-magnetronverstuiving ('*magnetron sputtering*'). Als gevolg van het verschil in afzetcondities bezitten beide soorten Ti-lagen een andere microstructuur. We verwachten dan ook dat de Co-diffusie vanuit het substraat naar de Ti-laag verschillend zal zijn voor beide types preparaten. Noteren we beide types als I en II.

- type-I : De Ti-laag is afgezet op een WC-Co substraat, waarbij de substraattemperatuur tijdens de depositie op 100 °C is gehouden. De totale depositietijd was 2 uur. De dikte van de afgezette Ti-laag bedraagt 6.7 µm.
- type-II : De Ti-laag is afgezet op een WC-Co substraat, waarbij de substraattemperatuur tijdens de depositie op 500 °C is gehouden. Tevens is in dit geval een substraatspanning van 30 V aangelegd. De depositietijd bedroeg 2 uur. De dikte van de laag is 9.1 µm.

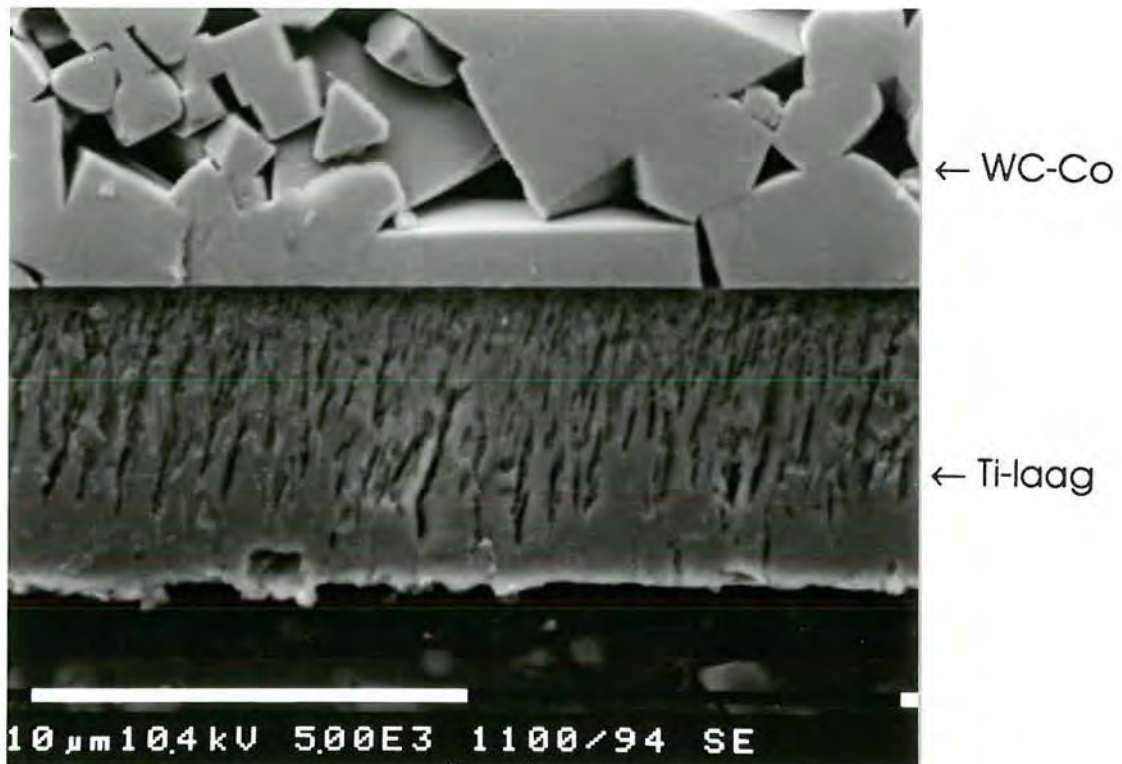
Figuur 7 en 8 tonen raster-elektronenmicroscopie (SEM) opnamen van een type-I en type-II laag in doorsnede. Beide lagen vertonen een kolomvormige structuur¹. Het grote verschil tussen beide lagen is de compactheid. De Ti-laag afgezet op de laagste depositietemperatuur bezit een poreuze opbouw, terwijl de laag afgezet op 500 °C een zeer dichte structuur vertoont. De gemiddelde kolomdiameter is in dit laatste geval in de orde van 2 à 3 µm. Voor de laag afgezet op 100 °C wordt de kolomdiameter op 0.5 à 1 µm geschat.

Bij normale productie-omstandigheden vindt de Co-diffusie plaats tijdens het afzetten van de diamantlaag. Daar echter de aanwezigheid van een diamantlaag het opmeten van het Co-profiel bemoeilijkt, hebben we besloten om het diamantafzetproces te simuleren m.b.v. een warmtebehandeling op 650 °C die een vergelijkbaar effect heeft als de diamantdepositie. De temperatuur van deze warmtebehandeling is beduidend hoger gekozen dan de hoogste afzettemperatuur van de tussenlaag, nl. 500 °C. Hierdoor kan worden verwacht dat de diffusie, die eventueel optreedt tijdens het afzetten van de Ti-laag, verwaarloosbaar is t.o.v. de diffusie die optreedt tijdens de warmtebehandeling op 650 °C. Er is tevens nagegaan dat de microstructuur van de Ti-lagen niet veranderd is t.g.v. de uitgevoerde warmtebehandelingen. Eventuele verschillen in het diffusieprofiel van uitgegloeide preparaten van type-I en II zullen dus enkel toe te schrijven zijn aan een verschil in microstructuur.

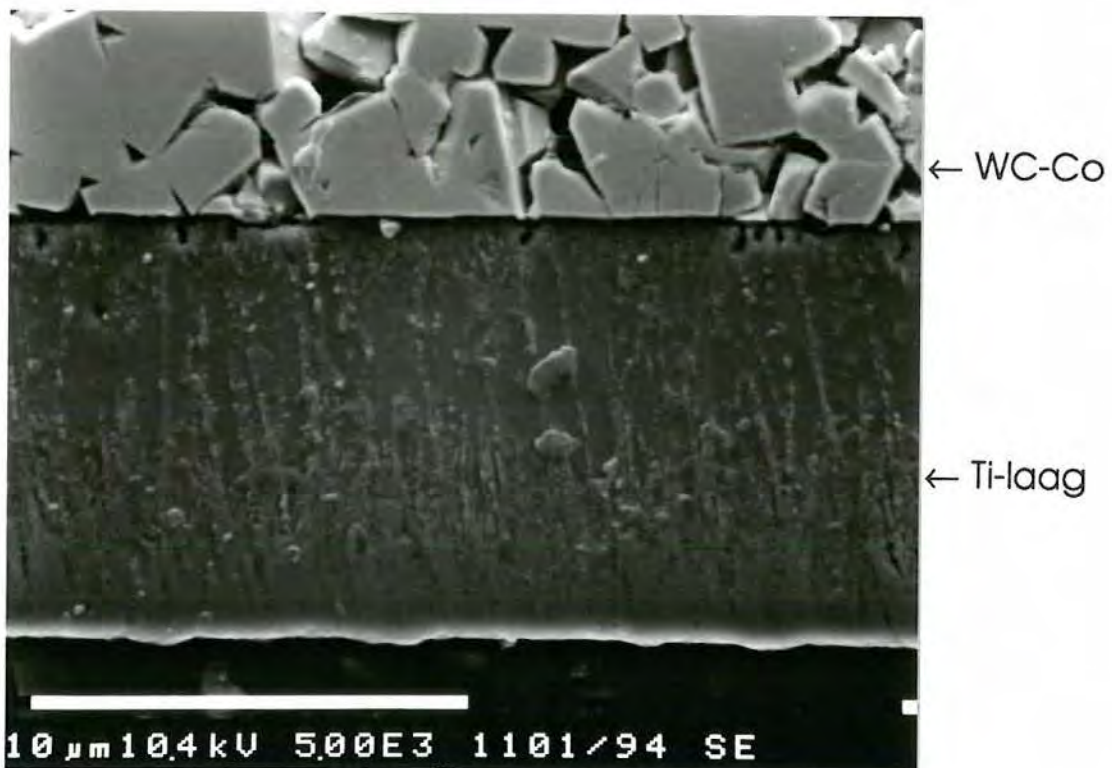
Figuur 9 toont de Co-diffusieprofielen voor een niet-uitgegloeid en twee uitgegloeide type-I preparaten. Deze diepteprofielen zijn opgemeten m.b.v. SIMS². Het Co-profiel

¹ Bij een kolom of vezel bedoelen we eigenlijk een groep van korrels met vrij gelijke kristaloriëntatie. Het is de scheiding tussen twee kolommen die het pad voor de diffusie vormt. De afstand d uit hoofdstuk 2 is in dit geval dus de kolomdiameter.

² Tijdens een SIMS-analyse (secundaire ionen massaspectrometrie) wordt het preparaat gebombardeerd met een hoog energetische ionenbundel (Cs⁺ 10 keV), waardoor stelselmatig atoomlaag per atoomlaag van het preparaat wordt verwijderd. De weggeschoten massa wordt vervolgens gekarakteriseerd m.b.v. massa-spectroscopie. Om eventuele matrix-effecten te vermijden is de analyse in dit geval uitgevoerd in de CoCs⁺-mode.



Figuur 7 : SEM-opname van een type-I Ti-laag in doorsnede, d.i. afgezet op 100 °C. De laag bezit een zeer poreuze structuur.



Figuur 8 : SEM-opname van een type-II Ti-laag in doorsnede. De afzettemperatuur van deze laag is 500 °C. De laag vertoont een zeer compacte opbouw.

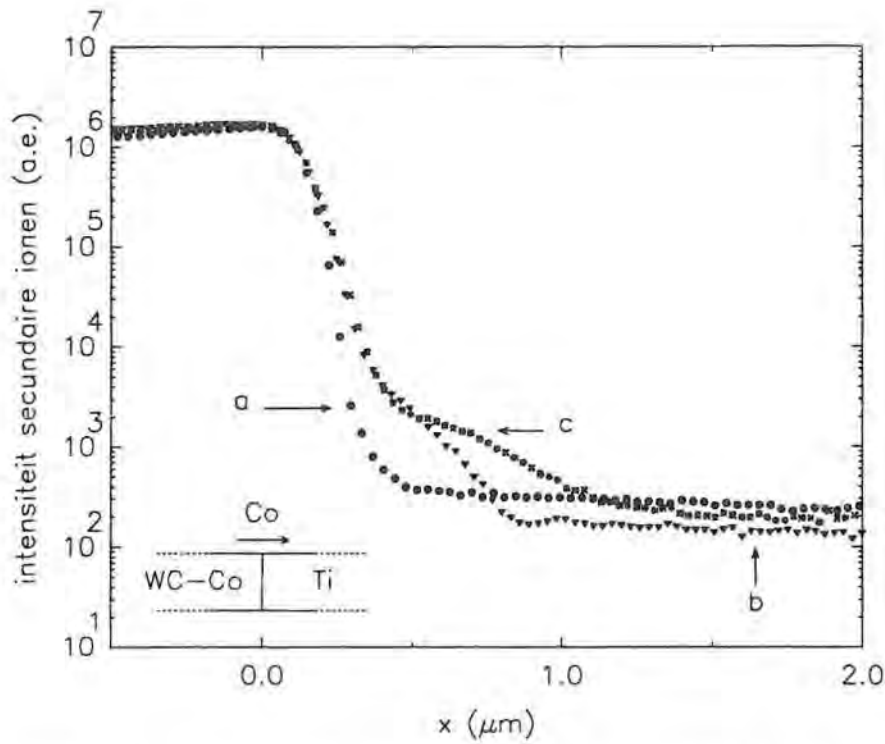
opgemeten op een niet-uitgegloeid preparaat, aangeduid met (a), toont een zeer plotse overgang tussen de Ti-laag en het WC-Co substraat. Dit wijst erop dat er tijdens het depositieproces weinig of geen diffusie is opgetreden. Door uitglouing wordt de overgang tussen de Ti-laag en het substraat uitgesmeerd, zie curven (b) en (c) (1 uur en 10 uur op 650 °C). Dat deze verbreding beperkt blijft, zelfs na een warmtebehandeling van 10 uur op 650 °C, is een indicatie dat de diffusiecoëfficiënten D en D' een kleine waarde hebben. Het is echter wel duidelijk dat er na uitglouing een uitgesproken knik ontstaat in het Co-diepte-profiel. Zulk een knik wijst op de aanwezigheid van twee verschillende diffusiesnelheden, i.h.b. het gezamenlijk optreden van korrelgrensdiffusie en bulkdiffusie (type-B kinetiek). De afstanden aangegeven op de horizontale as van figuur 9 zijn geschaald m.b.v. laagdikte-metingen uitgevoerd in de SEM.

De experimenteel opgemeten Co-diepte-profielen zijn beschrijfbaar m.b.v. vergelijking (17). Figuur 10 is hiervan een illustratie. Voor de berekening is aangenomen dat $D = 3 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, $D' = 10^{-16} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, $d = 10^{-6} \text{ m}$ en $\delta = 10^{-8} \text{ m}$. Vergelijking (17) bevat natuurlijk te veel onbekenden om een exacte bepaling van D en D' mogelijk te maken. Figuur 10 bewijst enkel aan dat de opgemeten SIMS-profielen begrijpbaar zijn in de context van type-B kinetiek ¹.

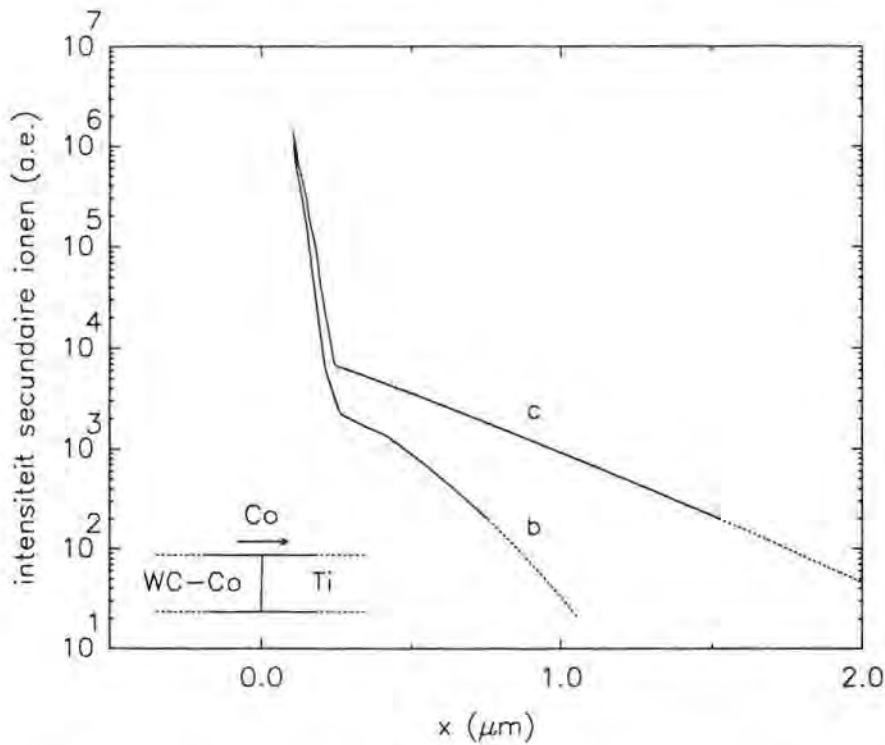
Figuur 11 toont de experimenteel opgemeten Co-profielen voor een niet-uitgegloeid en een uitgegloeid type-II preparaat. Uit curve (a) kan men afleiden dat de overgang tussen de Ti-laag en het WC-Co substraat uitgesmeerd is over een afstand van 2 μm . Zo een ruime overgang kan niet meer geïnduceerd zijn door de SIMS-meettechniek (oppervlakte-ruwheid op de kraterbodem), en wijst op een effectieve Co-diffusie tijdens het depositieproces op 500 °C. Een tweede opmerkelijk feit dat uit figuur 11 is af te leiden, is dat de warmtebehandeling op 650 °C geen verandering heeft veroorzaakt van de Co-concentratie in de Ti-laag. Dit lijkt in tegenstrijd met de waarneming dat er tijdens het depositieproces op 500 °C wel reeds Co-diffusie heeft plaatsgevonden. Een mogelijke verklaring hiervoor is dat tijdens het initiële stadium van de Ti-laagvorming, de Ti-laag een zeer open structuur is waarin er gemakkelijk diffusie kan optreden. Eens als de normale stapeling van de atomen bereikt wordt, neemt de diffusiecoëfficiënt echter zijn gewone, veel kleinere, waarde aan en wordt de Ti-laag een echte diffusiebarrière.

In tegenstelling tot de vrij open structuur van de type-I lagen zijn de type-II lagen opgebouwd uit grote, zeer dicht tegen elkaar aansluitende, vezels (zie figuur 8). De diffusie zal er dus in eerste instantie gebeuren via een bulkdiffusie-mechanisme. Gebruikmakend van vergelijking (10) en de eerder gevonden waarden $D = 3 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$,

¹ a. Wegens het gebrek aan standaarden is het niet mogelijk om de intensiteit van het SIMS-sig-naal om te zetten naar een absolute concentratie c . Vergelijking (18), die de relatie geeft tussen D en D' , is in dit geval dan ook niet bruikbaar.
b. Volgens de beginvoorwaarden (4a) wordt het Co-profiel van een niet-uitgegloeid preparaat gegeven door een stapfunctie rond $x = 0$. Dat de curve (a) in figuur 9 hier niet exact aan voldoet, is het gevolg van de SIMS-detectie. Kleine ongelijkheden op de bodem van de sputterkrater geven immers aanleiding tot een signaalverbreding. De berekende profielen, getoond in figuur 10, zijn daarom verschoven in de x-richting met een bedrag gegeven door de x-coördinaat van het niet-uitgegloeide preparaat.



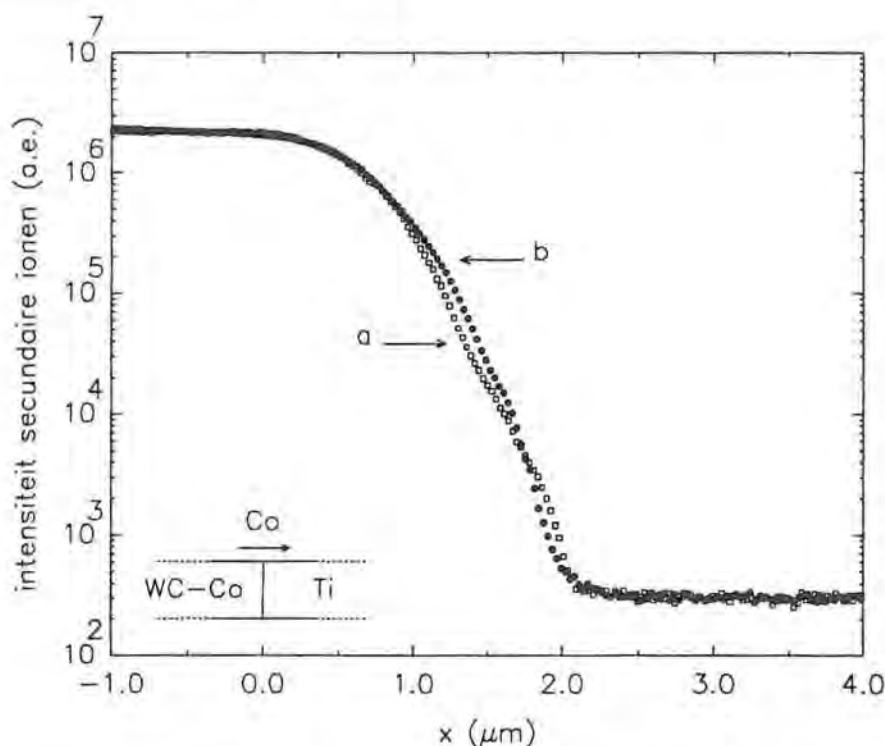
Figuur 9: SIMS-diepteprofiel voor de diffusie van Co vanuit het WC-Co substraat naar de Ti-laag. De Ti-laag is afgezet bij 100 °C, d.i. een type-I laag. Curve (a) toont het Co-diffusieprofiel voor een niet voorbehandeld preparaat, curve (b) en (c) tonen het Co-profiel na een uitbloeiing van 1 uur, respectievelijk 10 uur, op 650 °C.



Figuur 10: Berekende diepteprofielen voor een uitbloeiing van 1 uur en 10 uur op 650 °C. De berekening is uitgevoerd m.b.v. vergelijking (17) waarbij $D = 3 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $D' = 10^{-16} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $d = 10^{-6} \text{ m}$ en $\delta = 10^{-6} \text{ m}$ is gekozen.

$D' = 10^{-16} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ en $d = 5 \cdot 10^{-6} \text{ m}$, kunnen we een effectieve diffusiecoëfficiënt afleiden $D_{\text{eff}} = 10^{-20} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Invullen van deze D_{eff} in vergelijking (9) leert ons dat na een warmtebehandeling van 1 uur op 650°C , de verhouding c/c_0 een waarde heeft van 10^{-4} voor een diffusieafstand $x = 0.033 \mu\text{m}$. Dit is in overeenstemming met de experimentele waarneming dat er voor type-II preparaten geen merkbare diffusie optreedt op 650°C . De type-II preparaten vormen dus, in vergelijking met de type-I preparaten, een uitstekende diffusiebarrière.

Er is in de literatuur zeer weinig informatie te vinden i.v.m. de diffusie van Co in $\alpha\text{-Ti}$. De enige bekende gegevens zijn afkomstig van Nakajima en medewerkers (NAK85), die de Co-diffusie bestudeerd hebben in Ti één-kristallen. Zij concludeerden dat de Co-diffusie plaatsvindt via interstitiële posities in het Ti-rooster en dat de Co-diffusie zeer sterk beïnvloed wordt door onzuiverheden zoals o.a. zuurstof. Voor 650°C vonden zij, afhankelijk van de kristaloriëntatie, een waarde voor de diffusiecoëfficiënt tussen $D = 4,154 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ en $D = 1,637 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Deze waarden zijn beduidend groter dan de D -waarde afgeleid uit onze experimenten. Een verklaring hiervoor zou kunnen zijn dat het diffusiegedrag van gesputterde lagen anders is dan dit van één-kristallen. Een andere mogelijkheid zou kunnen zijn dat aan het scheidingsvlak tussen de Ti-laag en het substraat nieuwe intermetallische fasen worden gevormd (b.v. Ti_2Co) waardoor de diffusiecoëfficiënt erg beïnvloed wordt. De vorming van zulke nieuwe fasen wordt bepaald door de afzetcondities.



Figuur 11: SIMS-diepteprofiel voor de diffusie van Co vanuit het WC-Co substraat naar de Ti-laag. De Ti-laag is afgezet bij 500°C , d.i. een type-II preparaat. Curve (a) toont het Co-diffusieprofiel voor een niet voorbehandeld preparaat, curve (b) toont het Co-profiel na een uitgloeijing van 1 uur op 650°C .

4 Besluit

In deze bijstelling is aangetoond dat de werking van een diffusiebarrière mede bepaald wordt door de afzetcondities en de microstructuur van de barrière. Vooreerst is er, a.d.h.v. reeds bestaande theoretische modellen, aangetoond dat de aanwezigheid van diffusiepaden zoals korrelgrenzen, aanleiding geeft tot een veel grotere indringdiepte van de diffunderende substantie dan de indringdiepte die men verwacht t.g.v. bulkdiffusie. Tevens is de globale vorm van het diffusieprofiel functie van het al dan niet aanwezig zijn van korrelgrenzen. Deze theoretische modellen zijn op experimentele wijze geverifieerd door de Co-diffusie op te meten in Ti-lagen met een verschillende microstructuur, i.h.b. een zeer poreuze en een zeer dichte structuur. Dit verschil in structuur is bekomen door de Ti-lagen aan te maken bij verschillende depositiecondities. De experimentele waarnemingen zijn in overeenstemming met de stelling dat de werking van een diffusiebarrière mede bepaald wordt door de afzetcondities en de aanwezige microstructuur.

5 Dankwoord

Met dank aan Dr. M. Nesladek voor het afzetten van de verschillende Ti-lagen en voor de inleiding in de deklaag-technologie,

aan Dr. T. Wu en Dr. M. D'Olieslaeger voor het uitvoeren van de SIMS-analyses,

aan Mevr. H. Pellaers voor polijst- en etswerk van de preparaten,

aan Mevr. H. Goyens voor fotografisch werk.

6 Referenties

- (CRA75) J. Crank, "The mathematics of diffusion", Clarendon Press Oxford. (1975)
- (FIS51) J.C. Fisher, J. Appl. Phys., **22**, 74 (1951)
- (HAR61) L. G. Harrison, Trans. Faraday Soc., **57**, 1191 (1961)
- (HAR57) E. W. Hart, Acta Metall., **5**, 597 (1957)
- (HAU93) R. Haubner, A. Lindlbauer en B. Lux, Diamond and Related Materials, **2**, 1505 (1983)
- (KAM83) M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto en N. Setaka, J. Cryst. Growth, **62**, 642 (1983)
- (KAU89) I. Kaur, W. Gust en L. Kozma, "Handbook of Grain and Interphase Boundary Diffusion Data", Ziegler Press, Stuttgart (1989)
- (LEC63) A.D. Le Claire, Brit. J. Appl. Phys., **14**, 351 (1963)
- (NAK85) H. Nakajima, S. Ishioka en M. Koiwa, Phil. Mag. A, **52**, 743 (1985)
- (NES93) M. Nesladek, J. Spinnewyn, C. Asinari, R. Lebout en R. Lorent, Diamond and Related Materials, **3**, 98 (1993)
- (PHI90) J. Phillibert, "Diffusion et Transport de Matière dans les Solides", les Editions de Physique, Paris (1990)
- (SPI81) B.V. Spitsyn, L.L. Bouillov en B.V. Derjaguin, J. Cryst. Growth, **52**, 219 (1981)
- (WHI54) R.T.P. Whipple, Phil. Mag., **45**, 1225 (1954)