LIMBURGS UNIVERSITAIR CENTRUM

FAKULTEIT WETENSCHAPPEN

INSTITUUT VOOR MATERIAALONDERZOEK
DIVISIE MATERIAALFYSIKA

X-STRALENDIFFRAKTIEONDERZOEK AAN PVD TiN DEKLAGEN AANGEBRACHT OP METALLIEKE SUBSTRATEN

Proefschrift ingediend tot het behalen van de graad van doctor in de wetenschappen door Carl Quaeyhaegens

971069

BIBLIOTHEEK
L.U.C.

18 JULI 1997

Promotor : Prof. dr. L. M. Stals
Co-promotor : Prof. dr. G. Knuyt

Diepenbeek, 1992

aan mijn ouders

Dankbetuiging

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

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

aan Prof. dr. G. Knuyt voor de vele verhelderende discussies bij de interpretatie van de resultaten,

aan ir. M. Van Stappen voor de hulp bij het opzetten van de depositieexperimenten en de vele gesprekken over deklaagtechnologie,

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

aan drs. J. D'Haen voor het gebruik van TEM-resultaten,

aan Prof. dr. F. Bodart voor de RNRA-metingen,

aan D. Werckx voor het kontinu beroep dat ik kon doen op zijn technische onderlegdheid,

aan P. Doumen voor het aanbrengen van de TiN-deklagen,

aan H. Pellaers voor de enerverende specimenbereiding,

aan A. Giegas en R. Theunis voor het tekenwerk,

aan J. Soogen voor de technische hulp bij de ontwikkeling en de aanbouw van de specimenhouder aan de X-stralendiffraktometer,

aan C. Maes voor het tikwerk en de lay-out van dit werk,

aan mijn kollega's van het Instituut voor Materiaalonderzoek, divisie Materiaalfysika en het Wetenschappelijk en Technologisch Centrum van de Metaalverwerkende Nijverheid voor hun ondersteuning en de aangename atmosfeer.

Tevens wil ik van deze weg gebruik maken om de leden van de jury te danken voor de tijd die zijn aan dit werk willen besteden.

Inhoud

Lijst van Symbolen en Afkortingen iv

Samenvatting ix

1 Algemene inleiding 1
1.1 De depositiemetode 1
1.1.1 Het plasma 1
1.1.2 De depositiemetode: verdampingsionenplateren 2
• De depositieinstallatie 2
• De opwarmingsstap 3
• De ionenetsstap 3
• Het afzetten van de deklaag 4
1.1.3 Belangrijke fysische parameters 4
1.2 TiN 5
1.3 De substraatmaterialen 7
1.4 De diffraktievoorwaarden 8
1.4.1 Inleiding 8
1.4.2 De Bragg-voorwaarde 8
1.4.3 Laue-voorwaarde 9
1.4.4 Diffraktiepiekvorm 11
1.5 De konventionele X-stralendiffraktometers 12
1.5.1 Inleiding 12
1.5.2 Bragg-Brentano-geometrie 13
1.5.3 Seemann-Bohlin-geometrie 14
1.5.4 Indringdiepte van X-stralen 16
• Totale externe reflektie 16
• Absorptie van X-stralen indien $\Theta_1 > \Theta_1^C$ 18
• Verband tussen de absorptie en de diffraktometergeometrie 19
1.5.5 De konventionele X-stralendiffraktometers en deklagen 21
1.6 Preferentiële-oriëntatie-X-stralendiffraktometers 21
1.6.1 Inleiding 21
1.6.2 De Schulz-reflektiegeometrie 23
1.6.3 De Field-Merchant-reflektiegeometrie. 24
1.6.4 Preferentiële-oriëntatie-X-stralendiffraktometers en deklagen 25
1.7 Hulptechnieken 26
1.7.1 Evaluatie van de hechting tussen substraat en deklaag 26
1.7.2 Resonantie-Nucleaire-Reaktie-Analyse 26
1.8 Besluit 27

2 De asymmetrische 'glancing angle' of scherende-invalshoek-X-stralendiffraktie ... 29
2.1 De asymmetrische scherende-invalshoekgeometrie 29
2.1.1 Inleiding 29
2.1.2 Ekwatoriale divergentie 31
2.2 Experimentele opbouw van de asymmetrische scherende-invalshoekdiffraktometer 35
2.2.1 Inleiding 35
2.2.2 De primaire-bundeloptiek 38
• De X-stralenbron 38
• Beperking van de ekwatoriale en axiale divergentie 38
2.2.3 Specimen- en specimenhoudergeometrie 39
2.2.4 De gediffrakteerde bundeloptiek 39
• De collimator 39
• De monochromator en de X-stralendetektor 40
2.2.5 Besluit 41
2.3 Korrektiefaktoren 41
2.3.1 Inleiding 41

2.3.2 De Lorentzfaktor L(2Θ) 41
2.3.3 De polarisatiefaktor P(2Θ,Θ_{MON}) 42
2.3.4 De volumekorrektie $V_j(2\Theta,\Theta_1)$ 42
2.3.5 De totale of geïntegreerde intensiteit 44
2.4 Besluit 44

3 Fazekarakterizaties van deklagen door middel van asymmetrische scherende-invalshoekdiffraktometrie 46
3.1 Bepaling van het maximum van een roostervlakreflektie 46
3.1.1 Inleiding 46
3.1.2 De 2Θ-positie van het maximum van een roostervlakreflektie 48
3.1.3 2Θ-verschuiving bij scherende invalshoek 48
3.1.4 Schattting van de fout op $2\Theta_{obs}$ 49
3.2 Oppervlaktekarakterizatie van AISI 304 50
3.2.1 Specimenvoorbereiding 50
3.2.2 GXRD-analyse 51
3.3 Grenslaag-karakterizatie van het AISI 304-Ti-TiN- en AISI 304-TiN-systeem 57
3.3.1 Probleemstelling 57
3.3.2 Literatuurstudie 57
3.3.3 Specimenbereiding 58
3.3.4 Hechting van de deklaag voor de drie types deposities 60
3.3.5 Fazekarakterizatie van de drie types deposities 64
• Fazekarakterizatie van een type I- en type II-depositie 64
• Fazekarakterizatie van een type III-depositie 67
3.3.6 Bespreking van de waargenomen roosterparameters in de verschillende types deposities 73
3.3.7 Korrelatie tussen de krastestresultaten en de GXRD-fazekarakterizatie 74
3.4 Besluit 74

4 Preferentiële-oriëntatiemetingen aan TiN-deklagen 76
4.1 Berekening van de preferentiële-oriëntatiefaktor 76
4.2 De preferentiële-oriëntatiemeting 78
4.2.1 Inleiding 78
4.2.2 Bepaling van het Ψ-interval 79
4.2.3 De preferentiële-oriëntatiebepaling 80
• De spreidingsmaat op de preferentiële-oriëntatiefaktoren 80
• Bepaling van $s_{hkl}(\Theta_1)$ voor het TiN-poeder 81
• Bepaling van $s_{hkl}(\omega)$ voor het TiN-poeder 82
4.2.4 Besluit 83
4.3 Probleemstelling 84
4.3.1 Inleiding 84
4.3.2 De preferentiële oriëntatie van TiN-deklagen: een literatuurstudie 84
4.4 Meting van de preferentiële oriëntatie van de substraatmaterialen 87
4.4.1 Inleiding 87
4.4.2 Bepaling van $s_{hkl}(\Theta_1)$ voor de substraatmaterialen 88
4.4.3 Bepaling van $s_{hkl}(\omega)$ voor de substraatmaterialen 89
4.4.4 Besluit 91
4.5 Onderzoek naar de preferentiële oriëntatie van TiN-deklagen aangebracht op AISI H13 en AISI 304 91
4.5.1 Depositie van de TiN-deklaag 91
4.5.2 Bepaling van de textuurkoëfficiënten voor de verschillende TiN-deklagen 93
4.5.3 Bepaling van de preferentiële oriëntatie van TiN-deklagen met laagdikte < 200nm 94
• Preferentiële oriëntatie van TiN-deklagen op AISI H13 met laagdikte <200nm 94

• Preferentiële oriëntatie van TiN-deklagen op AISI 304 met laagdikte < 200nm 95
4.5.4 Bepaling van de preferentiële oriëntatie van TiN-deklagen met laagdikte tussen 1400nm en 1600nm 98
• Inleiding 98
• Preferentiële oriëntatie van de TiN-deklaag met laagdikte tussen 1400nm en 1600nm op AISI H13 98
• Preferentiële oriëntatie van de TiN-deklaag met laagdikte tussen 1400nm en 1600nm op AISI 304 100
4.5.5 Bespreking 104
• Intensiteitsverschillen tussen de $p_{hkl}(\Theta_{1i},\omega=0)$-curven 104
• Groei van de TiN-deklaag 106
4.6 Besluit 110

5 Makroskopische-restspanningsanalyse aan TiN-deklagen 113
5.1 Bepaling van het maximum van een roostervlakreflektie 113
5.2 Verband tussen $2\Theta_{obs}$ de rek en de spanning 114
5.3 Probleemstelling 116
5.3.1 Rek en spanning in TiN-deklagen: een literatuurstudie 116
5.3.2 Besluit 117
5.4 Bepaling van de rek (spanning) in TiN-deklagen aangebracht op AISI H13 ... 118
5.4.1 Inleiding 118
5.4.2 $d_{hkl}(\sin^2\Psi)$-curven gemeten op TiN-deklagen 120
5.5 Bespreking van de rek- en spanningsmetingen 128
5.5.1 Ψ_+-Ψ_--splitsing van de $d_{hkl}(\sin^2\Psi)$-curven 128
• Inleiding 128
• Ψ_+-Ψ_--splitsing van de $d_{222}(\sin^2\Psi)$-curven 128
• Ψ_+-Ψ_--splitsing van de $d_{220}(\sin^2\Psi)$-curven 131
• Het verschillend verloop van de $d_{222}(\sin^2\Psi)$- en de $d_{220}(\sin^2\Psi)$-curven 134
5.5.2 Bepaling van de spanning in de TiN-deklagen 135
5.5.3 Het verband tussen $d_{hkl}(\sin^2\Psi_0)$ en de preferentiële oriëntatie 138
5.6 Besluiten 139

6 Besluiten 141

APPENDIX A Afleiding van de formule voor de berekening van de ekwatoriaal belichte lengte van de collimator a.1

APPENDIX B Bepaling van de dikte van een deklaag met X-stralen diffraktie b.1

APPENDIX C X-stralendiffraktometrische korrelgrootte van het TiN-poeder c.1

Publikatielijst p.1

Referenties r.1

Lijst van Symbolen en Afkortingen

Latijns Alfabet

A	ekwatoriaal belichte lengte
a	roosterparameter
$\overline{a}_i$	basisvektoren van het kristalrooster
a_D	groeisnelheid van de deklaag
B	FWHM van een roostervlakreflektie
$\overline{b}_i$	basisvektoren van het reciproke rooster
C	specimencentrum
C_N	stikstofkoncentratie in atoomprocent
c	lichtsnelheid
DB	sekundaire of gediffrakteerde X-stralenbundel
$D(\Theta_1)$	indringdiepte van de primaire X-stralenbundel indien $\Theta_1 \leq \Theta_1^C$
d	dikte van de Langmuir-donkere-ruimte
$d[D_L,D_R]$	ekwatoriale breedte van de gediffrakteerde bundel
$d_{hkl}^{(o)}$	roostervlakafstand van de (hkl) roostervlakreflektie, de index 0 duidt op de roostervlakafstand van een makroskopisch - restspanningsvrij referentiemateriaal
E	Young modulus
E_p	energie van de protonenbundel bij de resonantie nucleaire reaktie analyse
E_R	resonantie energie bij een resonantie nucleaire reaktie analyse
e	lading van de ladingsdrager
F_{hkl}	absolute waarde van de struktuurfaktor
FWHM	diffraktiepiekbreedte op halve hoogte.
F(x)	absorptiefaktor. Deze faktor beschrijft de absorptie van de invallende en de gediffrakteerde bundel in het specimen
$F^*(x)$	1 - F(x)
f	verstrooivermogen van een elektron voor X-stralen waarvan de polarisatierichting normaal op de gediffrakteerde bundel staat
G	gemiddelde atoommassa
$\overline{G}$	reciproke roostervektor

GXRD	asymmetrische scherende-invalshoek-X-stralendiffraktometer
g	korrelgrootte
g_{min}	De minimale korrelgrootte voordat een $K\alpha_1$-$K\alpha_2$-opsplitsing waargenomen kan worden in het diffraktogram
I_0	intensiteit van de primaire of invallende X-stralenbundel PB
$I^i_{hkl}(2\Theta, \Theta_1, \omega)$	gediffrakteerde intensiteit, tussen de haakjes kan een funktionele afhankelijkheid worden aangegeven. De index i kan volgende waarden aannemen: i = 0 De intensiteit die hoort bij de $2\Theta_{obs}$-waarde van de roostervlakreflektie (hkl) van een polykristallijn referentiemateriaal. i = ø De intensiteit die hoort bij de $2\Theta_{obs}$-waarde van de roostervlakreflektie (hkl). i = een geheel getal ≠ 0 De intensiteit die hoort bij de $2\Theta_{obs}$-waarde van de roostervlakreflektie (hkl) i = B De achtergrondintensiteit die hoort bij $I_{hkl}(.)$ en wordt bekomen na interpolatie van het achtergrondsignaal omheen de roostervlakreflektie (hkl) i = kor Gekorrigeerde intensiteit van een roostervlakreflektie (hkl), de korrektie brengt $L(2\Theta)$, $P(2\Theta, \Theta_{MON})$ en $V_j(2\Theta,\Theta_1)$ in rekening i = tot Totaal gediffrakteerde intensiteit van een roostervlakreflektie (hkl)
j^+	ionenstroomdichtheid
K	evenredigheidsfaktor in de Child-Langmuir-ruimteladingsvergelijking
$K_{\alpha i}$	beschrijving van het type X-stralen met i gelijk aan 1 en 2 De golflengte van $K_{\alpha 1}$ en $K_{\alpha 2}$ wordt respektievelijk aangeduid door λ_1 en λ_2
$\bar{k}, \bar{k}'$	golfvektoren die horen bij PB en DB
$L(2\Theta)$	Lorentzfaktor
l	plaatlengte van de collimatorplaten
m	massa van de ladingsdrager
N_0	getal van Avogadro
n	brekingsindex
n_{hkl}	multipliciteitsfaktor
n_I	imaginair deel van de brekingsindex
n_R	reëel deel van de brekingsindex
$P(2\Theta, \Theta_{MON})$	polarisatiefaktor
PB	primaire of invallende X-stralenbundel

PBF	primair of invallend X-stralenbundelfocus
$p_{hkl}(\Theta_1,\omega)$	preferentiële-oriëntatiefaktor van de roostervlakreflektie (hkl)
R	afstand tussen het primaire of invallende X-stralenbundelfokus PBF en het specimencentrum C
R_a	oppervlakteruwheid
R_D	straal van de diffraktiecirkel
R_F	straal van de focuseringscirkel
RNRA	resonantie nucleaire reaktie analyse
SBF	sekundaire of gediffrakteerde X-stralenbundelfocus
S_E	energiedissipatie per volume-éénheid
SEM	raster-elektronenmikroskopie
s	stapelhoogte van de platen in de collimator
$s_{hkl}(\Theta_1,\omega)$	spreidingsmaat op de $p_{hkl}(\Theta_1,\omega_j)$-metingen in het ω-interval [0,360°]
$s_{hkl}(\omega=0)$	spreidingsmaat op de $p_{hkl}(\Theta_{1j},\omega=0)$-metingen in een $[\Psi_-,\Psi_+]$-interval
s_{ijkl}	elasticiteitskonstanten
T	temperatuur
TEM	transmissie-elektronenmikroskopie
T_{hkl}	textuurkoëfficiënt van de roostervlakreflektie (hkl)
T_M	depositietemperatuur
T_S	smelttemperatuur
t	laagdikte van de deklaag
t_{eq}	ekwivalente dikte
V	spanningsverschil tussen de biasspanning V_b en de plasmapotentiaal V_{pl}
V_a	luchtabsorptie van de X-stralen
V_b	biasspanning
$V_j(2\Theta,\Theta_1)$	volumekorrektie voor de roostervlakreflekties die horen bij het systeem dat aangeduid wordt met de index j j = l laag j = b bedekt substraatmateriaal j = ø bulkmateriaal
V_{pl}	plasmapotentiaal
$W(2\Theta_i,T)$	Debye-Waller-faktor
Z	gemiddeld atoomnummer

Grieks alfabet

α_i	termische-uitzettingskoëfficiënt van het materiaal aangeduid in de index
β	hoek tussen roostervlakken van hetzelfde kristalliet
Γ	energetische breedte van de protonenbundel bij de resonantie nucleaire reaktie analyse
$\Delta 2\Theta$	$2\Theta_{obs} - 2\Theta_{ber}$
ΔL	verschil tussen de ekwatoriale lengte van een evenwijdig gediffrakteerde bundel en de ekwatoriale lengte van de gediffrakteerde bundel in de asymmetrische scherende-invalshoekdiffraktometer.
$\Delta(2\Theta_i)$	2Θ-stapgrootte bij een opname van een X-stralendiffraktogram
δ	$1 - n_R$
δ_R	2Θ-scheidingshoek tussen het $K\alpha_1$-$K\alpha_2$-doublet
ε_0	permitiviteit in vacuüm
ε_{ij}	rektensor
ζ	divergentiehoek
Θ	Bragg-hoek
Θ_{1i}	hoek tussen de invallende X-stralenbundel en het specimenoppervlak. De index i kan volgende waarden aannemen : i = geheel getal. De metingen worden uitgevoerd bij meerdere invalshoeken. i = ø De metingen worden uitgevoerd bij één invalshoek. i = R Invalshoek van de X-stralenbundel rechts op het specimenoppervlak. i = L Invalshoek van de X-stralenbundel links op het specimenoppervlak.
Θ_{2i}	hoek tussen de gediffrakteerde X-stralenbundel en het specimenoppervlak. De index i kan volgende waarden aannemen : i = geheel getal. De metingen worden uitgevoerd bij meerdere invalshoeken. i = ø De metingen worden uitgevoerd bij één invalshoek.
Θ_1^C	kritische hoek voor totale externe reflektie
Θ_{ber}	Berekende Bragg-hoek uit de roostervlakafstand.
Θ_{MON}	Bragg-hoek van het HOPG-kristal, de monochromator in de GXRD.
Θ_{obs}	De Θ-waarde die hoort bij de maximum intensiteit van een roostervlakreflektie.
κ	hoekapparatuur voor een paar evenwijdige platen

λ	golflengten van de X-stralenbundel. Voor Kα-straling is dit het gewogen gemiddelde van de golflengten λ_1 en λ_2 die horen bij het $K\alpha_1$-$K\alpha_2$ doublet.
$\mu_{(l)}$	massa-absorptiekoëfficiënt. Mits toevoeging van de index l wordt de massa-absorptiekoëfficiënt van de deklaag bedoeld.
ν	Poissonverhouding
ξ	rotatiehoek
$\rho_{(l)}$	soortelijke massa. Met de toevoeging van de index l wordt de soortelijke massa van de deklaag aangegeven.
σ_{ij}	spanningstensor
$\sigma_{ij}^{intrinsiek}$	Intrisieke bijdrage tot de spanningstensorkomponent met indices i en j.
$\sigma_{ij}^{termisch}$	Termische bijdrage tot de spanninstensorkomponent men indices i en j.
τ_i	informatiediepte
Ψ	de hoek ingesloten tussen het diffrakterende roostervlak en het specimenoppervlak
Ψ_0	$\Psi = 0$
Ψ_1	$\Psi = 35{,}27$
Ψ_+	$\Psi > 0$
Ψ_-	$\Psi < 0$
ω	rotatiehoek van het specimen omheen de normaal op zijn oppervlak

Samenvatting

TiN-deklagen hebben een groot technologisch belang. Bijvoorbeeld aangebracht op werktuigen (substraat) kan deze deklaag de slijtage van het gereedschap verminderen en dus verhoogt ze de standtijd. Ondanks het groot technologisch belang en het reeds ruim aanwenden van TiN-deklagen voor industriële toepassingen is deze deklaag nog onvoldoende gekarakterizeerd. Fundamentele aspekten bepalen echter of de TiN-deklaag praktisch aangewend kan worden. Onder een deklaagkarakterizatie rangschikken we het verband tussen de hechting van de deklaag op het substraat en de deklaag-substraat-grenslaag, de groei van de deklaag en de spanningen in de deklaag. De studie van de groei van de deklaag kan uitgevoerd worden door de preferentiële oriëntatie van substraat en deklaag te bepalen.

Het Wetenschappelijk en Technologisch Centrum van de Metaalverwerkende Nijverheid WTCM afdeling Oppervlakteveredeling, gevestigd op de Universitaire Campus van het LUC, brengt TiN-deklagen aan met de ionenplateertechniek op gereedschappen en heeft als taak deze nieuwe technologie in het Belgisch bedrijfsleven te introduceren. Dankzij een nauwe samenwerking met het Instituut voor Materiaalonderzoek IMO divisie Materiaalfysika van het LUC kan het deklaag-substraat-systeem door ons worden bestudeerd.

De te karakterizeren TiN-deklagen werden aangebracht op metallieke substraten en hebben een laagdikte van 100nm tot enkele μm.

Het werk beschreven in deze tesis vond een aanvang in 1988. De analytische apparatuur van de divisie Materiaalfysika waarmee toen een fundamentele studie op het deklaag-substraat-systeem uitgevoerd kon worden waren transmissie-elektronen-mikroskopie en konventionele X-stralendiffraktie (Bragg-Brentano-geometrie). Daar de substraten en de TiN-deklaag polykristallijn zijn geeft X-stralendiffraktie statistische informatie terwijl transmissie-elektronen-mikroskopie informatie kan leveren over de individuele kristallieten. Deze laatste techniek vereist een nauwgezette preparatie van de specimens. Konventionele X-stralendiffraktiemetoden zijn minder geschikt voor het onderzoek van deklagen. Met een aangepaste diffraktiemetode, namelijk de asymmetrische scherende-invalshoek-X-stralendiffraktiemetode, kan echter een grondige studie van het deklaag-substraat-systeem uitgevoerd worden. Daar ik persoonlijk de uitdaging groter vond om de experimentele mogelijkheden van deze aangepaste X-stralendiffraktiemetode in funktie van het onderzoek op deklagen te bepalen opteerde ik voor het X-stralendiffraktieonderzoek.

In hoofdstuk 1 wordt de verdampingsionenplateermetode besproken. Om alle belangrijke fysische parameters te meten tijdens het afzetten van een deklaag, dient een stroommeetprobe te worden ingebouwd in de depositieinstallatie. In hoofdstuk 1 wordt de keuze van de metallieke substraatmaterialen verantwoord en wordt de TiN-deklaag besproken. Tevens worden in dit hoofdstuk de konventionele X-stralendiffraktiemetoden besproken voor het uitvoeren van fazekarakterizaties en preferentiële-oriëntatiemetingen op polykristallijne materialen. Uit de diskussie van deze metoden blijkt dat ze minder geschikt zijn voor het onderzoek op TiN-deklagen. Een nieuwe X-stralendiffraktiegeometrie wordt besproken in

hoofdstuk 2. In deze geometrie kan de hoek tussen de invallende X-stralenbundel en het specimenoppervlak scherend gemaakt worden. De resulterende diffraktometer wordt de asymmetrische scherende-invalshoekdiffraktometer GXRD genoemd. Fazekarakterizaties van de deklaag en van de grenslaag tussen de deklaag en het substraat kunnen uitgevoerd worden met een betere signaal-ruis-verhouding dan met de konventionele X-stralendiffraktie metoden. Tevens zou deze geometrie het uitvoeren van preferentiële-oriëntatiemetingen op de deklaag mogelijk moeten maken. Fazekarakterizaties vereisen een nauwkeurige bepaling van de ligging van het maximum van de roostervlakreflektie. Kombineert men dit met een preferentiële-oriëntatiemeting dan kunnen eveneens makroskopische-restrekanalyses uitgevoerd kunnen worden op TiN-deklagen met de nieuwe diffraktiegeometrie. Deze laatste metingen vormen de basis voor het bepalen van de makroskopische restspanningen in de TiN-deklaag.

De metingen uitgevoerd met de nieuwe X-stralendiffraktiegeometrie worden besproken in hoofdstukken 3, 4 en 5. In hoofdstuk 3 wordt aandacht besteed aan de fazekarakterizatie. Enerzijds wordt het substraatmateriaal gekarakterizeerd, anderzijds wordt het verband bestudeerd tussen de hechting van de deklaag op het substraat en de deklaag-substraat-grenslaag. Deze metingen laten ons toe de slechte hechtingsresultaten van TiN-deklagen op metallieke substraten te verklaren. Immers wordt geen Ti-tussenlaag aangebracht tussen substraat en TiN-deklaag dan blijkt uit de literatuur een vroegtijdig falen van het TiN-substraat-systeem. In de literatuur worden verschillende verklaringen geformuleerd om dit vroegtijdig falen te verklaren, doch de nodige experimentele bewijzen ontbreken. Uit onze studie met de GXRD blijkt, in tegenstelling met de verklaringen geformuleerd in de literatuur, dat de vorming van een grenslaagfaze hiervoor verantwoordelijk is. Dit stelt ons in de mogelijkheid een hypotese te formuleren om het vroegtijdig falen van de TiN-deklaag zonder Ti-tussenlaag te verklaren.

In hoofdstuk 4 wordt de preferentiële oriëntatie van TiN-deklagen afgezet op twee verschillende metallieke substraten bestudeerd met de nieuwe X-stralendiffraktiegeometrie. Eerst wordt de meetmetode besproken. Als toepassing wordt de preferentiële oriëntatie bepaald van de metallieke substraten en de TiN-deklagen. De TiN-deklagen worden afgezet met twee laagdikten en met verschillende procesparameters. Uit onze studie blijkt een verband tussen de preferentiële oriëntatie van de TiN-deklaag en de procesparameters tijdens de depositie. Tevens heeft het substraatmateriaal een invloed op de preferentiële oriëntatie van de TiN-deklaag.

In hoofdstuk 5 wordt de makroskopische restrek bepaald van TiN-deklagen met de nieuwe X-stralendiffraktiegeometrie. Een evaluatie van de makroskopische rest-spanningen in de TiN-deklagen wordt uitgevoerd. De onderzochte TiN-deklagen werden aangebracht op een metalliek substraat met verschillende procesparameters. De metingen worden uitgevoerd op TiN-deklagen met een laagdikte tussen 1400nm en 1600nm. Uit de metingen volgt dat er een verband bestaat tussen de preferentiële oriëntatie van de kristallieten van de TiN-deklaag en de makroskopische restrek. Mits de nodige veronderstellingen kunnen de makroskopische restspanning in de TiN-deklagen worden gekwantificeerd.

Hoofdstuk 6 bevat de algemene besluiten. Uit onze studie van TiN-deklagen aangebracht op metallieke substraten met de GXRD blijkt dat deze diffraktometer geschikt is voor het uitvoeren van fazekarakterizaties, preferentiële-oriëntatiemetingen en makroskopische-restrekmetingen.

1 Algemene inleiding

In de deklaagtechnologie neemt het afzetten van deklagen via plasma-ondersteunde metoden een belangrijke plaats in. Vele analytische metoden kunnen gebruikt worden voor het karakterizeren van een deklaag-substraat-systeem [SUN86A]. Twee technieken die aanwezig zijn in de divisie Materiaalfysika van het Instituut voor Materiaalonderzoek van het LUC zijn transmissie-elektronen-mikroskopie (TEM) en X-stralendiffraktie. Het is evident dat de analytische metoden aangewend in een onderzoek geselekteerd worden op basis van de informatie die men wil bekomen over de specimens. In dit werk gaat de aandacht uit naar fazekarakterizaties, preferentiële-oriëntatiemetingen en makroskopische-restrekanalyses. In principe kan dit onderzoek uitgevoerd worden met X-stralendiffraktie.

Een plasma-ondersteunde depositiemetode is de verdampingsionenplateertechniek. In dit werk worden TiN-deklagen bestudeerd die met deze techniek, onder verschillende experimentele voorwaarden, aangebracht zijn op metallieke substraten. Eerst wordt in dit hoofdstuk de ionenplateertechniek besproken. Waarna aandacht besteed wordt aan de TiN-deklaag en aan de geselekteerde metallieke substraatmaterialen: AISI 304 en AISI H13.

In dit hoofdstuk wordt tevens een overzicht gegeven van de X-stralendiffraktiemetoden voor het uitvoeren van fazekarakterizaties en preferentiële-oriëntatiemetingen. De beperkingen van deze metoden zijn echter zodanig dat geen enkele van deze technieken optimaal geschikt is voor het onderzoeken van deklagen met een laagdikte van 100nm tot enkele µm.

De analytische hulptechnieken waarop een beroep wordt gedaan in dit werk worden eveneens in dit hoofdstuk besproken.

1.1 De depositiemetode

1.1.1 Het plasma

Indien in een vacuümruimte, gevuld met gas, een gasontlading opgewekt wordt, dan vormt er zich een plasma dat onderhouden wordt door een stroom van elektronen die het gas ionizeren. Een plasma [CHA80], [THO82] en [FRE87] is een aggregatietoestand waarbij de eigenschappen van een gas bepaald worden door de aanwezigheid van een groot aantal vrije ladingsdragers (ionen en elektronen). In het plasma is het aantal positieve en negatieve ladingsdragers per volume-eenheid gelijk, waardoor het als een elektrisch neutraal geheel beschouwd kan worden. Het plasma bevindt zich op de plasmapotentiaal V_{pl}, een potentiaal die iets hoger is dan de aardpotentiaal. Hieruit volgt dat de beweging van de geladen deeltjes in het plasma beheerst wordt door diffusie en niet door drift in een veld. Brengt men in het plasma een tweede katode aan, dan bouwt zich een ruimtelading op voor deze elektrode, doordat de snelheid waarmee elektronen en ionen bewegen verschillend is. De ionen akkumuleren voor de katode en vormen er de Langmuir-donkere-ruimte met een dikte, d, te bepalen uit de Child-Langmuir-ruimteladingsvergelijking [WEH83] :

$$j^+ = K.\frac{V^{\frac{3}{2}}}{d^2} \qquad 1.1$$

waarbij j^+ de ionenstroomdichtheid is vanuit het plasma, voornamelijk bepaald door de gasontladingstroom en V het spanningsverschil is tussen katode en plasma. De evenredigheidsfaktor, K, wordt gegeven door [CHA80]

$$K = \frac{4\varepsilon_o}{9}.\left(\frac{2e}{m}\right)^{\frac{1}{2}}$$

met m de massa van de ladingsdrager (ion), e zijn lading en ε_0 de permitiviteit van vacuüm (ε_0=8,85 × 10^{-12} C.V^{-1}.m^{-1}). Wanneer een ion via diffusie uit het plasma de rand van de Langmuir-donkere-ruimte bereikt ondervindt het de potentiaal V_b die aan de katode aangelegd werd, ook biasspanning genoemd, vermeerderd met de plasmapotentiaal, en wordt het ion naar de katode toe versneld als V_b<0 en $|V_b|>|V_{pl}|$.

1.1.2 De depositiemetode: verdampingsionenplateren

- **De depositieinstallatie**

Voor het afzetten van de deklaag wordt de verdampingsionenplateertechniek aangewend in een Balzers BAK640 triode-ionenplateerinstallatie, schematisch voorgesteld in figuur 1.1 [WTC87]. Omwille van de asymmetrische opbouw van de depositieinstallatie worden de substraten in de installatie omheen een vertikale as rondgedraaid.

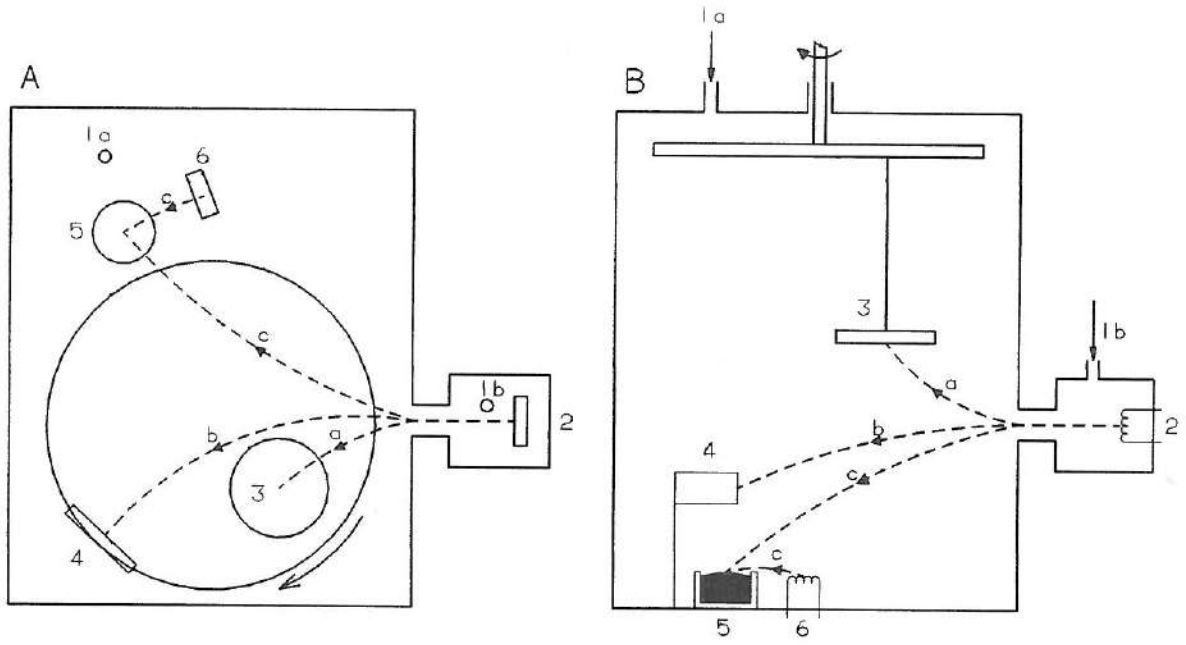


Fig. 1.1 :
A) bovenaanzicht en B) vooraanzicht van de Balzers BAK640 triode-ionenplateerinstallatie. 1a) toevoer reaktief gas, 1b) toevoer Ar, 2) ionizatiekamer, 3) substraathouder, 4) hulpanode, 5) verdampingsbron, 6) elektronenkanon. Voor volgende processtappen werd de elektronenstroom aangeduid: a) opwarming, b) ionenetsen, c) afzetten van de deklaag.

Vertrekkende van een initiële druk van 2.10^{-3}Pa kunnen verschillende stappen onderscheiden worden die op te delen zijn in twee groepen: substraatvoorbehandeling (opwarming en ionenetsen) en afzetting van de deklaag.

- **De opwarmingsstap**

De opwarmingsstap (zie figuur 1.1 stap a) bestaat uit een elektronenbombardement van het substraat dat hiervoor op een positieve spanning geplaatst wordt en vindt plaats bij een argon-partieeldruk van $1{,}2.10^{-1}$Pa. Dit argon gas wordt toegevoerd via de ionizatiekamer. Dit bombardement heeft tot doel enerzijds de substraten sneller te ontgassen en anderzijds de substraten op te warmen tot 400±25°C. Dit is de temperatuur waarbij de deklaag wordt afgezet.

- **De ionenetsstap**

Het ionenetsen, dat start nadat de substraten de gewenste temperatuur hebben bereikt, maakt gebruik van een elektronenboog tussen de filamenten in de ionizatiekamer en de hulpanode (zie figuur 1.1 stap b). Het resulterende plasma bevindt zich in heel de vacuümruimte. Door de substraten op een negatieve gelijkspanning van -250V te plaatsen, bouwt er zich omheen het substraatoppervlak een Langmuir-donkere-ruimte op (zie paragraaf 1.1.1) en onstaat er een argon-ionenstroom vanuit het plasma naar de substraten. Het bombardement van argon-ionen en neutrale deeltjes geeft aanleiding tot verstuiving, resulteert in een verhoogde desorptie en produceert defekten in het substraatoppervlak [FRE87].

- **Het afzetten van de deklaag**

Een elektronenkanon wordt ingeschakeld om het metalliek depositiemateriaal te smelten (zie figuur 1.1 stap c). De afstand tussen de verdampingskroes en de substraten bedraagt 300mm. Voor het afzetten van de deklaag wordt gebruik gemaakt van een elektronenboog tussen de filamenten in de ionizatiekamer en de verdampingskroes. Net zoals bij het ionenetsen bevindt er zich een argon plasma in heel de vacuümruimte. Hierdoor hebben de metallieke atomen een waarschijnlijkheid om geionizeerd te worden. Indien men een binaire deklaag wenst te vormen gebeurt dit door het toevoegen van een reaktief gas via de gastoevoer 1a in het vacuümrecipiënt (zie figuur 1.1). Dit gas heeft net zoals de metallieke atomen een ionizatiewaarschijnlijkheid ten gevolge van de aanwezigheid van het plasma. Door het behouden van de negatieve gelijkspanning op de substraten bevindt er zich een Langmuir-donkere-ruimte omheen het substraatoppervlak en worden de geionizeerde deeltjes tengevolge van de spanningsval over de donkereruimte naar het substraat toe versneld. De vorming van de deklaag gaat dus gepaard met een bombardement van ionen en energetische neutralen waardoor enerzijds reeds afgezette deeltjes door optredende katodeverstuivingseffekten kunnen verwijderd worden en anderzijds energie gedissipeerd wordt in de groeiende deklaag. Dit ionenbombardement bestaat zowel uit deeltjes die deelnemen aan de vorming van de verbindingslaag als uit argon-ionen.

1.1.3 Belangrijke fysische parameters

De struktuur en eigenschappen van een deklaag worden bepaald door de afzettingsvoorwaarden. Men kan vier belangrijke depositieparameters onderscheiden tijdens het afzetten van een deklaag: de substraattemperatuur, het spanningsverschil V tussen de plasmapotentiaal V_{pl} en de aan het substraat aangelegde biasspanning V_b, de ionenstroomdichtheid j^+ en de groeisnelheid van de deklaag a_D. Drie van deze parameters worden gekombineerd tot één faktor, de gekombineerde depositieparameter S_E gedefinieerd als [POU89]

$$S_E = \frac{V \cdot j^+}{a_D} \qquad 1.2$$

S_E beschrijft de energie per volume-eenheid die toegevoegd wordt aan de groeiende deklaag.

In de BAK640 depositieinstallatie zijn metingen van de temperatuur en de biasspanning V_b standaard voorzien. De plasmapotentiaal V_{pl} bedraagt ongeveer 10V [BER91]. Daar de ionenstroomdichtheid in de BAK640 niet op afdoende wijze bepaald wordt, wordt een meetopstelling voor de bepaling van de ionenstroomdichtheid door ons in de depositieinstallatie ingebouwd.

In figuur 1.2 wordt de stroommeetprobe voorgesteld. De geleidende delen zijn uit AISI 304 vervaardigd. De stroommeetprobe bestaat uit een cirkelvormig schijfje a met een doormeter van 20mm. Om randeffekten te vermijden wordt omheen a een omhulsel b geplaatst. De afstand tussen a en b bedraagt 0,7mm. Een isolator c vermijdt elektrisch kontakt tussen het

schijfje en het omhulsel. Aan b wordt de biasspanning aangelegd. Een aftakking e op de spanningstoevoer voor b, wordt uit de vacuüminstallatie gevoerd en gaat via een geisoleerde geleider d naar a. De substraatstroomdichtheid wordt bepaal door het plaatsen van een ampèremeter in de geisoleerde geleider d. Daar het spanningsverschil V tussen de plasmapotentiaal V_{pl} en de biasspanning V_b in onze experimenten steeds negatief is worden de elektronen in de buurt van de stroommeetprobe afgestoten en wordt een ionenstroom gemeten [CHA80].

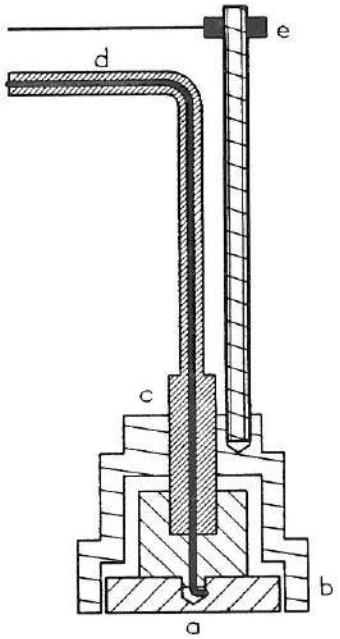


Fig. 1.2 :
Schematische voorstelling van de stroommeetprobe: a) circulair schijfje, b) omhulsel, c) isolator, d) geisoleerde geleider, e) aftakking.

Daar de depositieinstallatie asymmetrisch is van opbouw en de specimens roteren tijdens een depositie wordt als stroomdichtheid de gemiddelde waarde genomen van de gemeten stroomdichtheden voor één volledige omloop van de specimens.

1.2 TiN

In dit werk worden TiN-deklagen bestudeerd afgezet met de hoger beschreven ionenplateermetode. Deze deklaag heeft een smelttemperatuur van 3203K [CRC79B]. Tijdens het afzetten van de deklaag wordt Ti gesmolten in de verdampingskroes en als reaktief gas wordt N_2 toegevoegd. Specifieke afzettingsvoorwaarden worden in volgende hoofdstukken besproken. Het evenwichtsfazendiagram van dit transitiemetaalnitride is gegeven in figuur 1.3 [HAN58]. TiN, ook δ-TiN genoemd, is stabiel over een samenstellingsgebied gaande van N/Ti=0,6 tot N/Ti=1; doch stabiele TiN-fazen werden gerapporteerd met N/Ti verhouding tot 1,16 [SUN85]. De goudgele kleur van de deklaag komt overeen met de stochiometrische verbinding (50%Ti-50%N) [SCH84]. Kristallografisch vormt TiN een k.r.g. rooster. De afgezette deklaag wordt gekenmerkt door een hoge hardheid, is elektrish

geleidend en is chemisch inert.
Dankzij haar specifieke eigenschappen heeft deze deklaag ruime technologische toepassingen gevonden bijvoorbeeld als funktionele deklaag op een ruime waaier gereedschappen.

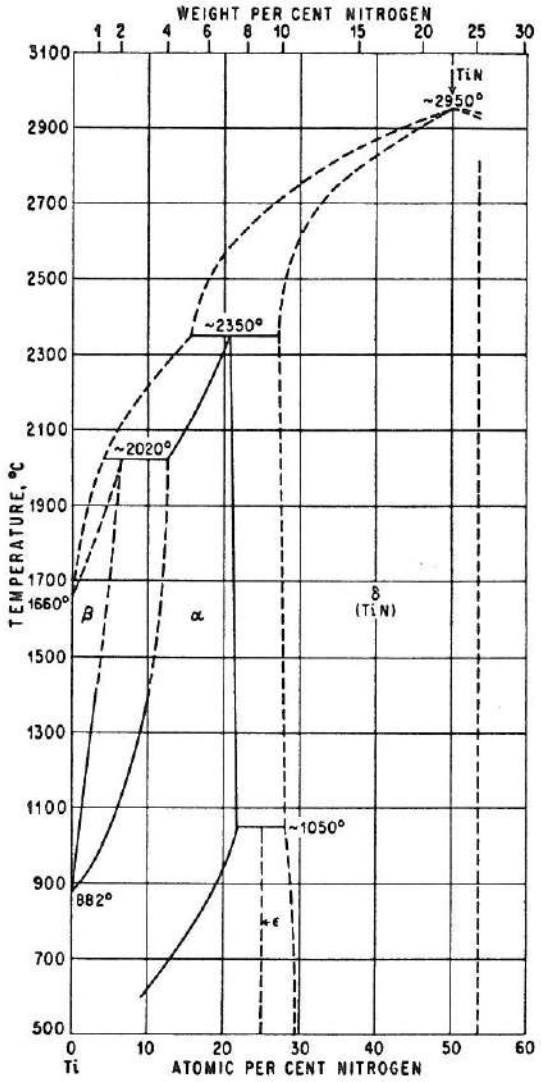


Fig. 1.3 :
Evenwichtsfazendiagram van het Ti-N-systeem [HAN58].

Het belang van dunne transitiemetaalnitridedeklagen is toe te schrijven aan de unieke kombinatie van eigenschappen die deze materialen bezitten. Dit is een gevolg van de complexe bindingsstruktuur in deze materialen, nl. een kombinatie van kovalente, metallieke en ionaire bindingen. Wat TiN betreft geeft Sundgren hiervan een goed overzicht [SUN86B]. De hoge hardheid van TiN is toe te schrijven aan het kovalente karakter van de Ti-N-binding: N-p-orbitalen en Ti-d-orbitalen vormen immers σ- en π-kovalente bindingen. Daarnaast bestaan er in TiN eveneens metallieke Ti-Ti-bindingen waarvan de overlappende Ti-d-orbitalen σ-metallieke bindingen vormen. Het optreden van deze binding verklaart de elektrische geleidbaarheid in TiN. Ladingsoverdracht tussen Ti en N geeft tevens een ionaire bijdrage tot de TiN-bindingsstruktuur.

1.3 De substraatmaterialen

Gezien het belang van TiN als funktionele deklaag op gereedschappen beperken we de keuze van het substraatmateriaal tot twee commerciële ijzerlegeringen waarvan de samenstelling gegeven is in tabel 1.1 : het austenitisch roestvaststaal AISI 304 en het martensitisch warmwerkgereedschapsstaal AISI H13.

Tabel 1.1

Gewichtsprocentuele samenstelling van de ijzerlegeringen AISI 304 en AISI H13

	AISI 304[1]	AISI H13[2]
C	≤ 0,08 %	0,30 - 0,40 %
Si	≤ 1,00 %	0,80 - 1,20 %
P	≤ 0,045 %	-
Mn	≤ 2,00 %	0,20 - 0,40 %
S	≤ 0,030 %	-
Cr	18,0 - 20 %	4,75 - 5,50 %
Ni	8,00 - 10,5 %	-
Mo	-	1,25 - 1,75 %
V	-	0,80 - 1,20 %
Fe	Balans	Balans

Door de aanwezigheid van Cr wordt het oxydatiegedrag van AISI 304 verminderd. Door toevoeging van Ni wordt het austenietveld van AISI 304 uitgebreid naar lage temperaturen en heeft AISI 304 de struktuur van de k.v.g.-ijzerfaze. Kristallografisch is dit een kubisch vlakkengecenterde struktuur waarbij de atomen van de legeringselementen k.v.g.-roosterposities innemen. Uitzondering hierop is koolstof. Het weinige koolstof in deze legering bevindt zich immers in de oktaëdrische holten van het rooster. De austenietstruktuur wordt ook aangeduid met γ-Fe.

AISI H13 heeft daarentegen door snelle afkoeling een martensitische matrix met daarin volgende transitiemetaalkarbieden: $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3, Cr_3C_2 [HAN58] p.351-353, Mo_2C [HAN58] p.370-372 en VC en V_2C [HAN58] p.388-390. De koncentratie aan karbieden in de ijzermatrix is dankzij het relatief laaggelegeerd karakter van dit staaltype gering. Indien geen koolstof in de martensitische matrix aanwezig is heeft men een kubisch ruimtegecenterde struktuur. De kubische eenheidscel expandeert indien er koolstof aanwezig is in de martensitische matrix en vormt dan een tetragonaal ruimtegecenterde struktuur [HUM69]. In AISI H13 is de koncentratie van koolstof in de ijzermatrix moeilijk te bepalen doch op basis van het werk van Hume-Rothery [HUM69] kan men stellen dat de kristallografische struktuur van de AISI H13-matrix als goede benadering kubisch ruimtegecenterd is. De martensietstruktuur wordt dan ook aangeduid door α-Fe.

---

1 [WEG89] p. 374

2 [WEG89] p. 250

1.4 De diffraktievoorwaarden

1.4.1 Inleiding

Een analytische beschrijving van X-stralendiffraktie aan kristallen werd voor het eerst gepubliceerd in 1913 [BRA13]. Ze steunt op het feit dat de gediffrakteerde bundel kan beschouwd worden als spiegelgereflekteerd aan opeenvolgende roostervlakken in het kristal. In deze publikatie werd de basis gelegd voor de interpretatie van X-stralendiffraktogrammen.

1.4.2 De Bragg-voorwaarde

X-stralen worden verstrooid aan de elektronen van het bestraald specimen en konstruktieve interferentie treedt op indien het weglengteverschil tussen twee verstrooide X-stralenbundels gelijk is aan een geheel aantal golflengten. De relatie die de konstruktieve interferentie van gereflekteerde X-stralen beschrijft is de Bragg-wet gegeven door [KLU74]:

$$2d_{hkl}\sin\Theta = n\lambda \qquad 1.3a$$

met d_{hkl} de afstand tussen de reflekterende roostervlakken met Miller-indices (hkl), Θ de hoek die ingesloten wordt door de invallende X-stralenbundel en de roostervlakken (hkl), ook Bragg-hoek genoemd, n de orde van diffraktie (n is een geheel getal) en λ de golflengte van de X-stralen.

Uit een meting van de Bragg-hoek Θ kan men de d_{hkl}-waarde bepalen voor het desbetreffende roostervlak, met een nauwkeurigheid gegeven door [KLU74]:

$$\frac{\mathbf{d}d_{hkl}}{d_{hkl}} = -\cot\Theta\mathbf{d}\Theta \qquad 1.3b$$

waarbij $\mathbf{d}\Theta$ de precisie is waarmee de Bragg-hoek kan bepaald worden. Bij de afleiding van formule 1.3b werd $\mathbf{d}\lambda$ gelijk aan nul verondersteld.

De Bragg-wet is de basisrelatie in X-stralendiffraktiestudies.

In figuur 1.4 worden de hoeken, die veelvuldig in dit werk voorkomen, grafisch voorgesteld. Θ_1 is gedefinieerd als de hoek tussen de primaire of invallende X-stralenbundel en het specimenoppervlak. Θ_2 wordt gedefinieerd als de hoek tussen de sekundaire of gediffrakteerde X-stralenbundel en het specimenoppervlak en Θ is de Bragg-hoek.

We merken nog op dat het specimenoppervlak het fysische oppervlak is en er geen eenduidig verband hoeft te bestaan tussen de oriëntatie van de roostervlakken en dit oppervlak.

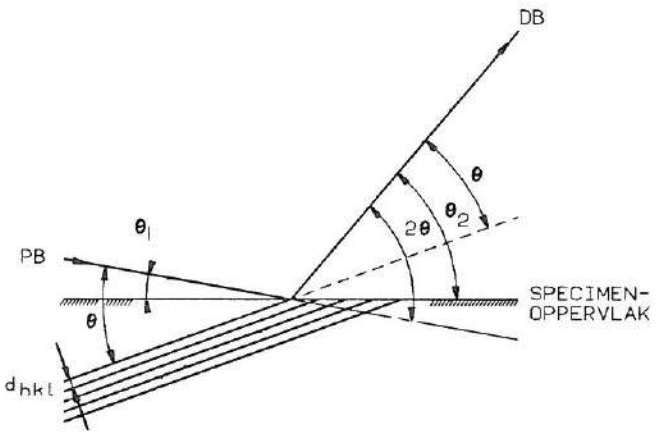


Fig. 1.4 :
Basisnomenclatuur X-stralendiffraktie: PB de primaire of invallende X-stralenbundel, DB de sekundaire of gediffrakteerde X-stralenbundel, Θ_1 de hoek tussen PB en het specimenoppervlak, Θ_2 de hoek tussen DB en het specimenoppervlak, Θ de Bragg-hoek, d_{hkl} de afstand tussen de roostervlakken met Miller-indices (hkl).

1.4.3 Laue-voorwaarde

X-stralendiffraktie kan eveneens beschreven worden m.b.v. het reciproke rooster.

De voorwaarde voor X-stralendiffraktie wordt gegeven door [KIT76] :

$$\Delta\overline{k} = \overline{k}' - \overline{k} = \overline{G} \qquad 1.4a$$

met $\overline{k}$ en $\overline{k}'$ de golfvektoren van respektievelijk de primaire en de gediffrakteerde bundel en $\overline{G}$ een reciproke roostervektor. Daar de grootte van $\overline{k}$ en $\overline{k}'$ gelijk is wordt $\overline{G}$ gegeven door [KIT76] :

$$\overline{G} = h\overline{b}_1 + k\overline{b}_2 + l\overline{b}_3$$

met h,k en l gehele getallen. $\overline{b}_i$ (i=1,2,3) zijn de basisvektoren van het reciproke rooster die te schrijven zijn als funktie van de basisvektoren $\overline{a}_i$ (i=1,2,3) van het kristalrooster [KIT76] :

$$\overline{b}_1 = 2\pi \frac{\overline{a}_2 \times \overline{a}_3}{\overline{a}_1 \cdot (\overline{a}_2 \times \overline{a}_3)}$$

$$\overline{b}_2 = 2\pi \frac{\overline{a}_3 \times \overline{a}_1}{\overline{a}_1 \cdot (\overline{a}_2 \times \overline{a}_3)}$$

$$\overline{b}_3 = 2\pi \frac{\overline{a}_1 \times \overline{a}_2}{\overline{a}_1 \cdot (\overline{a}_2 \times \overline{a}_3)}$$

Vergelijking 1.4a wordt ook geschreven als [KIT76] :

$$2\overline{k} \cdot \overline{G} + G^2 = 0 \qquad 1.4b$$

en is de vektoriële notatie van de Bragg-wet. De geometrische konstruktie van formule 1.4a levert de Ewald-sfeer.

Maakt men het scalaire produkt van formule 1.4a met de basisvektoren $\overline{a}_i$ dan bekomt men de Laue-vergelijkingen [KIT76] :

$$\overline{a}_1 \cdot \Delta\overline{k} = 2\pi h$$

$$\overline{a}_2 \cdot \Delta\overline{k} = 2\pi k$$

$$\overline{a}_3 \cdot \Delta\overline{k} = 2\pi l$$

Deze vergelijkingen hebben een duidelijke geometrische interpretatie : $\Delta\overline{k}$ is gelegen op een kegel om respektievelijk $\overline{a}_1$, $\overline{a}_2$ en $\overline{a}_3$. In een driedimensionaal rooster betekent dit dat $\Delta\overline{k}$ bij diffraktie aan deze drie vergelijkingen moet voldoen. De drie kegels snijden mekaar en bepalen de gediffrakteerde bundel. Diffraktie treedt op indien het reciproke roosterpunt P_{hkl} van een roostervlak (h,k,l) gelegen is op de Ewald-sfeer.

Indien het substraatmateriaal polykristallijn is zonder een preferentiële oriëntatie d.w.z. gekarakterizeerd is door een willekeurige kristaloriëntatie, dan neemt de reciproke roostervektor $\overline{G}$, korresponderend met een set roostervlakken (hkl), alle oriëntaties aan en dit met gelijke waarschijnlijkheid [KLU74]. Het eindpunt van de vektor $\overline{G}$ is dan gelegen op een sfeer met straal $|\overline{G}| = 1/d_{hkl}$ omheen de oorsprong van het reciproke rooster. In figuur 1.5 wordt deze sfeer aangeduid als de meetkundige plaats van de reciproke roosterpunten met Miller-indices (hkl). De doorsnede van deze sfeer met de Ewald-sfeer bepaalt de richting van de gediffrakteerde bundel. De gediffrakteerde bundel is een kegel met halve openingshoek 2Θ, koncentrisch gelegen omheen de primaire bundel en wordt de diffraktiekegel genoemd. Indien het specimen een preferentiële oriëntatie heeft, is de distributie van het eindpunt van de vektor $\overline{G}$ op de reflektiecirkel karakteristiek voor de preferentiële oriëntatie van het specimen.

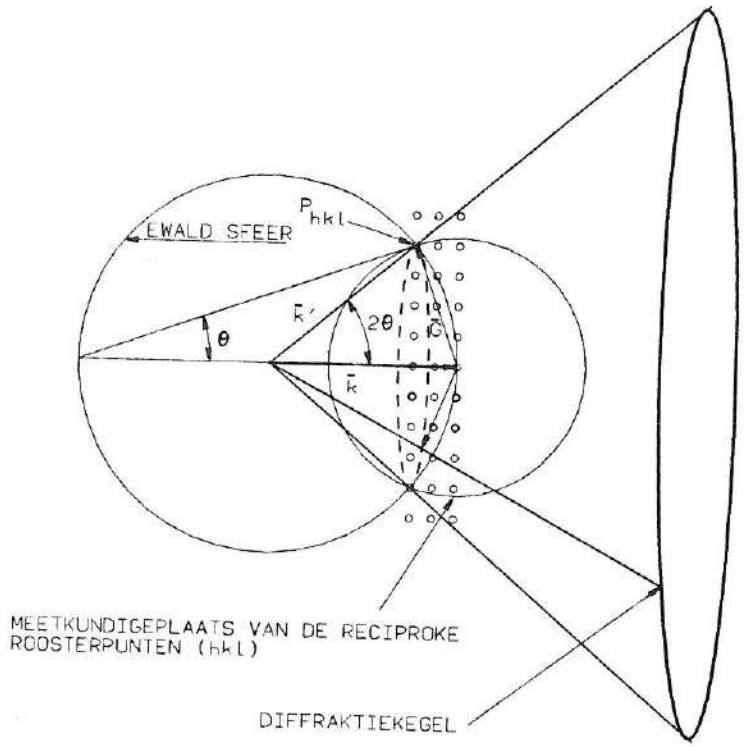


Fig. 1.5:
Toepassing van het reciproke roostermodel van X-stralendiffraktie aan polykristallijne materialen met een willekeurige kristaloriëntatie. De reciproke roosterpunten P_{hkl} worden voorgesteld door o. $\overline{k}$ en $\overline{k}'$ zijn respektievelijk de golfvektoren van PB en DB. $\overline{G}$ is een reciproke roostervektor. Het eindpunt van $\overline{G}$ is gelegen op een sfeer met straal $|\overline{G}| = 1/d_{hkl}$. De doorsnede van deze sfeer met de Ewald-sfeer bepaalt de richting van de gediffrakteerde bundel (stippellijn). De gediffrakteerde bundel is een kegel met halve openingshoek 2Θ, koncentrisch gelegen omheen PB.

1.4.4 Diffraktiepiekvorm

Een X-stralendiffraktogram wordt bekomen door bij verschillende Θ-waarden (uitgedrukt op een 2Θ-schaal) de intensiteit van de gediffrakteerde X-stralenbundel te meten. De diffraktiepieken, die men bekomt als aan formule 1.3a is voldaan, zijn δ-funkties. Bij de afleiding van de Bragg-wet werd immers uitgegaan van volgende strikte veronderstellingen : een monochromatische X-stralen-puntbron, een oneindig groot specimen dat vrij is van spanningen en andere fysische defekten en een puntdetektor [WIL63][KLU74][CUL78].
Deze eisen zijn in de realiteit echter nooit voldaan wat impliceert dat de diffraktiepieken een welbepaalde breedte en vorm hebben. Deze wordt zowel bepaald door de opbouw van de apparatuur als door de fysische toestand van het specimen. Een van de redenen voor het waarnemen van een verbreding van de diffraktiepieken is bijvoorbeeld de eindige kristalgrootte van de kristallieten.

1.5 De konventionele X-stralendiffraktometers

1.5.1 Inleiding

In dit hoofdstuk worden twee konventionele X-stralendiffraktie-geometrieën besproken. Het zijn opstellingen die vaak gebruikt worden voor het onderzoek van deklagen, doch experimentele beperkingen inhouden.

De eerste X-stralendiffraktogrammen werden opgenomen op fotografisch materiaal. In 1919 en 1920 werkten Seemann [SEE19] en Bohlin [BOH20] onafhankelijk van elkaar het koncept uit voor een diffraktometer waar het brandpunt van de gediffrakteerde X-stralenbundel voor alle Bragg-hoeken op de X-stralen-gevoelige film gelegen was. Deze geometrie werd later de Seemann-Bohlin-geometrie genoemd. Daar de roostervlakreflekties op de focuscirkel worden waargenomen heeft deze opstelling een hoog scheidend vermogen. Tevens wordt de belichtingstijd gereduceerd daar hoogste ruimtelijke intensiteit van een roostervlakreflektie op de focuscirkel wordt waargenomen. Dit koncept is natuurlijk overdraagbaar op een konfiguratie met een lokale X-stralenintensiteitsmeter (bijvoorbeeld een gasionizatiemeter).

De meest gebruikte diffraktiemetode, tevens de eenvoudigste, is de poedermetode. De Seemann-Bohlin geometrie wordt aangepast, maar de gediffrakteerde X-stralen worden nog steeds gedetekteerd in het focus van de gediffrakteerde bundel. Deze aanpassing resulteert in de Bragg-Brentano-geometrie. Dit type diffraktometer kwam in de jaren vijftig tot ontwikkeling en dit voornamelijk door het werk van Parrisch et al. [PAR62]. Het groeide uit tot het precisie-instrument dat we vandaag kennen. Typisch aan poederdiffraktometers is het noodzakelijk gebruiken van een lokale X-stralen-intensiteitsmeter.

Bij het onderzoek van deklagen met X-stralendiffraktie worden twee diffraktometergeometrieën veelvuldig gebruikt [SEG85] : de Bragg-Brentano-geometrie en de Seemann-Bohlin-geometrie.

Zoals hoger gesteld werd steunen Bragg-Brentano- en Seemann-Bohlin-geometrie op het focusseren van de gediffrakteerde bundel. Praktisch is een totale fokussering niet haalbaar. Daarom spreekt men voor beide types diffraktometers van een parafokusseringsgeometrie.

In volgende paragrafen worden de Bragg-Brentano-geometrie en de Seemann-Bohlin-geometrie besproken. Tevens wordt aandacht besteed aan de experimentele beperkingen van beide geometrieën, dit laatste voornamelijk met het oog op de studie van deklagen.

1.5.2 Bragg-Brentano-geometrie

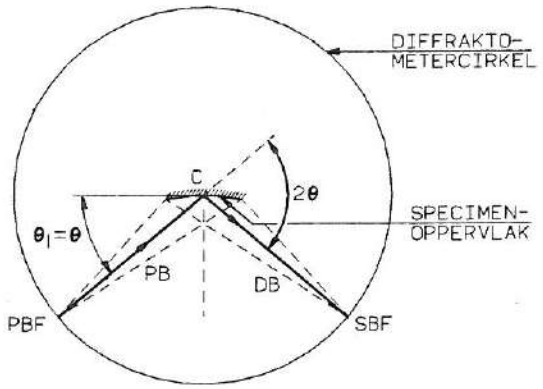


Fig. 1.6 :
Bragg-Brentano-geometrie met PBF het primaire-bundelfocus, PB de primaire of invallende X-stralenbundel, C het centrum van het specimenoppervlak, DB de sekundaire of gediffrakteerde X-stralenbundel en SBF het sekundaire- of gediffrakteerde-bundelfocus.

In figuur 1.6 wordt een X-stralenbundel gefocusseerd in het brandpunt van de primaire bundel PBF en valt in op een specimen. Bij de Bragg-Brentano-geometrie is het centrum van het specimenoppervlak C het middelpunt van de diffraktometercirkel met als straal de afstand tussen PBF en C. De sekundaire of de gediffrakteerde bundel DB heeft enkel een brandpunt (het sekundaire-bundelfocus of gediffrakteerde-bundelbrandpunt) SBF gelegen op de diffraktometercirkel, indien de hoek tussen PB en DB twee maal de hoek Θ_1 is, dit is de hoek tussen PB en het specimenoppervlak. Om de totale focussering van de gediffrakteerde bundel zo goed mogelijk te benaderen is het specimen gekromd met een kromtestraal die gelijk is aan de afstand tussen C en PBF. Is aan de diffraktievoorwaarde voldaan dan is Θ_1 gelijk aan de Bragghoek Θ. In SBF wordt een X-stralendetektor geplaatst.

Indien voor verschillende invalshoeken, PBF gelegen moet zijn op de diffraktometercirkel en men voor verschillende Bragg-hoeken metingen wenst uit te voeren dienen de bewegingen van het specimen en detektor gekoppeld te gebeuren. Immers wordt het specimen verdraaid over een willekeurige hoek dan verplaatst SBF zich, op de diffraktometercirkel, over tweemaal deze hoek. Men dient dan een koppeling te voorzien tussen de invalshoek Θ_1 en de stand van de X-stralendetektor. Voor zulke opstelling spreekt men dan van een Θ-2Θ-gekoppelde diffraktometer. De Bragg-Brentano-geometrie wordt symmetrisch genoemd daar de hoek tussen het specimenoppervlak en PB gelijk is aan de hoek tussen het specimenoppervlak en DB.

Door deze parafocuseringsgeometrie zijn het enkel de roostervlakken die evenwijdig zijn met het specimenoppervlak, waarvoor de gediffrakteerde bundel wordt geregistreerd. De Bragg-Brentano-geometrie is ideaal voor poederdiffraktometrie. Indien voldoende korrels beschouwd worden zijn poeders preferentieel-oriëntatievrij en is de diffraktie aan roostervlakken evenwijdig met het specimenoppervlak karakteristiek voor het poeder onder studie. Daarom worden diffraktometers met de klassieke Bragg-Brentano-geometrie ook

poederdiffraktometers genoemd. Indien men echter informatie over de preferentiële oriëntatie van een specimen wil bekomen, dan levert de Bragg-Brentano-geometrie slechts beperkte informatie.

Preferentiële oriëntatie wordt immers gedeeltelijk beschreven door de intensiteit van de diffraktiepieken aan roostervlakken die verschillende hoeken insluiten met het specimenoppervlak; men dient dan over te stappen naar een meer gekompliceerde opbouw van de Bragg-Brentano-diffraktometer of naar een ander type geometrie (zie paragraaf 1.6).

Algemeen definiëren we het vlak van figuur 1.6 als het ekwatoriaal- of focusseringsvlak en de normale op dit vlak in het punt C als de axiale richting, tevens de diffraktometeras. Het axiale vlak wordt gedefinieerd als het vlak dat loodrecht staat op zowel het specimenoppervlak als op het ekwatoriaalvlak.

1.5.3 Seemann-Bohlin-geometrie

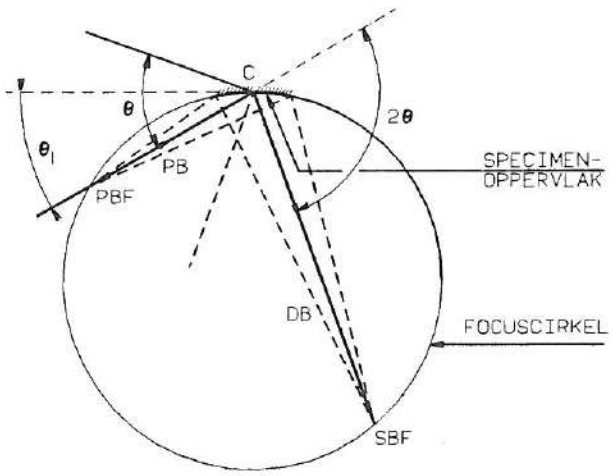


Fig. 1.7 :
Seemann-Bohlin-geometrie met PBF het primaire-bundelfocus, PB de primaire of invallende X-stralenbundel, C het centrum van het specimenoppervlak, DB de sekundaire of gediffrakteerde X-stralenbundel en SBF het sekundaire- of gediffrakteerde-bundelfocus.

De Seemann-Bohlin-geometrie, voorgesteld in figuur 1.7, maakt het in principe mogelijk preferentiële-oriëntatiemetingen uit te voeren. Bij deze geometrie laat men de primaire bundel PB vanuit het primaire-bundelfocus PBF invallen op het specimenoppervlak met centrum C onder een hoek Θ_1. De afstand tussen PBF en C is konstant en gelijk aan R. De sekundaire bundel of gediffrakteerde bundel DB heeft een focus, SBF, gelegen op de focusseringscirkel die gaat door PBF en C met straal [KLU74] :

$$R_F = \frac{R}{2\sin\Theta_1} \qquad 1.5$$

Afhankelijk van de invalshoek Θ_1 en de Bragg-hoek Θ dient de afstand tussen het centrum van het specimen, C, en de detektor, weer geplaatst in SBF, gewijzigd te worden opdat aan de focusseringsvoorwaarde voldaan zou blijven. De afstand tussen C en SBF als funktie van Θ_1 en de Bragg-hoek Θ wordt gegeven door :

$$d[C,SBF] = \left[\left(\frac{R\tan^2(2\Theta-\Theta_1)}{\sin\Theta_1(1+\tan^2(2\Theta-\Theta_1))}\right)^2 + \left(\frac{R\tan(2\Theta-\Theta_1)}{\sin\Theta_1(1+\tan(2\Theta-\Theta_1))}\right)^2\right]^{1/2} \qquad 1.6$$

Uit deze formule volgt dat d[C,SBF] tot oneindig nadert als Θ_1 gaat naar 0.

In figuur 1.8 wordt de relatie d[C,SBF] uitgezet als funktie van de invalshoek Θ_1 voor drie verschillende Bragg-hoeken Θ met R gelijk aan 1,73 x 10^{-1} m (een standaardwaarde voor een Philips-diffraktometer, zoals gebruikt in onze experimenten).

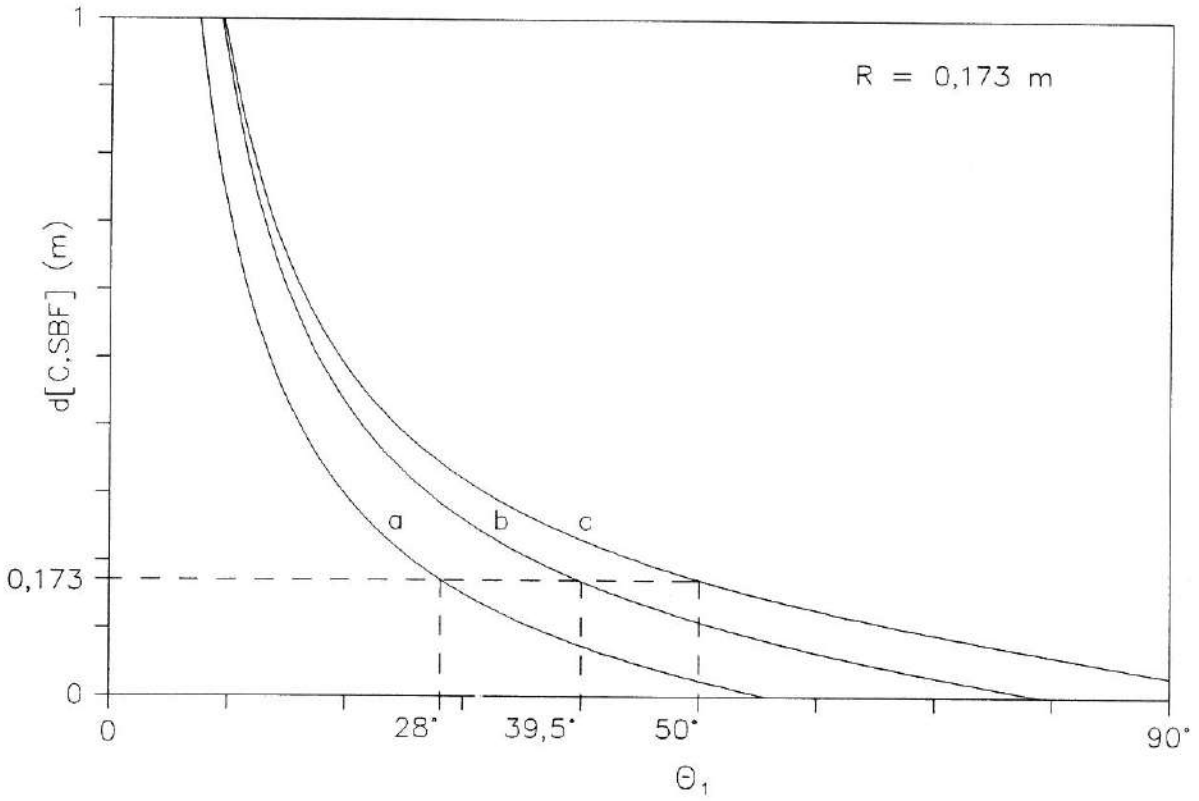


Fig. 1.8 :
De afstand tussen het specimencentrum C en het sekundaire-bundelfocus SBF als funktie van de invalshoek Θ_1 van de primaire X-stralenbundel voor drie verschillende Bragg-hoeken voor Θ gelijk aan 28°(a), 39.5°(b) en 50°(c).

In figuur 1.8 is duidelijk vast te stellen dat d[C,SBF] toeneemt met afnemende invalshoek. Tevens volgt uit figuur 1.8 dat d[C,SBF] gelijk is aan R indien de invalshoek Θ_1 gelijk is aan de Bragg-hoek Θ. Men bekomt dan immers de Bragg-Brentano-geometrie, besproken in paragraaf 1.5.2.

Daar de Seemann-Bohlin-geometrie een parafocusseringsdiffraktometer is, kan Θ_1 echter minimaal slechts 5° bedragen. Anders wordt de afstand tussen het specimencentrum C en het sekundaire-bundelfocus te groot om dekonstruktie van de diffraktometer toe te laten. De

Seemann-Bohlin-diffraktometer wordt tevens asymmetrisch genoemd daar de hoeken tussen het specimenoppervlak en PB verschillend is van de hoek tussen het specimenoppervlak en DB.

De hoek Ψ die de diffrakterende roostervlakken insluiten met het specimenoppervlak kan geschreven worden als funktie van de invalshoek van de primaire X-stralenbundel Θ_1 en van de Bragg-hoek Θ en wordt gegeven door :

$$\Psi = \Theta - \Theta_1 \qquad 1.7$$

Ψ kan positieve en negatieve waarden aannemen, respektievelijk Ψ_+ en Ψ_- genoteerd. De notatie Ψ_0 wordt gebruikt om Ψ=0 aan te duiden, de diffrakterende roostervlakken zijn dan evenwijdig met het specimenoppervlak.

Uit formule 1.7 volgt onmiddellijk dat een beperkte preferentiële-oriëntatiebeschrijving mogelijk is door bij verschillende invalshoeken Θ_1-metingen uit te voeren. Voor een volledige preferentiële-oriëntatiebeschrijving dient het specimen in twee onafhankelijke richtingen te bewegen. (zie paragraaf 1.6).

1.5.4 Indringdiepte van X-stralen

- **Totale externe reflektie**

De brekingsindex voor elektromagnetische straling aan materialen wordt gegeven door [TON88]:

$$n = n_R - in_I$$

met [TON88]:

$$n_R = 1 - \delta = 1 - \left(\frac{e^2}{m \cdot c^2}\right)\frac{N_0 \cdot Z \cdot \rho \cdot \lambda^2}{G \cdot 2 \cdot \pi} \qquad 1.8$$

het reële deel, en

$$n_I = \lambda\left(\frac{\mu}{4\pi}\right) \qquad 1.9$$

het imaginaire deel, dat de absorptie beschrijft. ($e^2/m.c^2$) is de klassieke elektronstraal, N_0 het getal van Avogadro, Z het gemiddeld atooomnummer, ρ de soortelijke massa, G de gemiddelde atoommassa, μ de massa-absorptiekoëfficiënt en λ de golflengte van de elektromagnetische straling. μ is een materiaaleigenschap die funktie is van de golflengte van de invallende bundel. Voor de meeste materialen bestraald met X-stralen is n_R iets kleiner dan 1 [TON88]. Er is dus een invalshoek van de primaire X-stralenbundel Θ_1^C waaronder totale externe reflektie optreedt. Deze hoek wordt de kritische hoek voor totale externe reflektie genoemd en wordt gegeven door [TON88] :

$$\Theta_1^C = \sqrt{2\delta} \qquad 1.10$$

Om een idee te hebben van de orde van grootte van δ (zie formule 1.8), n_I (zie formule 1.9) en Θ_1^C (zie formule 1.10) worden deze waarden berekend voor TiN bestraald met een X-stralenenergie van 2892 eV (Cr Kα - 0,229100 nm straling). Dit geeft respektievelijk de waarden $3{,}59 \times 10^{-5}$, $4{,}40 \times 10^{-6}$ en 0,485°.

Voor invalshoeken Θ_1 kleiner dan Θ_1^C treedt er een oppervlaktegolf op. De indringdiepte van deze oppervlaktegolf is benaderend gelijk aan enkele golflengten van de gebruikte X-stralenenergie [HEC87]. De indringdiepte van de primaire X-stralenbundel wordt gegeven door [TON88]:

$$D(\Theta_1) = \frac{\lambda}{4\pi \cdot q}$$

met

$$q = \left[\sqrt{\left(\Theta_1^2 - (\Theta_1^C)^2\right)^2 + 4(n_I)^2} + (\Theta_1^C)^2 - \Theta_1^2\right]^{1/2} (\sqrt{2})^{-1}$$

$D(\Theta_1)$ voor TiN dat bestraald wordt met een X-stralenenergie van 2892 eV (Cr Kα - 0,229100 nm straling) vindt men in figuur 1.9.

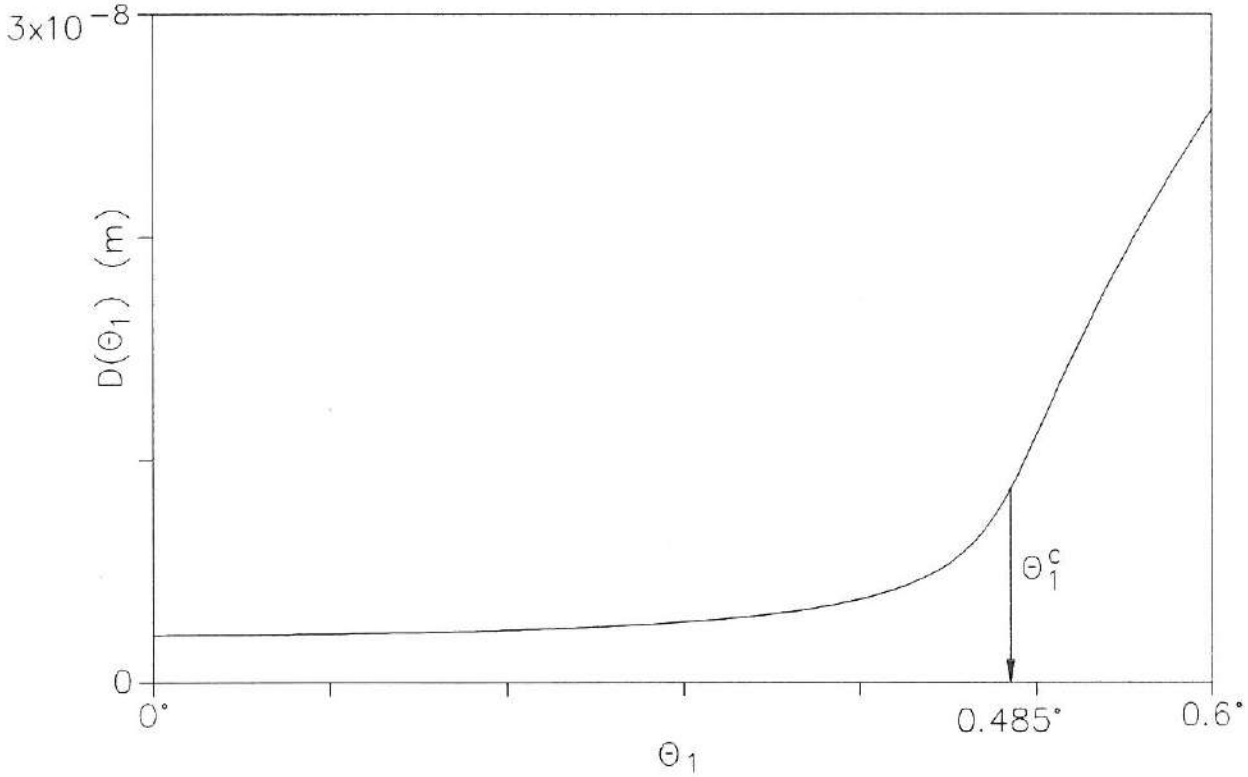


Fig. 1.9 :
Indringdiepte van de primaire X-stralenbundel als funktie van Θ_1 voor een energie van 2892 eV (Cr Kα - 0,229100 nm straling) in TiN.

Uit figuur 1.9 blijkt dat de indringdiepte van de X-stralenbundel zeer gering is voor invalshoeken kleiner dan de hoek van totale externe reflektie en zeer snel toeneemt voor invalshoeken groter dan deze hoek.

Indien de invalshoek van de primaire X-stralenbundel kleiner wordt dan Θ_1^c dan geeft de optredende oppervlaktegolf eveneens aanleiding tot X-stralendiffraktie indien aan de Braggwet voldaan is. Doch daar de grootste fraktie van de primaire bundel totaal extern gereflekteerd wordt, dient men over zeer intense X-stralenbronnen te beschikken om binnen een aanvaardbare meettijd voldoende gediffrakteerde intensiteit te detekteren. Zulke intense X-stralenbundels vindt men bijvoorbeeld bij synchrotronbronnen.

- **Absorptie van X-stralen indien $\Theta_1 > \Theta_1^c$**

Indien Θ_1 groter is dan Θ_1^c, de kritische hoek voor totale externe reflektie, dan wordt de indringdiepte bepaald door de absorptie van de primaire X-stralenbundel en van de sekundaire of gediffrakteerde X-stralenbundel in het specimen [TON88].

De gediffrakteerde intensiteit $\mathbf{d}I$ afkomstig van een laag met infinitesimale dikte $\mathbf{d}x$ op een diepte x onder het specimenoppervlak is gegeven door [KOI59] :

$$\mathbf{d}I = K \cdot F(x) \cdot \mathbf{d}x \qquad 1.11a$$

K is een konstante en F(x) is de absorptiefaktor [KOI59] :

$$F(x) = \exp\left\{-\mu \cdot x\left(\frac{1}{\sin\Theta_1} + \frac{1}{\sin\Theta_2}\right)\right\} \qquad 1.11b$$

De gebruikte symbolen werden hoger gedefinieerd. K in formule 1.11a hangt af van de diffraktiegeometrie. Mits integratie van formule 1.11a bekomt men voor de gediffrakteerde intensiteit aan een oppervlaktelaag met dikte x [KOI59] :

$$I = \frac{K}{\mu} \cdot \frac{\sin\Theta_1 \cdot \sin\Theta_2}{\sin\Theta_1 + \sin\Theta_2} \cdot F^*(x) \qquad 1.12a$$

met $F^*(x)$ gegeven door :

$$F^*(x) = 1 - F(x) \qquad 1.12b$$

$F^*(x)$ beschrijft de bijdrage tot de intensiteit van de gediffrakteerde bundel uit de oppervlaktelaag van het specimen met laagdikte x tot de totaal door het specimen gediffrakteerde intensiteit [CUL78].

Indien de laagdikte van een deklaag kleiner is dan de indringdiepte van de primaire X-stralenbundel, dan wordt de bijdrage tot de intensiteit van de diffraktiepieken van het basismateriaal verzwakt als gevolg van absorptie aan de deklaag. Deze intensiteitsverzwakking wordt beschreven door in formule 1.12a $F^*(x)$ te vervangen door $F(x)$.

Klassiek wordt de indringdiepte τ gedefinieerd als de diepte waarbij de verhouding $dI(x=\tau_r)/dI(x=0)$ gelijk wordt aan een arbitrair gekozen waarde begrepen tussen 0 en 1. Wordt een deklaag met laagdikte t onderzocht dan heeft τ geen fysische betekenis indien τ groter is dan t. Zo'n betekenisloze waarde voor τ kan alleen maar voorkomen indien de indringdiepte van de X-stralenbundel groter is dan de dikte van de deklaag. Er kan echter een indringdiepte gedefinieerd worden die steeds een fysische betekenis heeft. Voor een oppervlaktelaag met dikte t kan de indringdiepte ι gedefinieerd worden als de diepte waarbij de verhouding $I(x=\iota)/I(x=t)$ gelijk wordt aan een arbitrair gekozen waarde begrepen tussen 0 en 1. Echter τ en ι zijn steeds arbitraire waarden. Daarom definieren Delhez et.al [DEL87] tegenhangers voor τ en ι respektievelijk de informatiediepte τ_i en de ekwivalente dikte t_{eq}.

De informatie op iedere diepte x, afkomstig uit de diffrakterende laag, wordt teruggevonden in de gediffrakteerde intensiteit met $F(x)$ (zie formule 1.11b) als gewichtsfaktor. De informatiediepte wordt dan gegeven door [DEL87]:

$$\tau_i = \frac{1}{\mu k} - \frac{t\exp(-\mu k t)}{1-\exp(-\mu k t)} \qquad 1.13a$$

met $k=(1/\sin\Theta_1 + 1/\sin\Theta_2)$ en t de laagdikte van de deklaag.

De equivalente dikte wordt gedefinieerd als de dikte van een hypotetische niet-absorberende laag die dezelfde gediffrakteerde intensiteit levert als de absorberende laag met laagdikte t [DEL87]:

$$t_{eq} = \frac{1}{\mu k} - \frac{\exp(-\mu k t)}{\mu k} \qquad 1.13b$$

Indien $t \rightarrow \infty$ reduceren 1.13a en 1.13b tot $1/\mu k$.

- **Verband tussen de absorptie en de diffraktometergeometrie**

Indien de diffraktiepieken van de deklaag en het substraat niet overlappen, dan draagt het substraat enkel bij tot de achtergrond van de diffraktiepieken van de deklaag. Deze achtergrond is groot voor polykristallijne materialen maar verwaarloosbaar voor éénkristallen.

Indien men een fazekarakterizatie wil uitvoeren van deklagen met een minimale laagdikte van 100 nm aangebracht op een polykristallijn substraatmateriaal dient een optimale signaal-ruis-verhouding nagestreefd te worden.

Voor een Bragg-Brentano-diffraktometer, een Seemann-Bohlin-diffraktometer en een diffraktometerkonfiguratie met verschillende scherende-invalshoeken wordt in figuur 1.10 $F^*(x)$ (zie formule 1.12b) voor een 100nm dikke TiN-laag uitgezet als funktie van 2Θ. Als golflengte werd Cr Kα-straling gebruikt.

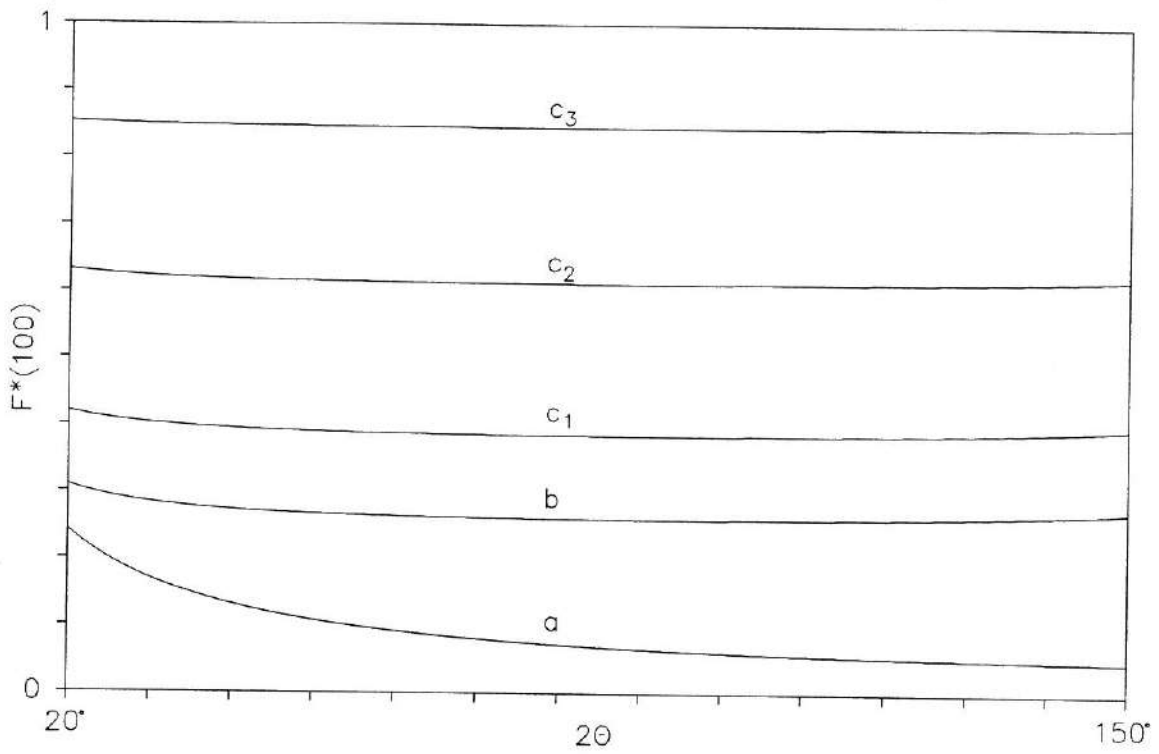


Fig. 1.10 :
$F^*(t)$ met t=100 nm, voor een Bragg-Brentano-diffraktometer(a), een Seemann-Bohlin-diffraktometer met Θ_1=5° (b) en een diffraktometerkonfiguratie met Θ_1=3°(c_1), Θ_1=1,5°(c_2) en Θ_1=0,75°(c_3).

Figuur 1.10 kan als volgt worden geïnterpreteerd. Bij een Bragg-Brentano-diffraktometer is de beweging van specimen en detektor gekoppeld en wijzigt de indringdiepte van de primaire X-stralenbundel bij het uitvoeren van een 2Θ-opname (zie figuur 1.10 curve a). Bij dit type diffraktometer is de indringdiepte van de primaire X-stralenbundel aanzienlijker dan bij een Seemann-Bohlin-diffraktometer met Θ_1 = 5° (zie figuur 1.10 curve b) en is een fazekarakterizatie van deklagen minder efficient uit te voeren. Immers de gediffrakteerde intensiteit aan de 100nm dikke deklaag is lager bij een grotere indringdiepte. $1\text{-}F^*(t)=F(t)$ kan tevens geïnterpreteerd worden als bron van bijkomende ruis. Uit figuur 1.10 blijkt dadelijk dat de signaal-ruis-verhouding ($F^*(t)/F(t)$) daalt indien Θ_1 kleiner wordt.

Hieruit volgt dat een efficiënte fazekarakterizatie van lagen met een dikte van 100nm, mogelijk is indien de invalshoek van de primaire bundel afneemt (zie figuur 1.10 curven c_1, c_2 en c_3).

Sporadisch worden in de literatuur fazekarakterizaties beschreven die uitgevoerd worden met een diffraktometergeometrie waarbij de primaire X-stralenbundel scherend invalt op het substraatoppervlak en een 2Θ-opname bij eenzelfde Θ_1-waarde uitgevoerd kan worden. Deze diffraktometergeometrie wordt bijvoorbeeld gebruikt voor het uitvoeren van fazekarakterizaties aan ionengeïmplanteerde substraten [ARN86] [KHA87]. De geometrie die door deze auteurs gebruikt wordt komt in grote lijnen overeen met de geometrie van de asymmetrische scherende-invalshoek-X-stralendiffraktometer die in hoofdstuk 2 besproken wordt.

1.5.5 De konventionele X-stralendiffraktometers en deklagen

Wegens de beperkingen van de Bragg-Brentano- en Seemann-Bohlin-diffraktometers voor het uitvoeren van fazekarakterizaties van deklagen, is een aangepast type diffraktometer nodig waarbij de hoek tussen de primaire bundel en het specimenoppervlak scherend kan worden gemaakt. Daar we ons in dit werk beperken tot een studie van deklagen met een minimale dikte van 100nm zijn metingen bij een invalshoek $\Theta_1 \leq \Theta_1^C$ minder aangewezen wegens de te geringe indringdiepte van de X-stralenbundel. Θ_1 moet wel van de ordegrootte van Θ_1^C gemaakt kunnen worden ten einde het achtergrondsignaal afkomstig van het substraatmateriaal te onderdrukken.

1.6 Preferentiële-oriëntatie-X-stralendiffraktometers

1.6.1 Inleiding

De kennis van de preferentiële oriëntatie van de kristallieten in een polykristallijn specimen is van fundamenteel belang. De informatie over de preferentiële oriëntatie van de kristallieten van een deklaag wordt, in de literatuur, meestal afgeleid uit een diffraktogram dat opgenomen wordt met de Bragg-Brentano-geometrie. Hiertoe wordt de textuurkoëfficiënt van de roostervlakreflektie (hkl) gedefinieerd als [RIC89] :

$$T_{hkl} = \frac{I_{hkl}/I^0_{hkl}}{n^{-1}\sum_{h'k'l'} I_{h'k'l'}/I^0_{h'k'l'}} \qquad 1.14$$

In de noemer van formule 1.14 wordt gesommeerd over de n verschillende roostervlakreflekties die waargenomen worden in het diffraktogram. I_{hkl} en $I_{h'k'l'}$ zijn de intensiteiten van de roostervlakreflekties van het specimen waarvan de textuurkoëfficiënt van de (hkl)-roostervlakreflektie bepaald moet worden, I^0_{hkl} en $I^0_{h'k'l'}$ zijn de intensiteiten van de (hkl)-roostervlakreflekties van een poeder dat uit dezelfde faze bestaat als het specimen.

Zoals besproken werd in paragraaf 1.5 zijn de Bragg-Brentano-geometrie en de Seemann-Bohlin-geometrie niet geschikt voor het uitvoeren van preferentiële-oriëntatiemetingen. Er bestaan echter geometriëen die preferentiële-oriëntatiemetingen mogelijk maken. In volgende paragrafen worden twee X-stralendiffraktiemetoden besproken, waarmee metingen van de preferentiële oriëntatie van een specimen uitgevoerd kunnen worden. In beide metoden worden de roostervlakken in reflektie gemeten. Voor de positionering van het specimen is het essentieel te voorzien in twee extra vrijheidsgraden. Met een eerste extra vrijheidsgraad kan een roostervlak dat verschillende hoeken insluit met het specimenoppervlak in reflektie worden gebracht. Een tweede extra vrijheidsgraad voorziet in een stapsgewijze rotatie van het specimen omheen de normaal op zijn oppervlak.

Tussen de roostervlakreflektie en de stereografische projektie van het diffrakterende roostervlak bestaat een éénduidig verband [BAR66]. Dit verband wordt weergegeven in figuur 1.11. Het waarnemingsvlak staat loodrecht op de invallende X-stralenbundel PB. Het specimencentrum C is het middelpunt van de reflektiecirkel. Langs PB wordt de straal van de reflektiecirkel bepaald, zijn lengte is gelijk aan de afstand tussen C en het waarnemingsvlak. P is het snijpunt van de reflektiecirkel met de normaal op het diffrakterende roostervlak. Met P korrespondeert de spot S in het waarnemingsvlak. P' is de stereografische projektie van het punt P en wordt bepaald door het snijpunt van het projektievlak met de rechte die gaat doorheen P en het centrum van het waarnemingsvlak. Het éénduidig verband blijkt uit de hoek die ingesloten wordt tussen P'en de vertikale as in het projektievlak. Deze hoek is namelijk gelijk aan ω, dit is dezelfde hoek als deze tussen S en de vertikale as in het waarnemingsvlak.

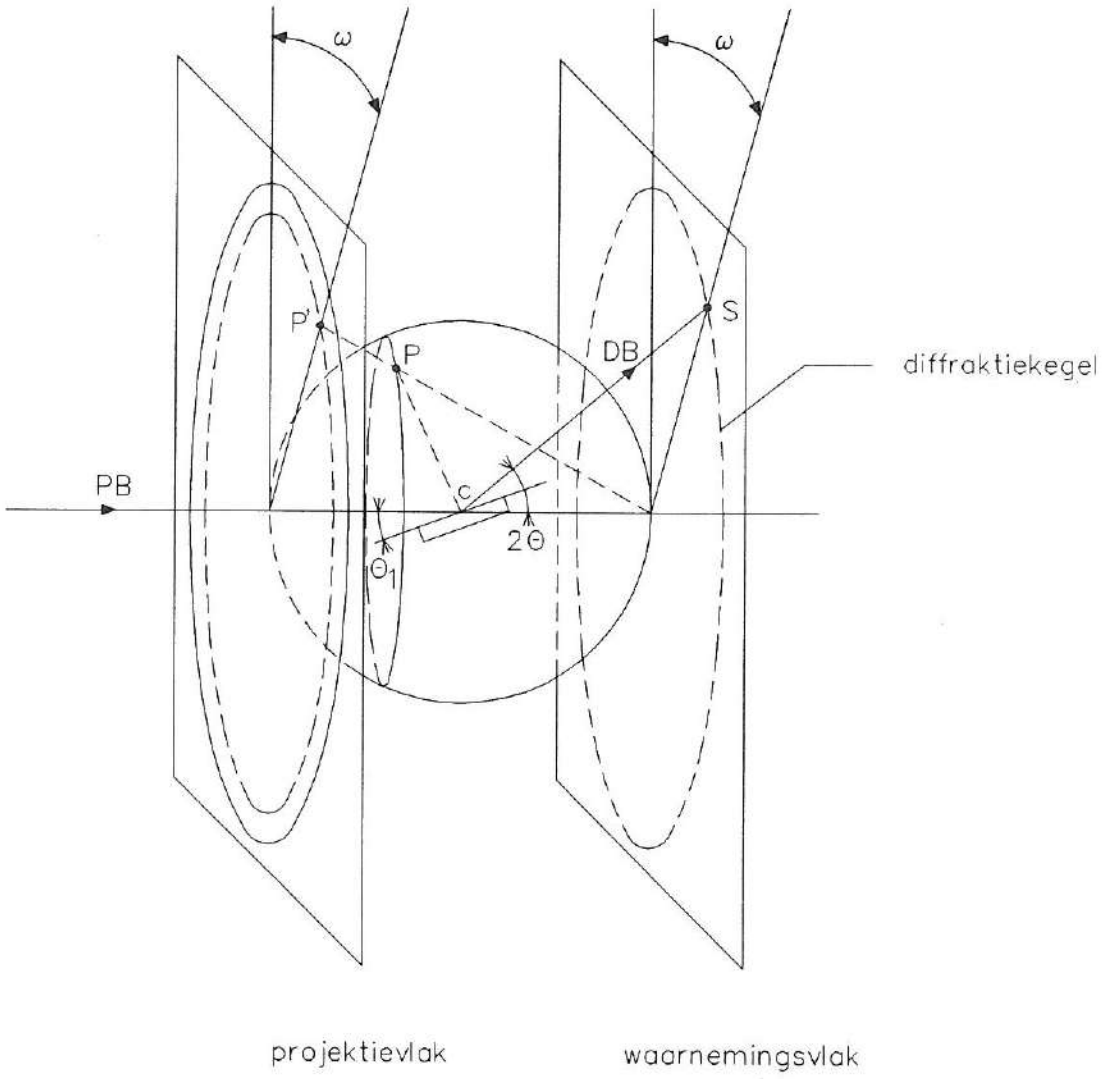


Fig. 1.11 :
Verband tussen de gediffrakteerde bundel en de stereografische projektie van dat roostervlak.

Het voorstellen van de preferentiële oriëntatie van een specimen gebeurt dan ook met pool- of inverse poolfiguren waarvan we de definities en bemerkingen, gegeven door Barrett [BAR66], overnemen. Poolfiguren zijn stereografische projekties van bepaalde roostervlakken en geven de dichtheid aan kristallografische polen van geselekteerde roostervlakken weer als funktie van hun oriëntatie in het specimen. Inverse poolfiguren, daarentegen, stellen de dichtheidsdistributie voor van een belangrijke fysische richting in het polykristallijn specimen op een stereografische projektie van het kristalrooster in een standaardoriëntatie. Deze laatste voorstellingsmetode kan aanleiding geven tot een dubbelzinnige interpretatie. Om de gegevens voor te stellen met de metode van de inverse poolfiguren dient men een X-stralenbron te gebruiken met een relatief korte golflengte (≤0,08nm) daar de intensiteit van een aanzienlijk aantal roostervlakreflekties dient bepaald te worden.

Als de positie van de diffraktiepiek nauwkeurig kan worden bepaald, wat afhangt van de resolutie van de diffraktometer, dan kan men uit preferentiële-oriëntatiemetingen tevens informatie bekomen over het al dan niet aanwezig zijn van makroskopische rek in het specimen.

1.6.2 De Schulz-reflektiegeometrie

De meest gebruikte techniek voor het bepalen van de preferentiële oriëntatie van een specimen is de Schulz-reflektiemetode [SCH49], waarbij de Bragg-Brentano-parafokusseringsgeometrie gebruikt wordt, gekombineerd met een speciale specimenhouder, waardoor de twee vereiste vrijheidsgraden ingebouwd worden.

In figuur 1.12 herkent men de opbouw van de Bragg-Brentano geometrie met het specimen loodrecht op het ekwatoriale vlak van de diffraktometer. Het lijnstuk AA' is tangentieel aan het specimenoppervlak in het punt C, het centrum van de diffraktometercirkel. Op het vlak specimenoppervlak valt een lijnvormige X-stralenbundel in, met een beperkte axiale uitgebreidheid. Indien aan formule 1.3a of 1.4b is voldaan en men een rotatie van het specimen toelaat omheen AA' (ξ-beweging, ξ=0 komt overeen met het specimen loodrecht op het ekwatoriale vlak) dan brengt men roostervlakken in reflektie die een hoek ξ insluiten met het specimenoppervlak. Een rotatie van het specimen omheen zijn normaal NN' (ω-beweging) brengt roostervlakken in reflektie die een verschillende oriëntatie hebben in het vlak, dat een hoek ξ insluit met het specimenoppervlak.

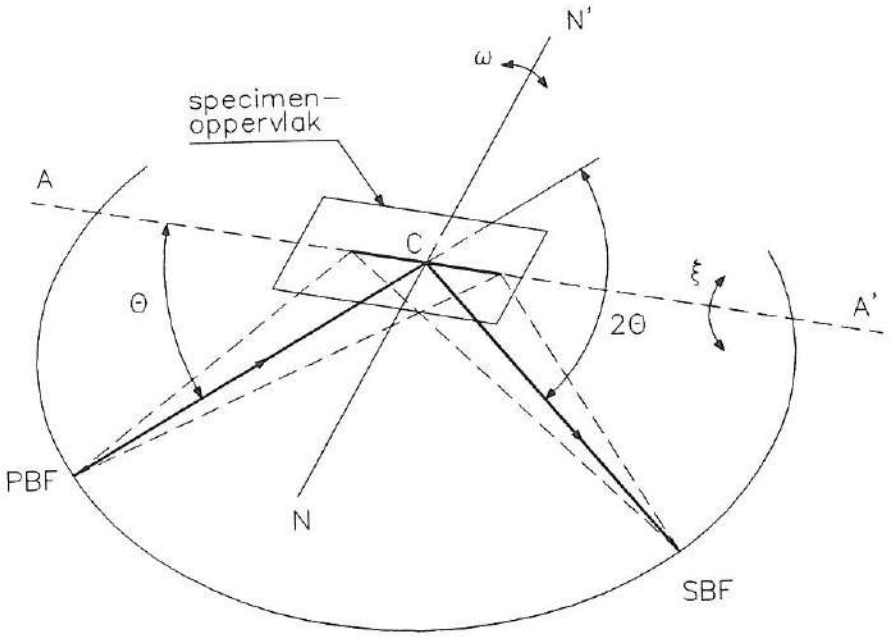


Fig. 1.12 :
De Schulz-reflektiegeometrie met PBF het primaire-bundelfocus, PB de primaire of invallende X-stralenbundel, C het centrum van de diffraktometercirkel, DB de sekundaire of gediffrakteerde X-stralenbundel en SBF het sekundaire- of gediffrakteerde-bundelfocus. AA' en NN' zijn respektievelijk tangentieel aan en normaal op het specimenoppervlak in C.

Daar metingen van de preferentiële oriëntatie van een polykristallijn specimen een statistische metode is, dient een roostervlakreflektie van een representatief aantal kristallieten, voor iedere ξ- en ω-positie, te voldoen aan formule 1.3a of 1.4b. Interpretatieproblemen kunnen ontstaan door de beperkte axiale uitgebreidheid van de invallende X-stralenbundel die eigen is aan de Schulz-reflektiegeometrie. Hierdoor wordt het bestraalde volume van het specimen beperkt wat aanleiding kan zijn tot een ontoereikende statistiek.

De Schulz-reflektiegeometrie is symmetrisch daar de hoek tussen PB en het specimenoppervlak gelijk is aan de hoek tussen DB en het specimenoppervlak.

1.6.3 De Field-Merchant-reflektiegeometrie.

In de Field-Merchant-reflektiegeometrie [FIE49] is er geen beperking op de axiale uitgebreidheid van de invallende X-stralenbundel. Ten opzichte van de Schulz-reflektiegeometrie is een grotere axiale lengte mogelijk. Hierdoor is voor een polykristallijn specimen, het aantal kristallieten dat kan bijdragen tot de intensiteit van de gediffrakteerde bundel, groter dan in de Schulz-reflektiegeometrie en levert deze metode een betere statistiek. In figuur 1.13 vindt men de Field-Merchant-reflektiegeometrie.

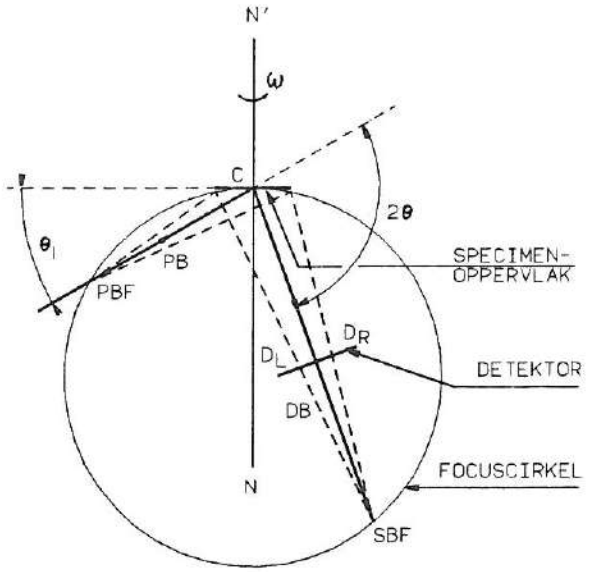


Fig. 1.13 :
De Field-Merchant-reflektiegeometrie met PBF het primaire-bundelfocus, PB de primaire of invallende X-stralenbundel, C het centrum van het specimenoppervlak, DB de sekundaire of gediffrakteerde X-stralenbundel en SBF het sekundaire- of gediffrakteerde-bundelfocus.

Enerzijds kan de invalshoek van de primaire X-stralenbundel (Θ_1) onafhankelijk gewijzigd worden. Roostervlakreflekties van kristallieten die verschillende hoeken Ψ (zie formule 1.7) insluiten met het specimenoppervlak kunnen hierdoor waargenomen worden. Anderzijds worden kristallieten die verschillend georiënteerd zijn in een vlak dat een vaste hoek Ψ insluit met het specimenoppervlak in reflektie gebracht door een rotatie van het specimen omheen de as NN'loodrecht op het specimenoppervlak (ω-beweging).

De Field-Merchant-reflektiegeometrie vertoont overeenkomst met de Seemann-Bohlin-geometrie met uitzondering van het feit dat in de Field-Merchant-reflektiemetode de maximale intensiteit van de gediffrakteerde bundel op een vaste afstand van het specimenoppervlak gedetekteerd wordt. De detektie gebeurt door voor de X-stralendetektor een 'receiving-slit' te plaatsen met een openingshoek die korrespondeert met de lengte van het lijnstuk D_LD_R. Hierdoor kan de positie van het maximum van een roostervlakreflektie niet nauwkeurig worden bepaald.

De Field-Merchant-reflektiegeometrie is asymmetrisch daar de hoek tussen PB en het specimenoppervlak verschillend is van de hoek tussen DB en het specimenoppervlak.

1.6.4 Preferentiële-oriëntatie-X-stralendiffraktometers en deklagen

Preferentiële oriëntatiemetingen kunnen uitgevoerd worden met twee X-stralendiffraktiemetoden: de Schulz-reflektiegeometrie en de Field-Merchant-reflektiegeometrie.

Voor het onderzoek van TiN-deklagen met een dikte tussen 100nm en enkele µm is de indringdiepte van de X-stralen meestal groter dan de dikte van de deklaag. Eigen aan de Schulz-reflektiegeometrie is de beperkte belichte oppervlakte. Vergeleken met de Field-Merchant-reflektiegeometrie kunnen preferentiële-oriëntatiemetingen van deklagen niet optimaal uitgevoerd worden met de Schulz-reflektiegeometrie.

Verder is de Schulz-reflektiegeometrie minder geschikt voor het uitvoeren van fazekarakterizaties van deklagen. Het is immers een Θ-2Θ-gekoppelde diffraktometer (Bragg-Brentano-geometrie).

Anderzijds laat de Field-Merchant-reflektiegeometrie geen nauwkeurige bepaling van de positie van het maximum van een roostervlakreflektie toe. Problemen treden op bij het faze-onderzoek van deklagen en de makroskopische-restrekanalyses. Immers voor beide dienen de maxima van de roostervlakreflekties met de nodige nauwkeurigheid bepaald te worden.

1.7 Hulptechnieken

1.7.1 Evaluatie van de hechting tussen substraat en deklaag

De evaluatie van de hechting van de deklaag aan het substraat wordt uitgevoerd met een adhesietest, namelijk de krastest ontwikkeld door CSEM, Neuchâtel, Zwitserland. Een Rockwell C-diamanttip met een tipstraal van 0,2mm wordt met een lineair toenemende kracht op het specimenoppervlak gedrukt, tegelijkertijd beweegt het specimen met een konstante translatiesnelheid. Onder de gekombineerde werking van last en translatiesnelheid treden er elastische en/of plastische vervormingen op, eventueel gekombineerd met het loskomen van de deklaag van het substraatmateriaal. Hiermee korrespondeert al of niet een akoestisch signaal. Het testapparaat is dan ook verbonden met een akoestische detektor. Normaal bepaalt men het akoestisch signaal als funktie van de last, doch ervaring leert dat een nauwgezet onderzoek van de kras met een optische-reflektie-microscoop ORM of raster-elektronenmicroscoop SEM meer informatie oplevert. Verschillende definities worden gehanteerd om de hechting van een deklaag aan een substraatmateriaal te beschrijven. Een veel gebruikte definitie is het bepalen van de kritische belasting, dit is de kracht uitgeoefend op het specimenoppervlak waarbij een akoestisch signaal wordt gedetekteerd. Het optreden van dit signaal dient wel gerelateerd te worden aan een defekt waargenomen met de ORM. Dit defekt kan echter vaak toegewezen worden aan het kohesief falen van de deklaag. Daar de krastest in de eerste plaats een adhesietest is, dient het adhesief falen van de deklaag-substraat-systeem geëvalueerd te worden. Het kwalitatief of kwantitatief bepalen van de hoeveelheid deklaag die van het substraat verwijderd wordt is hiervoor een maat.

1.7.2 Resonantie-Nucleaire-Reaktie-Analyse

Met de resonantie-nucleaire-reaktie-analyse (RNRA) van het Laboratoire d'Analyse par Réaction Nucléaires, Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix, Namen, kan de absolute

stikstofkoncentratie tot op een diepte van enkele µm onder het specimenoppervlak worden bepaald. Door protonen te versnellen en in te laten vallen op het specimenoppervlak kan de nucleaire reaktie $^{15}N(p,\alpha\gamma)^{12}C$ worden geinduceerd. De protonen worden hiertoe versneld in een Van de Graaff versneller en het specimen wordt geplaatst in een NaI γ-detektor. De karakteristieke γ-straling wordt enkel uitgezonden indien de protonen een energie E_p hebben in het energieinterval:

$$E_R - \frac{\Gamma}{2} \leq E_p \leq E_R + \frac{\Gamma}{2}$$

met E_R en Γ respektievelijk de resonantieenergie en de energetische breedte van de protonenbundel. De energetische breedte hangt af van de breedte van de resonantie, de resolutie van de Van de Graaff versneller en het straggling effekt. Voor de $^{15}N(p,\alpha\gamma)^{12}C$-reaktie hebben E_R en Γ respektievelijk de waarden 427keV en 120eV. De γ-stralingsintensiteit is rechtstreeks proportioneel met de koncentratie aan ^{15}N. De kalibratie gebeurt door het uitvoeren van een meting aan een monster met een gekende stikstofkoncentratie.

Diepteprofielen worden bekomen door de energie E van de invallende protonenbundel te verhogen vanaf 427keV. Dit gebeurt in stappen van 2,7keV. Door de energie van de invallende protonenbundel te varieren wordt een energie-excitatiecurve bekomen. Aan de resonantievoorwaarde (zie uitdrukking 1) is immers voldaan indien de invallende protonenbundel voldoende energie heeft verloren in het specimen. Dit gebeurt op een diepte x onder het specimenoppervlak:

$$x = (E_p - E_R)\left(\frac{dE}{dx}\right)$$

met (dE/dx) de uitdrukking voor de 'stopping power'. Door gebruik te maken van 'stopping power'-tabellen kan de energieschaal omgezet worden in een diepteschaal.

Verschillende auteurs gebruiken deze metode om een absolute stikstofbepaling op deklagen uittevoeren [NIE86] [LIE88].

1.8 Besluit

In volgende hoofdstukken zullen met X-stralendiffraktie, fazekarakterizaties, preferentiële-oriëntatiemetingen en makroskopische-restrekanalyses uitgevoerd worden op TiN-deklagen. Het hoger gegeven overzicht van de konventionele X-stralendiffraktiemetoden weerspiegelt de situatie in 1988.

Bij de konventionele X-stralendiffraktometers (Bragg-Brentano-geometrie en Seemann-Bohlin-geometrie) is de indringdiepte, van de invallende X-stralenbundel in het specimen, aanzienlijk. Deze geometrieën zijn dan ook minder geschikt voor het uitvoeren van fazekarakterizaties van deklagen indien de dikte van de deklaag aanzienlijk kleiner is dan de indringdiepte van de X-stralen.

Het uitvoeren van preferentiële oriëntatiemetingen op deklagen met de Schulz-reflektiegeometrie stelt ons voor problemen wegens het beperkte diffrakterende volume eigen aan deze metode. In principe kunnen met de Field-Merchant-reflektiegeometrie preferentiële-oriëntatiemetingen uitgevoerd worden op deklagen. Doch fazekarakterizaties en makroskopische-restrekanalyses zijn dan niet meer mogelijk daar de positie van het maximum van een roostervlakreflektie niet nauwkeurig bepaald kan worden met deze techniek.

Een aangepaste diffraktometergeometrie is noodzakelijk voor het uitvoeren van fazekarakterizaties. Zoals hoger vermeld werd (zie paragraaf 1.5.4) worden in de literatuur sporadisch fazekarakterizaties beschreven met een diffraktometergeometrie waarbij de primaire X-stralenbundel scherend invalt op het substraatoppervlak. Θ_1 is dan benaderend gelijk aan Θ_1^C, tevens bewegen specimen en detektiegedeelte onafhankelijk van mekaar. Om de indringdiepte van de invallende X-stralenbundel te beperken dient een 2Θ-opname bij eenzelfde Θ_1-waarde uitgevoerd te worden. Noodzakelijk is het verlaten van de typisch parafokusseringsgeometrie voor Bragg-Brentano- en Seemann-Bohlin-diffraktometers. Het plaatsen van aangepaste X-stralen-optische-komponenten in de gediffrakteerde bundel zal noodzakelijk zijn. Daar de beweging van specimen en detektor onafhankelijk gebeurt, zouden in principe preferentiële-oriëntatiemetingen mogelijk moeten zijn. Het kombineren van fazekarakterizaties met preferentiële-oriëntatiemetingen zou makroskopische-restrekanalyses mogelijk moeten maken.

Een diffraktometergeometrie waarmee fazekarakterizaties, preferentiële-oriëntatiemetingen en makroskopische-restrekanalyses mogelijk zijn wordt in het volgende hoofdstuk besproken.

2 De asymmetrische 'glancing angle' of scherende-invalshoek-X-stralendiffraktie

Daar X-stralen in een materiaal een weglengte afleggen die aanzienlijk groter kan zijn dan de laagdikte van de te karakterizeren deklaag, zijn de klassieke reflektie-X-stralendiffraktietechnieken minder geschikt voor het uitvoeren van fazekarakterizaties van deklagen met een laagdikte vanaf 100nm tot enkele µm (zie paragraaf 1.5.4). De indringdiepte van de X-stralen kan echter beperkt worden door de invallende of primaire X-stralenbundel onder scherende invalshoek op de deklaag te laten invallen. Hierdoor wordt een fazekarakterizatie van deklagen met een goede signaal-ruis-verhouding mogelijk. De X-stralendiffraktometer waarmee dit onderzoek uitgevoerd kan worden dient echter uitgerust te zijn met een aangepaste gediffrakteerde bundeloptiek. In 1988 was Philips bereid ons een prototype voor de gediffrakteerde bundeloptiek te leveren en aan te bouwen aan een diffraktometer. Dit resulteerde in een aangepaste opbouw voor een reflektie-X-stralendiffraktometer. De karakterizatie van het apparaat en de evaluatie van de experimentele mogelijkheden werden aan ons overgelaten. De karakterizatie van het prototype resulteerde in een optimalizering van de gediffrakteerde bundeloptiek.

Naast het uitvoeren van fazekarakterizaties gaat onze interesse bij het onderzoek van deklagen, aangebracht op polykristallijne substraatmaterialen, uit naar de preferentiële oriëntatie en de makroskopische-restrek. Deze analyses moeten eveneens met de nieuwe diffraktometergeometrie uitgevoerd kunnen worden. Hiertoe dient het specimen te roteren omheen de normaal op het specimenoppervlak. Deze experimentele vrijheidsgraad was initieel niet voorzien en werd door ons aan de diffraktometer aangebouwd.

In de volgende paragraaf wordt het koncept van de nieuwe diffraktometer-geometrie behandeld. Daarna wordt de opbouw van de diffraktometer beschreven. Deze nieuwe geometrie wordt de asymmetrische scherende-invalshoek-X-stralendiffraktometer genoemd, afgekort GXRD. Soms spreekt men van de asymmetrische Bragg-geometrie [HOU88]. Asymmetrisch houdt in dat de hoeken tussen het specimenoppervlak en de invallende en gediffrakteerde X-stralenbundel verschillend zijn.

De laatste paragraaf van dit hoofdstuk behandelt de korrektiefaktoren voor de roostervlakreflekties indien ze gemeten worden met de GXRD.

2.1 De asymmetrische scherende-invalshoekgeometrie

2.1.1 Inleiding

In figuur 2.1 valt de primaire bundel PB in vanuit het primaire-bundelfocus PBF op een vlak specimenoppervlak met centrum C. De Θ_1-beweging van het specimen gebeurt omheen een as die loodrecht staat op het vlak van de tekening door C. Indien aan formule 1.3a en 1.4b voldaan is, treedt er diffraktie op in een richting die een hoek 2Θ insluit met de doorgaande primaire bundel. Daar het een reflektiemetode is, wordt de gediffrakteerde bundel DB gefocusseerd in het sekundaire-bundelfocus of gediffrakteerde-bundelfocus DBF gelegen op

de focuscirkel door PBF en C met een straal gegeven door formule 1.5. De diffraktometercirkel wordt gedefinieerd als de cirkel met middelpunt C die gaat door PBF. De straal van de diffraktometercirkel wordt R_D genoteerd.

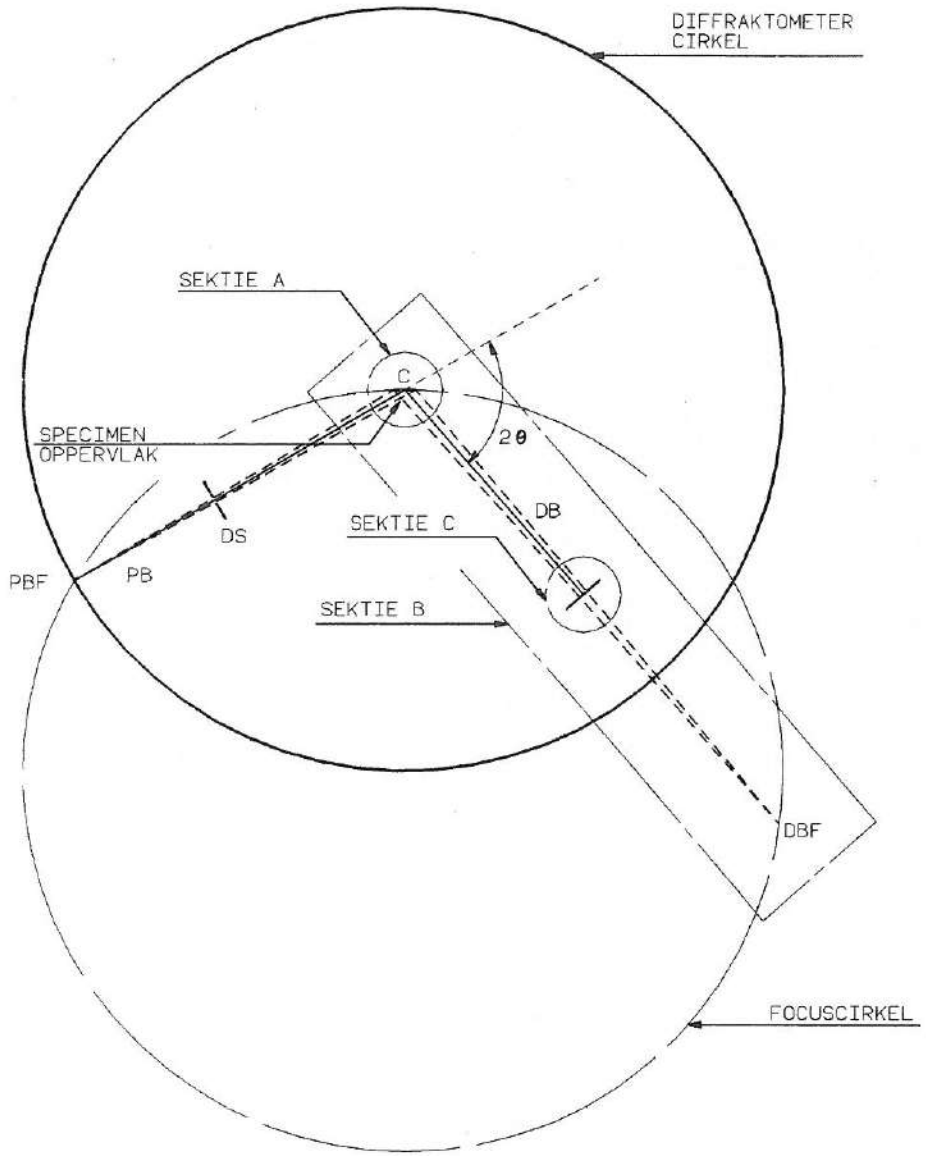


Fig. 2.1 :
Basis van de asymmetrische scherende-invalshoekgeometrie met PBF het primaire-bundelfocus, PB de primaire of invallende X-stralenbundel, DS de divergentieslit, C het centrum van het specimenoppervlak, DB de sekundaire of gediffrakteerde X-stralenbundel en SBF het sekundaire- of gediffrakteerde-bundelfocus.

Een beschrijving van de ekwatoriale divergentie van de invallende en gediffrakteerde X-stralenbundel vormt de basis voor de keuze van de X-stralenoptiek in de gediffrakteerde bundel.

2.1.2 Ekwatoriale divergentie

De ekwatoriale divergentie van de primaire bundel wordt beperkt door het plaatsen van de divergentieslit DS in figuur 2.1. De ekwatoriaal belichte lengte A van het vlak specimenoppervlak wordt bepaald door de divergentiehoek ζ van de divergentieslit DS en de invalshoek Θ_1 van de primaire bundel in C, en is gegeven door :

$$A = \frac{R_D \cdot \tan \zeta}{\sin \Theta_1} \qquad 2.1$$

De invalshoeken Θ_{1R} en Θ_{1L} van de primaire bundel op een afstand A/2 langs beide zijden respektievelijk rechts en links van het specimencentrum C, figuur 2.2 (zie figuur 2.1 sektie A), worden gegeven door :

$$\Theta_{1R} = Bg \sin\left(\frac{R_D \sin \Theta_1}{\left(\left(\frac{A}{2}\right)^2 + R_D^2 + A R_D \cos \Theta_1 \right)^{1/2}} \right) \qquad 2.2a$$

$$\Theta_{1L} = Bg \sin\left(\frac{R_D \sin \Theta_1}{\left(\left(\frac{A}{2}\right)^2 + R_D^2 - A R_D \cos \Theta_1 \right)^{1/2}} \right) \qquad 2.2b$$

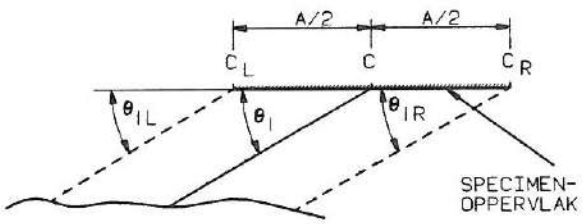


Fig. 2.2 :
Sektie A van figuur 2.1.

In tabel 2.1 wordt het verschil tussen Θ_{1R} en Θ_{1L} (zie formules 2.2a en 2.2b) ten opzichte van Θ_1 getabelleerd voor verschillende divergentiehoeken.

Tabel 2.1

Vergelijking tussen $|\Theta_{1R} - \Theta_1|$ en $|\Theta_{1L} - \Theta_1|$ voor verschillende divergentiehoeken.

	Divergentiehoek ζ				
	1/30°	1/12°	1/6°	1/4°	1/2°
$\lvert\Theta_{1R} - \Theta_1\rvert$	0,017°	0,042°	0,083°	0,123°	0,244°
$\lvert\Theta_{1L} - \Theta_1\rvert$	0,017°	0,042°	0,084°	0,127°	0,256°

In tabel 2.1 kan een asymmetrie vastgesteld worden in de afwijking van Θ_1 t.o.v. Θ_{1R} en Θ_{1L} vanaf een divergentiehoek van 1/6°. Gaat men er vanuit dat het volledig belicht oppervlak van het specimen bijdraagt tot het aantal X-stralenkwanta die voor een bepaalde roostervlakreflektie waargenomen worden, dan geeft $|\Theta_{1L} - \Theta_1| + |\Theta_{1R} - \Theta_1|$, de spreiding omheen Ψ (zie formule 1.7).

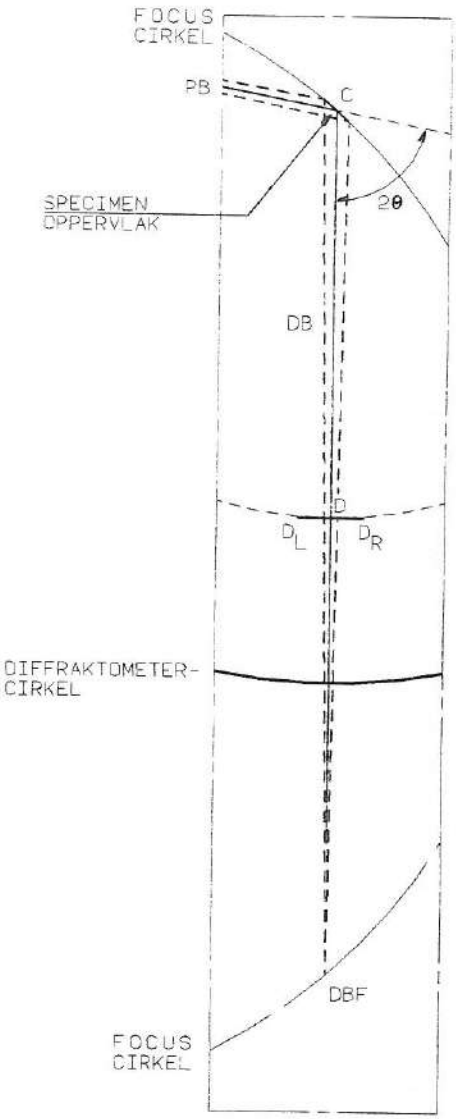


Fig. 2.3 :
Sektie B van figuur 2.1.

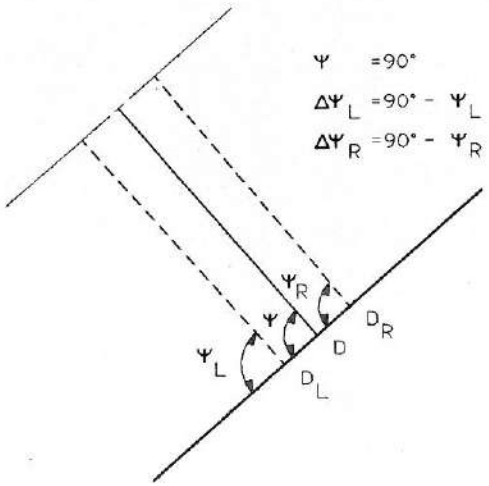


Fig. 2.4 :
Sektie C van figuur 2.1.

Uit formule 1.6 volgde dat de afstand tussen C en SBF toeneemt naarmate Θ_1 kleiner wordt. In Appendix A wordt de afstand tussen D_L en D_R $d[D_L,D_R]$ berekend voor de gediffrakteerde bundel op een raaklijn in het punt D van figuur 2.3 (zie figuur 2.3) aan een cirkel met middelpunt C en straal R. Het lijnstuk D_LD_R vindt men terug in figuur 2.4 (zie figuur 2.4). Het verschil tussen de doormeter van een ekwatoriaal evenwijdig gediffrakteerde bundel en $d[D_L,D_R]$ (zie formules A.5a, A.5b en A.5c in Appendix A) levert:

$$\Delta L = A \sin\Theta_2 - d[D_L,D_R] \qquad 2.3$$

met

$$d[D_L,D_R] = \left[\left((\gamma_+ - \gamma_-)^2 - \left(\Gamma_+\left(\gamma_+ + \frac{A}{2}\right) - \Gamma_-\left(\gamma_- - \frac{A}{2}\right)\right)^2\right)^{1/2}\right] \qquad 2.4$$

waarin

$$\gamma_{\pm} = \frac{\mp\Gamma_{\pm}\cdot\frac{A}{2} - R\sin\Theta_2 - R\frac{\cos\Theta_2}{\tan\Theta_2}}{\Gamma_{\pm} - \frac{1}{\tan\Theta_2}} \quad \text{en} \quad \Gamma_{\pm} = \frac{m_{\pm} - \tan 2\Theta}{1 + m_{\pm}\tan 2\Theta}$$

met $m_{\pm}$ gegeven door:

$$m_{\pm} = \frac{-R_D \sin\Theta_1}{-R_D\cos\Theta_1 \pm \frac{A}{2}}$$

In figuur 2.5 wordt $d[D_L,D_R]$ (zie formule 2.4) en de doormeter van een evenwijdig gediffrakteerde bundel gegeven door $A \sin\Theta_2$ als funktie van Θ_1 uitgezet. In deze figuur vindt men de doormeter van een evenwijdig gediffrakteerde bundel gegeven door $A \sin\Theta_2$ terug. Tevens vindt men in figuur 2.5 de procentuele afwijking van $d[D_L,D_R]$ ten opzichte van een evenwijdig gediffrakteerde bundel ($100 \times d[D_L,D_R]/A.\sin\Theta_2$). Waarbij R_D en R respektievelijk gelijk zijn aan 0,173m en 0,110m (zoals in de GXRD). ζ en 2Θ worden gelijk gesteld aan 1/6°, 56° dit zijn relevante waarden voor X-stralendiffraktie-onderzoek op TiN-deklagen.

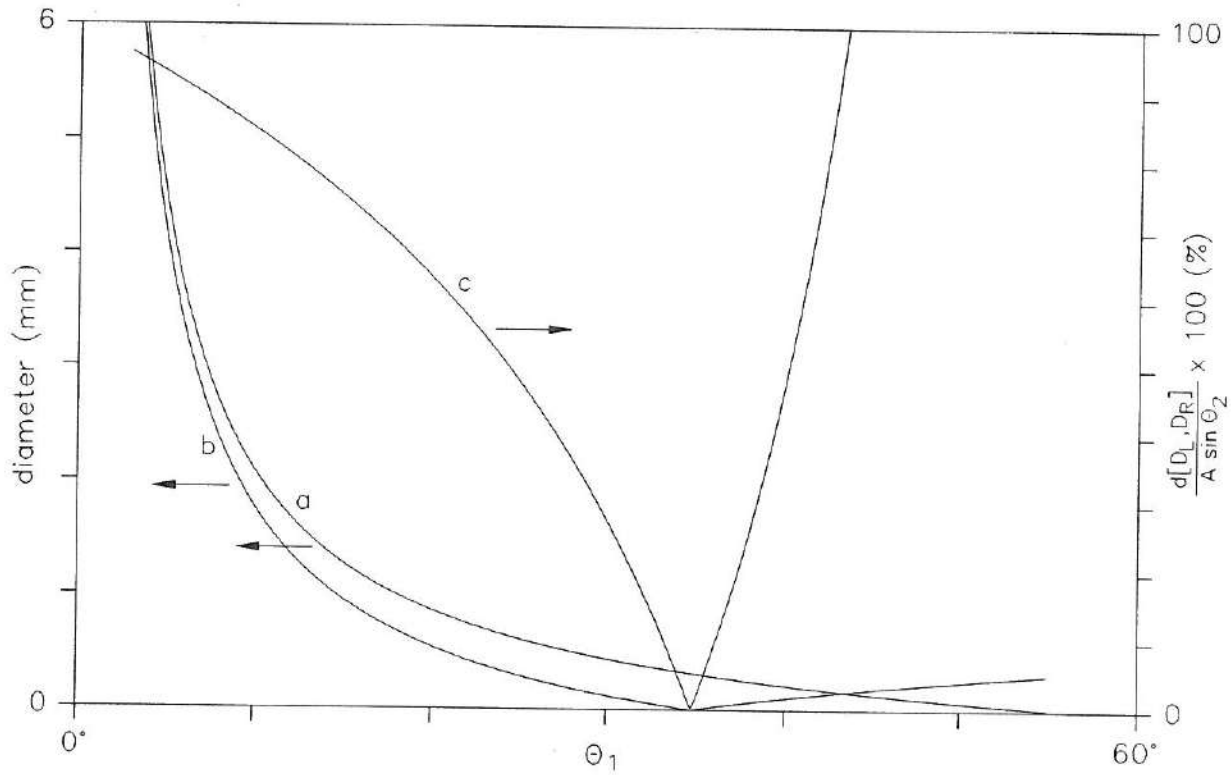


Fig. 2.5 :
Als funktie van Θ_1, met ζ=1/6°, 2Θ=56°, R_D=0,173m en R=0,110m, wordt de doormeter van een evenwijdig ekwatoriaal gediffrakteerde bundel (a), $d[D_L,D_R]$(b) en de procentuele afwijking van $d[D_L,D_R]$ ten opzichte van een evenwijdig ekwatoriaal gediffrakteerde bundel $100.d[D_L,D_R]/A.\sin\Theta_2$ (c), uitgezet.

Uit grafiek c in figuur 2.5 blijkt dat voor kleine Θ_1-waarden de gediffrakteerde bundel, op een afstand R van het specimenoppervlak, haast niet afwijkt van een evenwijdig gediffrakteerde bundel en als kwasi evenwijdig beschouwd kan worden. Wordt de invalshoek groter dan wijkt de gediffrakteerde bundel verder af van een kwasi evenwijdige bundel, immers de straal van de focusseringscirkel is omgekeerd evenredig met $\sin\Theta_1$ (zie formule 1.5). Wordt de

straal van de focuscirkel R_F kleiner dan R dan neemt $d[D_L,D_R]$ toe met toenemende invalshoek Θ_1 (zie kromme a in figuur 2.5 vanaf Θ_1=35°). Bemerken we wel dat de gediffrakteerde bundel een ekwatoriale uitgebreidheid behoudt zolang R_F verschilt van R (zie kromme a in figuur 2.5).

Op basis van eenvoudige geometrische overwegingen worden de hoekafwijkingen $\Delta\Psi_L$ en $\Delta\Psi_R$ ten opzichte van loodrechte inval van de gediffrakteerde bundel op de raaklijn in het punt D respektievelijk in de punten D_L en D_R (zie figuur 2.4) gegeven door de hoekafwijking van de invallende X-stralenbundel van een evenwijdig invallende X-stralenbundel.

Afhankelijk van de verhouding van d[C,SBF] (zie formule 1.6) tot de afstand d[C,D] tussen C en D heeft men:

$$\frac{d[C,SBF]}{d[C,d]} \geq 1 \Rightarrow \Delta\Psi_L = |\,\Theta_{1L} - \Theta_1\,| \qquad en \qquad \Delta\Psi_R = |\,\Theta_{1R} - \Theta_1\,| \qquad 2.5a$$

$$\frac{d[C,SBF]}{d[C,d]} \leq 1 \Rightarrow \Delta\Psi_L = |\,\Theta_{1R} - \Theta_1\,| \qquad en \qquad \Delta\Psi_R = |\,\Theta_{1L} - \Theta_1\,| \qquad 2.5b$$

Voor divergentiehoeken $\zeta \geq 1/6°$ is $|\,\Theta_{1L} - \Theta_1\,| > |\,\Theta_{1R} - \Theta_1\,|$ (zie tabel 2.1) dit betekent dat de diffraktiepieken asymmetrisch zijn t.o.v. het maximum van de roostervlakreflektie. Is de verhouding tussen d[C,SBF] en d[C,D] groter is dan 1 (zie formule 2.5a), dan is de diffraktiepiek verbreed voor 2Θ-waarden die kleiner zijn dan de 2Θ-waarde die hoort bij het maximum van de roostervlakreflektie. Is de verhouding tussen d[C,SBF] en d[C,D] kleiner dan 1 (zie formule 2.5b) dan is de diffraktiepiek verbreed voor 2Θ-waarden die groter zijn dan de 2Θ-waarde die hoort bij het maximum van de roostervlakreflektie. Daar het verschil tussen $|\,\Theta_{1L} - \Theta_1\,|$ en $|\,\Theta_{1R} - \Theta_1\,|$ klein is en maximaal 0,012° bedraagt (zie tabel 2.1) is de resulterende diffraktiepiekasymmetrie eveneens van deze grootte.

Is R verschillend van R_F dan heeft de gediffrakteerde bundel een zekere ruimtelijke uitgebreidheid (zie figuur 2.5). Wordt de gediffrakteerde bundel niet meer gedetekteerd achter het sekundaire-bundelfokus, maar op een vaste afstand R van het specimencentrum C, dan dient rekening gehouden te worden met het feit dat voor kleine invalshoeken de gediffrakteerde X-stralenbundel niet veel afwijkt van een evenwijdig gediffrakteerde bundel. Enerzijds heeft het plaatsen van een 'receiving-slit' met een openingshoek die veel kleiner is dan $d[D_L,D_R]$ in het punt D van figuur 2.4 geen zin. Dit zou immers aanleiding geven tot onaanvaardbaar intensiteitsverlies. Anderzijds bekomt men resolutieverlies indien de openingshoek van de 'receiving-slit' gelijk is aan $d[D_L,D_R]$. Een nauwkeurige bepaling van de positie van het maximum van de diffraktiepiek kan dan niet meer uitgevoerd worden. Tevens wordt het scheidend vermogen van de diffraktometer bepaald door de ruimtehoek die ingenomen wordt door $d[D_L,D_R]$.

Het plaatsen van een collimator, dit zijn een aantal evenwijdige platen loodrecht gestapeld op het ekwatoriale vlak en loodrecht achter het lijnstuk $d[D_L,D_R]$, kan het scheidend vermogen van het apparaat verhogen met slechts een beperkt intensiteitsverlies tot gevolg.

De X-stralenoptiek voor de primaire en de gediffrakteerde bundel worden besproken in volgende paragrafen, die de praktische uitwerking van de asymetrische scherende-invalshoekgeometrie behandelen.

2.2 Experimentele opbouw van de asymmetrische scherende-invalshoekdiffraktometer

2.2.1 Inleiding

De Philips-diffraktometer, oorspronkeijk bedoeld voor het uitvoeren van fazekarakterizaties van deklagen, werd door ons voorzien van een speciale specimenhouder aangedreven door een stappenmotor die de ω-beweging van de specimens mogelijk maakt.

De basis van het nieuwe type diffraktometer is een hoogspanningsgenerator PW1729, regelbaar in spanning en stroom respektievelijk tussen 10-50 kV en 5-60 mA, waarop een klassieke X-stralenbron gemonteerd is. Deze bron heeft een lang-fijn-fokus met dimensies 0,04 mm (ekwatoriaal) en 12 mm (axiaal), ook lijnfokus genoemd. Aan dit fokus wordt een vertikale goniometer PW1820/00 aangebouwd. De diffraktometercirkel gaat door het lijnfokus en heeft als middelpunt de specimenrotatie-as C (Θ_1-beweging). C valt samen met het specimenoppervlak. De straal van de diffraktometercirkel bedraagt 173 mm. De detektie-optiek is gemonteerd langsheen de 2Θ-as van het apparaat (het lijnstuk CD in figuur 2.3).

De vertikale goniometer bestaat uit een wormwiel aangedreven door stappenmotoren die de positionering van specimen (Θ_1-beweging) en detektie-optiek (2Θ-beweging) van de diffraktometer mogelijk maakt. De precisie waarmee specimen en detektie-optiek kunnen bewegen bedraagt 5/1000°. De positionering gebeurt via het onder PC-aansturen van de diffraktometerkontrole-eenheid (PW1710).

2Θ kan variëren van 0° tot een maximum van 155°. De Θ_1-beweging van het specimen is enkel zinvol vanaf de hoek van totale externe reflektie, Θ_1^C. Daar in reflektie en niet in transmissie gemeten wordt is de maximale Θ_1-waarde waarbij een bepaalde roostervlakreflektie gemeten kan worden enkele graden kleiner dan de 2Θ-waarde die hoort bij het maximum van deze roostervlakreflektie. De ω-beweging van het substraat werd door ons aan de diffraktometer aangebouwd en wordt afzonderlijk besproken in paragraaf 2.2.3.

Experimenteel worden de hoeken Θ_1 en 2Θ gemeten. Essentieel is de nulinstelling van zowel Θ_1 als 2Θ waarvoor de uitlijningsprocedures worden gevolgd die beschreven zijn in de Philips-handleiding [PHI89].

In figuur 2.6 vindt men een ekwatoriale doorsnede van de asymmetrische scherende-invalshoekdiffraktometer, waarvan de opstelling vergelijkbaar is aan de geometrie uit figuur 2.1.

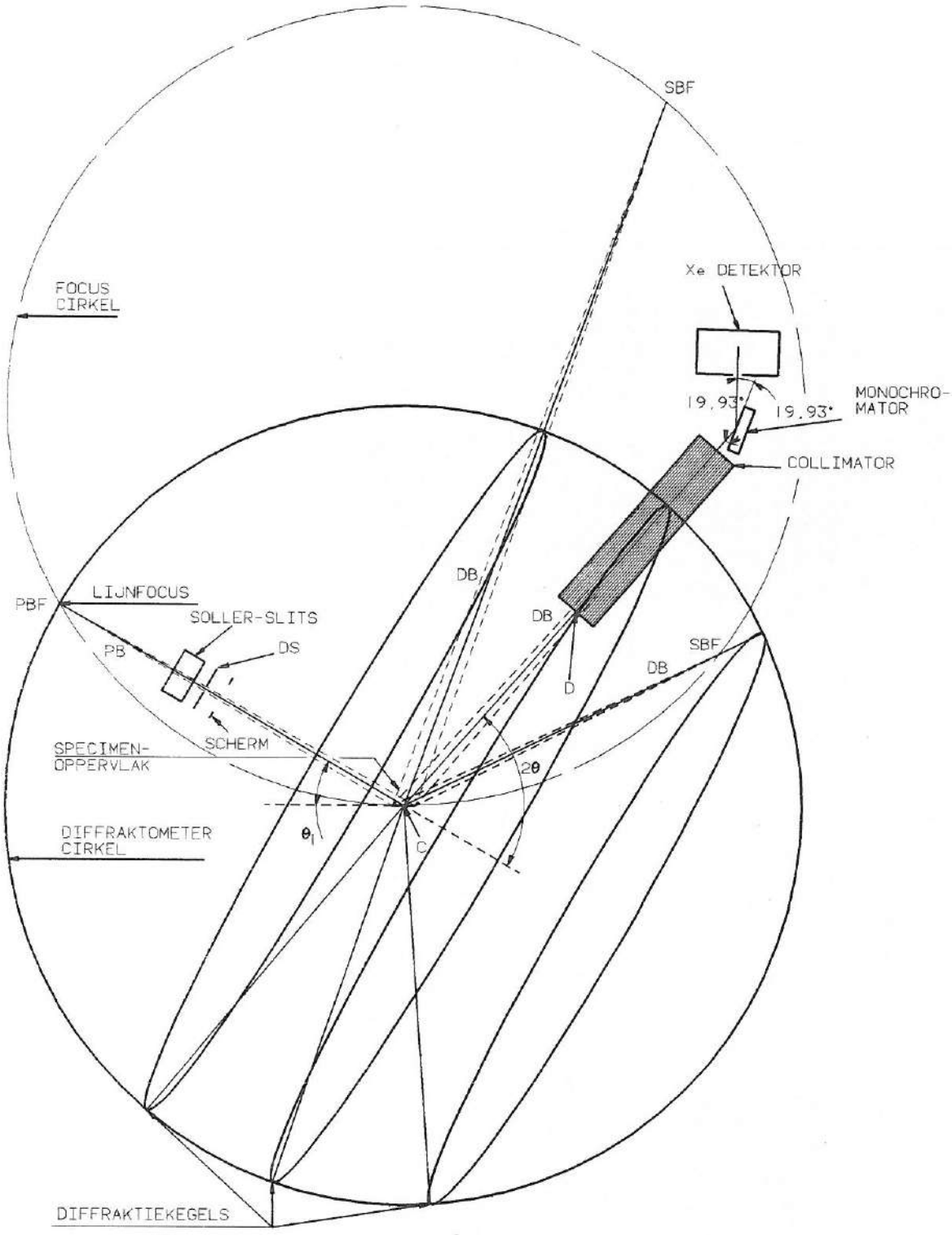


Fig. 2.6 :
De asymmetrische scherende-invalshoekdiffraktometer. Met PBF het primaire-bundelfocus, PB de primaire of invallende X-stralenbundel, DS de divergentieslit, C het centrum van het specimenoppervlak, DB de sekundaire- of gediffrakteerde-X-stralenbundel en SBF het sekundaire of gediffrakteerde bundelfocus.

Op figuur 2.6 worden drie, aan een polykristallijn specimen, gediffrakteerde X-stralenbundels DB, met bijhorende diffraktiekegels, getekend. Het sekundaire-lijnfocus van deze gediffrakteerde X-stralenbundels is gelegen op de focuscirkel. Samen met de keuze van de X-stralenbron wordt de stationaire primaire-bundeloptiek beschreven in paragraaf 2.2.2. De detektie-optiek beweegt op de diffraktometercirkel en wordt behandeld in paragraaf 2.2.4. Figuur 2.7 toont een foto van de diffraktometer, waarop de belangrijkste komponenten aangeduid worden.

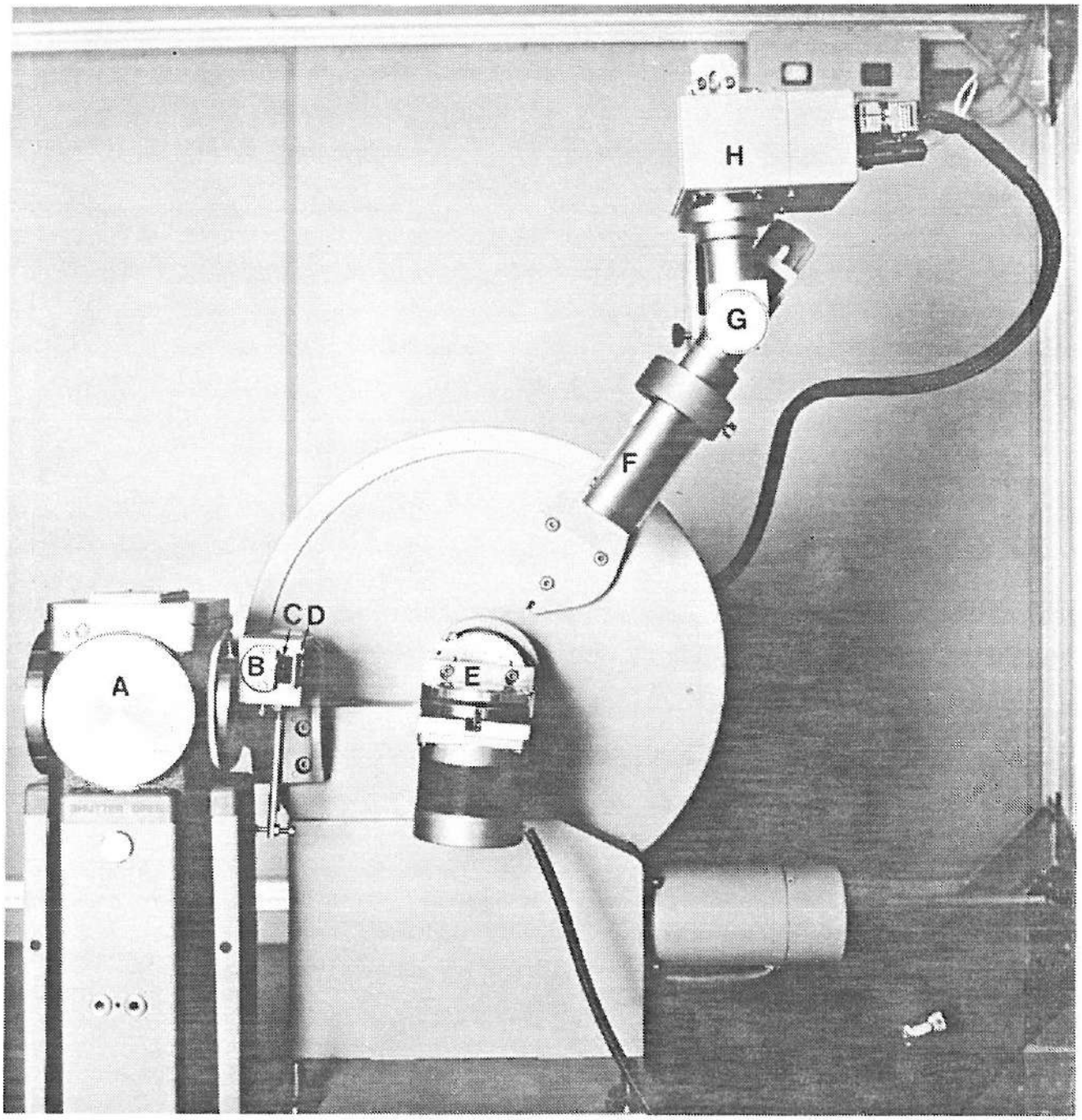


Fig. 2.7 :
Foto van de asymmetrische scherende-invalshoekdiffraktometer. A: X-stralenbron, B: Soller slits, C: divergentieslit, D: scherm, E: specimenhouder, F: collimator, G: monochromator en H: detektor.

2.2.2 De primaire-bundeloptiek

• De X-stralenbron

Daar op de asymmetrische scherende-invalshoekdiffraktometer een klassieke X-stralenbron gemonteerd is, bedraagt de minimale invalshoek Θ_1^C. Zoals hoger werd getoond, wordt vanaf deze invalshoek de indringdiepte in het specimen bepaald door absorptie (paragraaf 1.5.4). Voor het uitvoeren van fazekarakterizaties aan deklagen dient de indringdiepte beperkt te worden, wat kan door een goede keuze van de X-stralenbron. Daar de absorptiekoëfficiënt voor TiN het hoogst is voor Cr-straling wordt Cr als X-stralenproducerend materiaal geselekteerd (X-stralenbron PW2278/20 met een maximaal vermogen van 1900 W). Nadeel van deze straling is het aanzienlijke intensiteitsverlies dat optreedt ten gevolge van de hogere luchtabsorptie voor Cr-straling dan voor straling met een kortere golflengte.

Het Kα-complex van Cr-straling bestaat uit $K\alpha_1$- en $K\alpha_2$-overgangen ($K\alpha_1$-$K\alpha_2$-doublet) die aanleiding geven tot straling met respektievelijke golflengten 0,228970 nm (λ_1) en 0,229361 nm (λ_2). De intensiteit van $K\alpha_2$ bedraagt de helft van $K\alpha_1$. De zwakke $K\alpha_3$-komponent wordt verwaarloosd voor de analyse van een X-stralendiffraktogram [SCO83].

Daar het $K\alpha_1$-$K\alpha_2$-doublet, in de primaire en gediffrakteerde bundel, niet gescheiden kan worden, bestaat de gemeten intensiteit van een roostervlakreflektie uit deze beide komponenten. De scheiding tussen de lijnen van het $K\alpha_1$-$K\alpha_2$-doublet δ_R wordt als funktie van 2Θ benaderend gegeven door [DEL75]:

$$\delta_R = 2Bg \sin\left(\left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right)\sin\Theta - 2\Theta\right) \qquad 2.6$$

Θ is de Bragg-hoek die bepaald wordt uit de roostervlakafstand met golflengte λ_1 (zie formule 1.3a).

• Beperking van de ekwatoriale en axiale divergentie

De ekwatoriale divergentie van de X-stralenbundel werd behandeld in paragraaf 2.3.2 en wordt beperkt door het plaatsen van een divergentieslit met vaste divergentiehoek in de primaire X-stralenbundel op een afstand van 100 mm van de specimenrotatie-as (C in figuur 2.6). Experimenteel beschikken we over een set slits met volgende divergentiehoeken : 1/30°, 1/12°, 1/6°, 1/4°, 1/2°. Ten gevolge van het driedimensionale karakter van de diffraktometer treedt er divergentie op in de axiale richting. Deze wordt beperkt door het plaatsen van Soller-slits (zie figuur 2.6). De Soller-slit-collimator bestaat uit een aantal platen, met lengte l=12,5 mm, gestapeld loodrecht op de axiale richting met onderlinge afstand s=0,5 mm. De hoekapertuur voor elk paar evenwijdige platen is gegeven door [KLU74] :

$$\kappa = \tan^{-1}\left(\frac{s}{l}\right) \qquad 2.7$$

κ bedraagt 2,29° voor de Soller-slits gebruikt in de asymmetrische scherende-invalshoekdiffraktometer. De Soller-slits verdelen de invallende bundel in een aantal haast evenwijdige primaire bundels. Hierdoor wordt de openingshoek van de invallende bundel beperkt in de axiale richting. De axiale uitgebreidheid van de diffraktiekegels uit figuur 2.6 wordt dan ook beperkt en slechts een sektie van deze kegels is aanwezig.

Het gevolg van de axiale divergentie op de vorm van de diffraktiepiek is een asymmetrie ten opzichte van het maximum van de diffraktiepiek, waarbij de diffraktiepiek breder is voor kleinere 2Θ-waarden [ALE48].

In figuur 2.6 ziet men dat er achter de divergentieslit nog een scherm geplaatst wordt. Dit scherm beperkt de belichte lengte in de axiale richting. Het niet beperken van de belichte lengte in de axiale richting kan aanleiding geven tot een extra storende achtergrond, indien de belichte lengte groter is dan de axiale lengte van het specimenoppervlak. De afstand tussen scherm en het centrum van de specimenhouder bedraagt 0,0915m.

2.2.3 Specimen- en specimenhoudergeometrie

De specimens zijn vlak en worden zodanig gemonteerd dat het specimenoppervlak loodrecht staat op het ekwatoriale vlak en dat het middelpunt van de diffraktometercirkel samenvalt met het centrum van het specimenoppervlak (C in figuur 2.6).

Door het aandrijven van de specimenhouder met een stappenmotor kan het specimen een rotatiebeweging beschrijven omheen een as in het ekwatoriale vlak loodrecht op het specimenoppervlak. De resulterende ω-beweging heeft een minimale stapgrootte van 0,9°. De resolutie van deze beweging wordt bepaald door de hoekapertuur van de Soller-slits: 2,29° zoals besproken werd in paragraaf 2.2.2.

De fout op Θ_1 is funktie van de nauwkeurigheid waarmee een specimen gepositioneerd wordt in de specimenhouder. De nulinstelling van Θ_1 wordt bepaald via het optimalizeren van een interferentiemeting van de totaal extern gereflekteerde X-stralen aan een glazenplaatje bedekt met een 25nm dikke nikkellaag [PHI89]. Plaatst men dit glazenplaatje een representatief aantal keer in de specimenhouder, en herneemt men de bepaling van de nulinstelling, dan is de verbeterde dispersie een maat voor de fout op Θ_1. Voor de asymmetrische scherende-invalshoekgeometrie werd de verbeterde dispersie berekend van 10 nulinstellingsbepalingen. Ze bedraagt 0,03°. Stelt men een waarschijnlijkheid van 95% voorop dan bekomt men uit de Student-t-verdeling een fout op de Θ_1-instelling van 0,05°.

2.2.4 De gediffrakteerde bundeloptiek

• De collimator

Zoals gesteld werd in paragraaf 2.1.2, is het aangewezen een collimator te plaatsen om de gediffrakteerde bundel te detekteren. De afstand tussen het specimencentrum en de voorzijde

van de collimator bedraagt 110 mm, dit is de lengte van het lijnstuk CD in figuur 2.6. De afstand tussen de 0,1 mm dikke platen is 0,47 mm, met een lengte, axiale breedte en stapelhoogte van respektievelijk 93 mm, 40 mm, 20 mm. De hoekapertuur κ bedraagt 0,29° (zie formule 2.7). Deze hoekapertuur vormt een dominante bijdrage tot de experimentele verbreding van de diffraktiepieken.

Door de eindige dikte van de collimatorplaten wordt een deel van de gediffrakteerde bundel geabsorbeerd aan de voorzijde van de collimator. Hierdoor treden fluktuaties op in de intensiteitwaarde bij het meten van een diffraktiepiek (2Θ-opname). Indien de belichte lengte aan de voorzijde van de collimator groter is dan één plaatstapeling kunnen deze intensiteitsfluktuaties 9% bedragen.

Totale externe reflektie wordt aan de collimatorplaten vermeden door ze te bedekken met een ruwe deklaag zodat ondanks het scherend invallen van de X-stralenbundel op de collimatorplaten, op een mikroskopische schaal de hoek tussen de X-stralenbundel en de korrels van de deklaag groter is dan Θ_i^c.

- **De monochromator en de X-stralendetektor**

Achter de collimator, op een afstand van 225 mm van het specimencentrum, wordt een 'highly oriented pyrolitic graphite'-kristal (HOPG-kristal) geplaatst. Dit kristal heeft een mozaïekspreiding van enkele tienden van een graad [MOO81]. De (002)-roostervlakken, met d_{002} = 0,336 nm, zijn evenwijdig met het kristaloppervlak. Het kristal heeft een lengte van 20 mm en sluit een hoek in van 19,93 ° met de specimenrotatie-as van de diffraktometer (zie figuur 2.6). Het HOPG-kristal gemonteerd in de GXRD heeft een mozaïekspreiding van 0,4 ° [HOU88]. Hiermee korrespondeert een $\Delta\lambda$-waarde van 0,0016 nm waaruit onmiddellijk volgt dat het kristal fungeert als monochromator en men enkel verstrooiing van X-stralen met een golflengte van 0,2291 ± 0,0016 nm kan detekteren. Door de monochromatorwerking wordt de achtergrondstraling, afkomstig van fluorescentie en diffraktie van de remstraling, beperkt. Daar de gediffrakteerde bundel een tweede maal gediffrakteerd wordt aan de (002)-roostervlakken van het HOPG-kristal treedt er een beperkt intensiteitsverlies op [KLU74]. Het HOPG-kristal wordt ook monochromator-kristal genoemd.

Daar het HOPG-kristal een hoek insluit met de specimenrotatie-as van de diffraktometer en de lengte van het HOPG-kristal gelijk is aan de stapelhoogte van de collimator wordt de nuttig te belichte ekwatoriale lengte van het specimen bepaald door de lengte van het HOPG-kristal.

De tweemaal gediffrakteerde X-stralen (één maal aan het specimen en één keer aan het HOPG-kristal) worden met een Xe-gasionizatiedetektor (proportioneel detektor) PW1711/10 gedetekteerd waarvan de opening van de detektor een hoek van 39,86° met de 2Θ-as van de diffraktometer maakt (zie figuur 2.6).

2.2.5 Besluit

Voor de keuze van de X-stralenoptiek wordt gebruik gemaakt van het kwasi-evenwijdige karakter van de gediffrakteerde bundel indien het substraat onder scherende invalshoek wordt bestraald. De voornaamste X-stralenoptische-komponent is dan ook de collimator. Het HOPG-kristal fungeert als monochromator en reduceert de intensiteit van het achtergrondsignaal in een diffraktogram.

Met de asymmetrische scherende-invalshoekgeometrie wordt het mogelijk fazekarakterizaties uit te voeren bij een invalshoek die benaderend gelijk is aan Θ_1^C. Verder zijn met deze diffraktometeropbouw preferentiële-oriëntatiemetingen mogelijk door enerzijds het inbouwen van de ω-beweging van het specimen en anderzijds de onafhankelijke beweging van Θ_1 en 2Θ. Als preferentiële-oriëntatiegoniometer sluit de opstelling nauw aan bij de Field-Merchant-reflektiegeometrie. Een makroskopische-restrekanalyse wordt eveneens mogelijk door de onafhankelijke beweging van Θ_1 en 2Θ indien de roostervlakafstand met de nodige nauwkeurigheid kan worden bepaald. De nauwkeurigheid waarmee de positie van een diffraktiepiek bepaald kan worden wordt in hoofdstuk 3 besproken.

De resolutie van de ω-beweging is gelijk aan 2,29°. De fout op de Θ_1-instelling bedraagt 0,05°.

2.3 Korrektiefaktoren

2.3.1 Inleiding

Een diffraktiepiek wordt in een diskreet aantal 2Θ-stappen gemeten waarbij Θ_1 en ω konstant zijn. De diffraktiepiek moet worden gekorrigeerd indien men een nauwkeurige bepaling van het maximum van de diffratiepiek wil uitvoeren. Een korrektie is eveneens noodzakelijk als men informatie wil bekomen over de preferentiële oriëntatie van het specimen.

2.3.2 De Lorentzfaktor L(2Θ)

De intensiteit van de gediffrakteerde bundel wordt beïnvloed door een aantal faktoren die te schrijven zijn als [CUL78]:

1. De maximale intensiteit en de breedte van de diffraktiepiek zijn respektievelijk evenredig met $(\sin\Theta)^{-1}$ en $(\cos\Theta)^{-1}$.
2. De intensiteit van een diffraktiepiek wordt bepaald door het aantal kristallieten met een zodanige oriëntatie dat aan formules 1.3a en 1.4b voldaan is; dit aantal is evenredig met $\cos\Theta$.
3. De verhouding van de axiaal belichte lengte van de collimator (sektie van de diffraktiekegel met de collimator volgens de normaal op figuur 2.6), tot de totale lengte van de diffraktiekegel is evenredig met $(\sin 2\Theta)^{-1}$.

Kombineert men deze drie termen dan bekomt men op een evenredigheidsfaktor na de Lorentzfaktor. Indien elke gemeten intensiteitswaarde in een diffraktiepiek gekorrigeerd wordt kan de term $(\cos\Theta)^{-1}$ verwaarloosd worden. De Lorentzfaktor wordt dan gegeven door [KLU74] :

$$L(2\Theta) = (\sin\Theta)^{-1} \cdot \cos\Theta \cdot (\sin 2\Theta)^{-1} = \frac{1}{\sin^2\Theta} \qquad 2.8$$

2.3.3 De polarisatiefaktor $P(2\Theta,\Theta_{MON})$

De polarisatiekorrektie vindt zijn oorsprong in het ongepolariseerd zijn van de primaire X-stralenbundel. In [AZA55] wordt de polarisatiefaktor afgeleid voor een konfiguratie met een monochromator-kristal in de primaire X-stralenbundel. In de asymmetrische scherende-invalshoekgeometrie is een monochromator-kristal in de gediffrakteerde bundel geplaatst. Daar de posities van specimen en monochromator omgewisseld mogen worden kan de door Azaroff afgeleide formule voor de amplitude van de optische veldvektor van de tweemaal gediffrakteerde bundel (eenmaal aan het specimen en eenmaal aan het monochromator-kristal) overgenomen worden. Daar in de asymmetrische scherende-invalshoekdiffraktometer de normaal op het monochromator-kristal gelegen is in het vlak dat bepaald wordt door de invallende en de gediffrakteerde X-stralenbundels is de intensiteit van de gediffrakteerde bundel gegeven door [AZA55]:

$$I = I_0[\cos^2 2\theta \cos^2 2\theta_{MON} + 1] \qquad 2.9a$$

met $2\Theta_{MON}$ de diffraktiehoek aan de (002)-roostervlakken van het monochromator-kristal en I_0 de intensiteit van de invallende X-stralenbundel.
De verhouding tussen vergelijking 2.9a en de intensiteit van de invallende X-stralenbundel I_0 geeft de polarisatiefaktor geschreven als

$$P(2\Theta,\Theta_{MON}) = \cos^2 2\Theta \cos^2 2\Theta_{MON} + 1 \qquad 2.9b$$

2.3.4 De volumekorrektie $V_j(2\Theta,\Theta_1)$

De intensiteit van de roostervlakreflekties van substraat en deklaag moet worden gekorrigeerd opdat het diffrakterend volume bij metingen voor verschillende 2Θ- en Θ_1-waarden gelijk zou zijn. Hiervoor wordt de volumekorrektiefaktor ingevoerd. Deze faktor beschrijft het volume dat bijdraagt tot de intensiteit van de gediffrakteerde bundel.

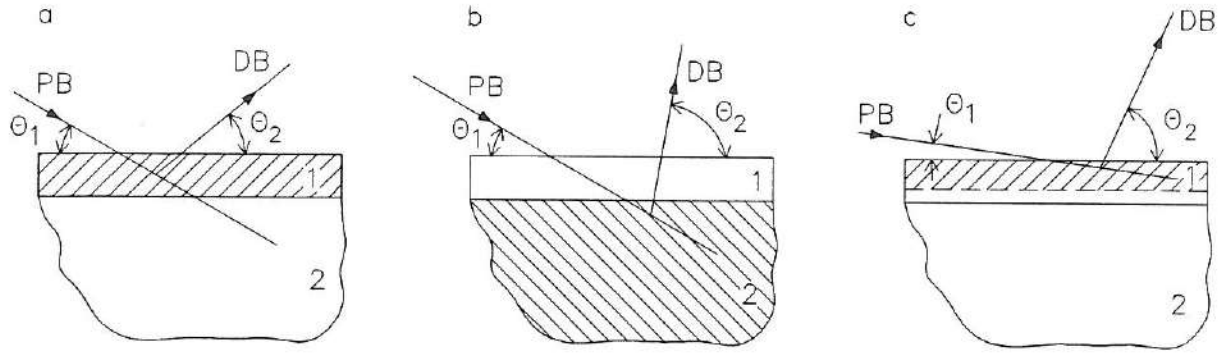


Fig.2.8
Grafische verduidelijking voor het gebruik van de volumekorrektiefaktor. 1 en 2 duiden respektievelijk de deklaag en het substraatmateriaal aan. Drie volumekorrektiefaktoren kunnen onderscheiden worden naargelang de indringdiepte van de X-stralenbundel en de roostervlakreflekties die gekorigeerd moeten worden. Volgende situaties zijn mogelijk:
(a) de roostervlakreflekties van de deklaag worden gekorrigeerd doch de laagdikte van de deklaag is kleiner dan de indringdiepte van de X-stralenbundel $V_l(2\Theta,\Theta_1)$ (b) de roostervlakreflekties van een bedekt substraatmateriaal worden gekorrigeerd $V_b(2\Theta,\Theta_1)$ (c) de roostervlakreflekties van de deklaag worden gekorrigeerd doch de laagdikte van de deklaag is groter dan de indringdiepte van de X-stralenbundel $V(2\Theta,\Theta_1)$.

De belichte lengte in het ekwatoriale vlak is funktie van de invalshoek Θ_1 (zie formule 2.1). De belichte lengte in het axiale vlak wordt enkel bepaald door het scherm dat geplaatst wordt in de primaire bundel en is net zoals de diameter van de diffraktometercirkel R_D in formule 2.1 een konstante. In paragraaf 1.5.4 bleek dat de gediffrakteerde intensiteit beïnvloed wordt door de absorptiefaktor. De volumekorrektie voor de roostervlakreflekties van een deklaag waarvan de laagdikte groter is dan de indringdiepte van de X-stralenbundel (zie figuur 2.8a) wordt dan ook gegeven door het produkt van formule 2.1 met formule 1.12a waarin $F^*(x)$ gelijk is aan formule 1.12b [SEG85] :

$$V_l(2\Theta,\Theta_1)=\frac{K\cdot\tan\zeta\cdot\sin\Theta_2}{\mu_l(\sin\Theta_1+\sin\Theta_2)}\cdot\left\{1-\exp\left\{-\mu_l\cdot t\frac{\sin\Theta_1+\sin\Theta_2}{\sin\Theta_1\cdot\sin\Theta_2}\right\}\right\} \qquad 2.10a$$

met μ_l de massa-absorptiekoëfficient van de deklaag en K een konstante. Voor de roostervlakreflekties van het substraatmateriaal dat bedekt is met een deklaag waarvan de laagdikte kleiner is dan de indringdiepte van de X-stralenbundel (zie figuur 2.8b) wordt de volumekorrektie gegeven door het produkt van formule 2.1 met formule 1.12a [SEG85] :

$$V_b(2\Theta,\Theta_1)=\frac{K\cdot\tan\zeta\cdot\sin\Theta_2}{\mu_l(\sin\Theta_1+\sin\Theta_2)}\exp\left\{-\mu_l\cdot t\frac{\sin\Theta_1+\sin\Theta_2}{\sin\Theta_1\cdot\sin\Theta_2}\right\} \qquad 2.10b$$

Indien de dikte van de deklaag gekend is, kan de volumekorrektiefaktor berekend worden. Is de indringdiepte van de invallende X-stralenbundel kleiner dan de laagdikte van de deklaag (zie figuur 2.8c) dan is de volumekorrektie gegeven door de limiet t naar ∞ van formule 2.10a, dit levert [SEG85] :

$$V(2\Theta,\Theta_1)=\frac{K\cdot\tan\zeta\cdot\sin\Theta_2}{\mu_l(\sin\Theta_1+\sin\Theta_2)} \qquad 2.10c$$

Formule 2.8c is tevens de volumekorrektie voor een bulkspecimen.

2.3.5 De totale of geïntegreerde intensiteit

De totale of geïntegreerde intensiteit [CUL78] wordt gedefinieerd als de oppervlakte van de roostervlakreflektie boven het achtergrondsignaal $I^B_{hkl}(2\Theta,\Theta_1,\omega)$ en wordt gegeven door [SEG85] :

$$I^{tot}_{hkl}(\Theta_1,\omega)=\int(I_{hkl}(2\Theta,\Theta_1,\omega)-I^B_{hkl}(2\Theta,\Theta_1,\omega))d(2\Theta) \qquad 2.11a$$

Daar een roostervlakreflektie gemeten wordt in een diskreet aantal 2Θ-stappen wordt formule 2.11a herschreven als [SEG85] :

$$I^{tot}_{hkl}(\Theta_1,\omega)=\Delta(2\Theta)\textstyle\sum_{i=1}^{n}(I_{hkl}(2\Theta_i,\Theta_1,\omega)-I^B_{hkl}(2\Theta_i,\Theta_1,\omega))=I_0\cdot f\cdot F^2_{hkl}\cdot n_{hkl}\cdot V_a\cdot$$

$$p_{hkl}(\Theta_1,\omega)\cdot\textstyle\sum_{i=1}^{n}L(2\Theta_i)\cdot P(2\Theta_i,\Theta_{MON})\cdot V_j(2\Theta_i,\Theta_1)\cdot W(2\Theta_i,T)\cdot\Delta(2\Theta_i) \qquad 2.11b$$

Met $\Delta(2\Theta_i)$ de 2Θ-stapgrootte bij een opname van een diffraktogram, I_0 de intensiteit van de primaire X-stralenbundel, f de verstrooiingsfaktor van een elektron voor X-stralen met een polarisatierichting normaal op de gediffrakteerde bundel; f is een materiaalkonstante. F_{hkl} is de struktuurfaktor, n_{hkl} is de multipliciteitsfaktor, V_a beschrijft de absorptie van de X-stralen tussen bron en detektor en is een konstante in de asymmetrisch scherende-invalshoekgeometrie. $p_{hkl}(\Theta_1,\omega)$ is de preferentiële-oriëntatiefaktor. Indien het specimen geen preferentiële oriëntatie heeft is $p_{hkl}(\Theta_1,\omega)$ onafhankelijk van Θ_1 en ω. Onder het sommatieteken vindt men de Lorentzfaktor $L(2\Theta_i)$ en de Polarisatiefaktor $P(2\Theta_i,\Theta_{MON})$ terug, respektievelijk besproken in paragrafen 2.3.2 en 2.3.3. Het volume van het specimen dat bijdraagt tot de intensiteit van de roostervlakreflektie wordt beschreven door $V_j(2\Theta_i,\Theta_1)$ (zie paragraaf 2.3.4). $W(2\Theta_i,T)$- is de Debye-Waller faktor. Deze laatste faktor dient enkel in rekening gebracht te worden wanneer de temperatuur van het specimen wijzigt tijdens het meten van de roostervlakreflekties. Dit is in onze experimenten niet het geval.

Bij de verwerking van de opgemeten X-stralendiffraktogrammen is een juist gebruik van de verschillende korrektiefaktoren essentieel. In volgende hoofdstukken zal dan ook vermeld worden welke korrekties worden uitgevoerd op het gemeten diffraktogram.

2.4 Besluit

In dit hoofdstuk werd een nieuwe X-stralendiffraktiemetode ingevoerd: de asymmetrische scherende-invalshoekgeometrie. Naast een bespreking van de geometrie wordt de opbouw van de asymmetrische scherende-invalshoekdiffraktometer GXRD behandeld.
Fazekarakterizaties van deklagen, met een laagdikte tussen 100nm en enkele µm, kunnen met de GXRD met een betere signaal-ruis-verhouding uitgevoerd worden dan met de Bragg-Brentano-geometrie of de Seemann-Bohlin-geometrie. De GXRD-geometrie komt

overeen met de Field-Merchant-reflektiegeometrie zodat met de GXRD preferentiële-oriëntatiemetingen op deklagen mogelijk zouden moeten zijn. Naast een onafhankelijke beweging van specimen en detektor dient het specimen te roteren omheen de normaal op het specimenoppervlak. Deze laatste experimentele vrijheidsgraad was initieel niet voorzien en werd door ons aan de diffraktometer aangebouwd. Kombineert men de noodzakelijke vrijheidsgraden voor het uitvoeren van preferentiële-oriëntatiemetingen met de mogelijkheid tot het uitvoeren van fazekarakterizaties dan volgt hieruit dat met de GXRD in principe makroskopische-restrekmetingen zouden uitgevoerd moeten kunnen worden. In de laatste paragraaf van dit hoofdstuk werden korrektiefaktoren voor de roostervlakreflekties behandeld.

Uit de bespreking in dit hoofdstuk blijkt de GXRD een geschikte X-stralendiffraktiemetode voor het onderzoek van deklagen met een laagdikte tussen 100nm en enkele µm. In volgende hoofdstukken zullen met deze opstelling fazekarakterizaties, preferentiële-oriëntatie- en makroskopische-restrekmetingen uitgevoerd worden op TiN-deklagen afgezet met de verdampingsionenplateertechniek op polykristallijne substraatmaterialen.

3 Fazekarakterizaties van deklagen door middel van asymmetrische scherende- invalshoekdiffraktometrie

Uit de bespreking in hoofdstuk twee volgde dat de asymmetrische scherende-invalshoekdiffraktometer (GXRD) geschikt is voor het uitvoeren van fazekarakterizaties van deklagen met een dikte vanaf 100nm. In dit hoofdstuk worden gevalstudies beschreven, waaruit de mogelijkheden van de GXRD voor fazekarakterizatie zal blijken.

Eerst wordt aandacht besteed aan de bepaling van de roostervlakafstand uit de ligging van het maximum van de roostervlakreflektie die opgemeten is met de GXRD. Op volgende vragen dient een antwoord geformuleerd te worden:

i) Wanneer kan een $K\alpha_1$-$K\alpha_2$-opsplitsing van een roostervlakreflektie verwacht worden ?

ii) Hoe wordt het maximum van een roostervlakreflektie bepaald ?

iii) Kan de roostervlakafstand rechtstreeks uit de 2Θ-waarde berekend worden die hoort bij het maximum van de roostervlakreflektie ?

iv) Wat is de fout op de 2Θ-waarde die hoort bij het maximum van de roostervlakreflektie ?

De gevalstudies worden besproken in twee delen. Het eerste deel omvat de karakterisatie van het austenitisch roestvast substraatmateriaal AISI 304 [QUA91A]. In het tweede deel wordt de grenslaag onderzocht tussen AISI 304 en de respektievelijke deklagen Ti/TiN en TiN [QUA91B]. Een verband kan gelegd worden tussen de samenstelling van de grenslaag en de hechting tussen substraatmateriaal en deklaag [QUA91C]. Voor de samenstelling van het substraatmateriaal zie tabel 1.1.

3.1 Bepaling van het maximum van een roostervlakreflektie

3.1.1 Inleiding

Zoals gesteld in hoofdstuk twee wordt de vorm van een roostervlakreflektie bepaald door enerzijds de fysische toestand van het specimen en anderzijds de GXRD-konfiguratie.

Buiten de lijnbreedte bepaald door de GXRD, kan een diffraktiepiekverbreding toegeschreven worden aan mikroskopische-restspanningen en een eindige kristalgrootte van de kristallieten in het specimen. De invloed van deze laatste fysische toestand op de diffraktiepiekbreedte wordt beschreven door de Scherrer-vergelijking [CUL78]

$$g = \frac{0{,}9\lambda}{B\cos\Theta} \qquad 3.1$$

met g de korrelgrootte, λ de golflengte en B de diffraktiepiekbreedte op halve hoogte (FWHM). Uit formule 3.1 volgt dat de diffraktiepiekbreedte toeneemt met afnemende korrelgrootte.

Laat ons veronderstellen dat de verbreding van de roostervlakreflekties ten gevolge van de fysische toestand van het specimen te beschrijven is met formule 3.1. Een $K\alpha_1$-$K\alpha_2$-opsplitsing van een diffraktiepiek kan slechts waargenomen worden indien de $K\alpha_1$ en $K\alpha_2$ bijdragen tot de diffraktiepiek een breedte op halve hoogte hebben die kleiner is dan δ_R (zie formule 2.6). De minimale korrelgrootte g_{min} voor het waarnemen van een $K\alpha_1$-$K\alpha_2$-diffraktiepiek-opsplitsing wordt bekomen door het substitueren van B door δ_R (zie formule 2.6) in formule 3.1:

$$g_{min} = \frac{0{,}9\lambda}{\left(2Bg\sin\left(\left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right)\sin\Theta\right) - 2\Theta\right)\cos\Theta} \qquad 3.2$$

In formule 3.2 wordt λ benaderd door λ_1 en korrespondeert met Θ een roostervlakafstand die bepaald wordt uit formule 1.3a met $\lambda=\lambda_1$.

In figuur 3.1 vindt men voor Cr Kα-straling, als funktie van 2Θ, op de linkerordinaat δ_R (zie formule 2.6) en op de rechterordinaat g_{min} (zie formule 3.2).

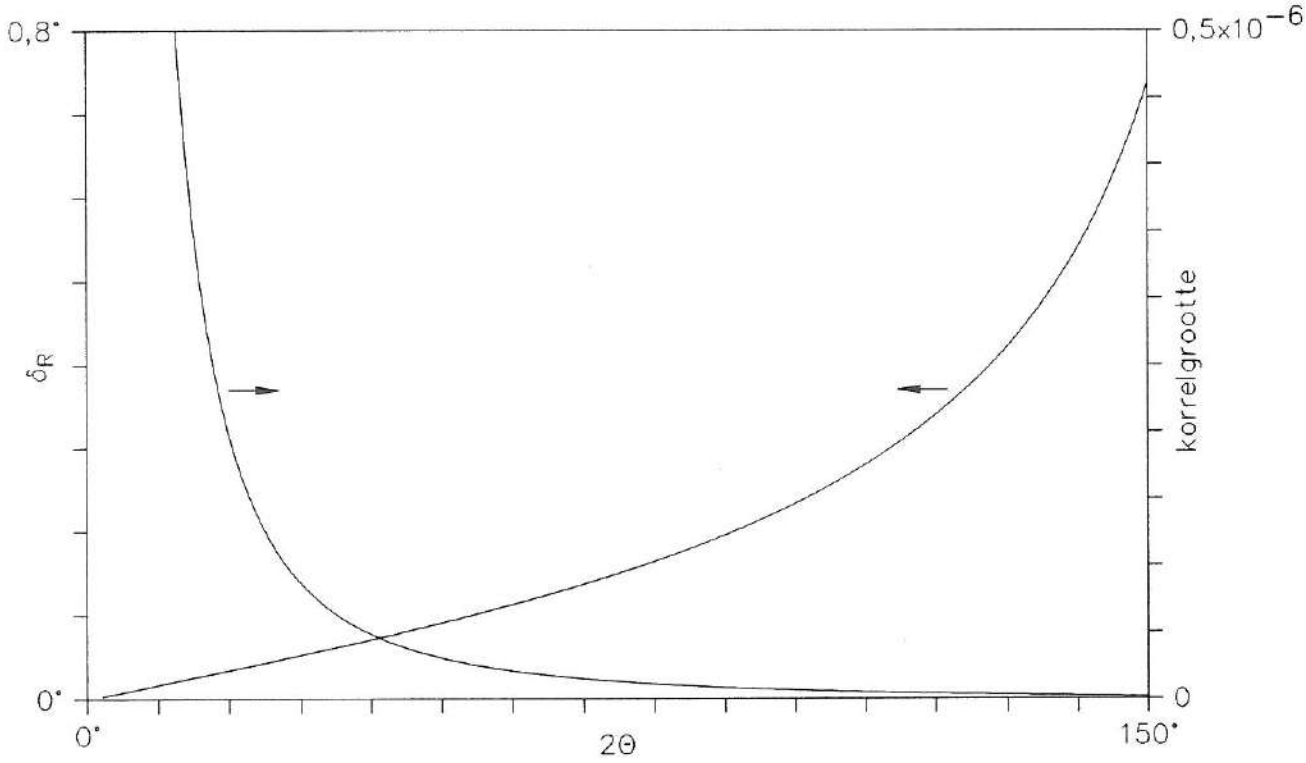


Fig. 3.1 :
Scheiding tussen het Cr $K\alpha_1$-$K\alpha_2$-doublet als funktie van 2Θ (linkerordinaat). Minimale korrelgrootte om een $K\alpha_1$-$K\alpha_2$-opsplitsing van de diffraktiepiek waar te nemen als funktie van 2Θ (rechterordinaat).

De instrumentele lijnverbreding van de GXRD wordt bepaald uit de FWHM van de diffraktiepiek van de (111)-roostervlakreflektie van een Si-éénkristal waarvan de (111)-vlakken evenwijdig liggen met het substraatoppervlak. Deze meting dient uitgevoerd te worden voor $\Theta_1=\Theta$ (d_{111}=0,314nm, 2Θ=42,8°). De op deze wijze bepaalde lijnbreedte bedraagt ongeveer 0,29°. Dit bevestigt de stelling in paragraaf 2.2.4 dat de instrumentele lijnverbreding bepaald wordt door de hoekapertuur van de collimator die 0,29° bedraagt. Indien de vorm van een roostervlakreflektie benaderd wordt door een Gaussische funktie kan

een opsplitsing van een diffraktiepiek slechts voor δ_R-waarden groter dan 0,44° waargenomen worden daar de intensiteit van $K\alpha_2$ de helft van $K\alpha_1$ bedraagt. Immers de bij beide golflengten horende roostervlakreflekties hebben een instrumentele lijnbreedte van 0,29°.

Voor δ_R gelijk aan 0,44° volgt voor 2Θ (zie formule 2.6) en g_{min} (zie formule 3.2) respektievelijk de waarden 132° en 66nm (zie ook figuur 3.1). Dit wil zeggen dat een $K\alpha_1$-$K\alpha_2$ opsplitsing slechts waargenomen kan worden voor 2Θ-waarden groter dan 132° en dit enkel indien de korrels groter zijn dan 66nm.

Indien geen $K\alpha_1$-$K\alpha_2$-opsplitsing van een diffraktiepiek waargenomen wordt en de roostervlakreflekties breed zijn, volstaat het als golflengte van de X-stralenbundel het gewogen gemiddelde van de golflengten van het doublet te nemen [VAL87]. Voor Cr bedraagt dit 0,229100nm. Men spreekt dan van $K\alpha$-straling.

3.1.2 De 2Θ-positie van het maximum van een roostervlakreflektie

Het uitvoeren van fazekarakterizaties vereist een bepaling van de 2Θ-positie van het maximum van de verschillende roostervlakreflekties. De positie van het maximum wordt $2\Theta_{obs}$ genoteerd. Een aanname over de vorm van de diffraktiepieken ligt dan ook voor de hand ten einde met het aanpassen van de vooropgestelde funktie $2\Theta_{obs}$ te bepalen. Verschillende symmetrische funkties worden in de literatuur vooropgesteld waaronder een Cauchy-funktie. Daar een bepaling van het maximum van een diffraktiepiek volstaat kan de Cauchy-funktie benaderd worden door een Gauss-funktie. Deze laatste wordt aangepast aan die intensiteitswaarden van de diffraktiepiek die minimaal de helft bedragen van zijn maximale intensiteit. Meestal beperkt men zich in de literatuur tot het aanpassen van een parabool doorheen die intensiteitswaarden die minimaal 85% bedragen van de maximaal opgemeten intensiteit [NOY87A]. Deze benadering steunt op het afbreken van derde en hogere orde termen in de machtreeksontwikkeling van een Gauss- en een Cauchy-funktie.

In een studie van Valvoda et al.[VAL87] werden vijf analytische funkties aangepast aan de roostervlakreflekties van TiN-deklagen. Wegens de aanzienlijke FWHM van de TiN-roostervlakreflekties wordt het beste resultaat bekomen met een parabolische funktie. Daar de FWHM van de TiN-roostervlakreflekties van de TiN-deklagen, die in dit werk bestudeerd worden, vergelijkbaar zijn met de FWHM van de TiN-deklagen in de studie van Valvoda et al.[VAL87] wordt $2\Theta_{obs}$ bepaald door het aanpassen van een parabool aan de TiN-roostervlakreflekties. De $2\Theta_{obs}$-waarden van de roostervlakreflekties van AISI 304 worden bepaald door het aanpassen van een Gauss-funktie.

3.1.3 2Θ-verschuiving bij scherende invalshoek

Voor X-stralen is het reële deel van de brekingsindex voor de meeste materialen kleiner dan 1 (zie paragraaf 1.5.4). Indien uit formule 1.3a voor een bepaalde roostervlakafstand de bijhorende 2Θ-waarde berekend wordt ($2\Theta_{ber}$) merkt men een verschuiving op ten opzichte van de 2Θ-waarde bepaald uit de korresponderende roostervlakreflektie in het diffraktogram

TiN-poeder is dan ook niet verwonderlijk. De 2Θ-waarde uit paragraaf 3.1.1 bepaalt slechts een grens. Is 2Θ groter dan deze waarde dan dient aandacht besteed aan een eventuele $K\alpha_1$-$K\alpha_2$-opsplitsing van een roostervlakreflektie. Voor de berekening van de roostervlakafstand van de (222)-roostervlakreflektie wordt de bij Kα horende golflengte gebruikt.

In tabel 3.1 worden de gemiddelde $2\Theta_{obs}$-waarden getabelleerd. De verbeterde dispersie bedraagt 0,016°. Indien een waarschijnlijkheid van 95% voorop gesteld wordt, bedraagt de fout op $2\Theta_{obs}$ volgens de Student-t-verdeling 0,03°. In tabel 3.1 vindt men eveneens Δ2Θ (zie formule 3.3) terug bepaald voor δ (zie formule 1.8) gelijk aan $3{,}59\times10^{-5}$. Uit $2\Theta_{obs}$ en Δ2Θ volgt $2\Theta_{ber}$. De roostervlakafstand d_{hkl} en de roosterparameter a worden eveneens getabelleerd in tabel 3.1. De fout op deze waarden wordt bepaald met formule 1.3b.

Tabel 3.1
$2\Theta_{obs}$, Δ2Θ, $2\Theta_{ber}$, d_{hkl} en a voor de (111)-, (200)-, (220)-, (311)- en (222)- roostervlakreflekties van een TiN-poeder.

TiN	$2\Theta_{obs}$	Δ2Θ	$2\Theta_{ber}$	d_{hkl}	a
(111)	55,79 ± 0,03°	0,017°	55,77 ± 0,03°	0,2449 ± 0,0001nm	0,4242 ± 0,0002nm
(200)	65,41 ± 0,03°	0,017°	65,39 ± 0,03°	0,2121 ± 0,0001nm	0,4241 ± 0,0002nm
(220)	99,66 ± 0,03°	0,016°	99,64 ± 0.03°	0,14993 ± 0,00003nm	0,4241 ± 0,0001nm
(311)	127,21 ± 0,03°	0,018°	127,19 ± 0,03°	0,12789 ± 0,00002nm	0,42417 ± 0,00007nm
(222)	138,67 ± 0,03°	0,019°	138,65 ± 0,03°	0,12244 ± 0,00001nm	0,42414 ± 0,00003nm

De in de JCPDS-files getabelleerde waarde voor de roosterparameter van TiN bedraagt 0,424173nm [JCP88][2]. Deze waarde valt binnen de foutenvlaggen op de roosterparameter berekend uit de verschillende roostervlakafstanden in tabel 3.1. Deze waarden tonen dat een relevante fout bepaald werd op $2\Theta_{obs}$. Verder blijkt dat indien geen $K\alpha_1$-$K\alpha_2$-opsplitsing van een roostervlakreflektie waargenomen wordt het gewogen gemiddelde van beide golflengten gebruikt kan worden voor de bepaling van de roostervlakafstand. Daar geen systematische afwijking waargenomen wordt van de getabelleerde waarde is deze meting tevens een kontrole op de nulinstelling van de 2Θ-schaal van de GXRD.

3.2 Oppervlaktekarakterizatie van AISI 304

3.2.1 Specimenvoorbereiding

Specimens uit AISI 304 werden gezaagd uit een ronde staaf, waarna ze mechanisch bewerkt werden. De gewenste oppervlakte-afwerkingsgraad werd bekomen in verschillende stappen: na het slijpen werden de specimens geschuurd en tenslotte gepolijst tot een oppervlakteruwheid van 0,02μm (R_a). De R_a-waarde volgt uit de berekening van het rekenkundig gemiddelde van de afwijkingen van het ruwheidsprofiel ten opzichte van het gemiddelde specimenoppervlak. De hoge oppervlakte-afwerkingsgraad heeft het voordeel

2 nummer 38-1420

dat bij een GXRD-onderzoek schaduw- of afschermingseffekten van het specimenoppervlak voor de invallende en de gediffrakteerde X-stralenbundel aan oppervlakte-ruwheidspieken beperkt worden. Experimenteel werd immers vast gesteld dat de intensiteitsverhouding van de (111)-roostervlakreflektie van het geslepen tot het gepolijst specimen voor invalshoeken van 20° en 1,5° respektievelijk 0,87 en 0,48 bedraagt.

Voordat de specimens behandeld werden in de vacuüminstallatie werden ze nat chemisch gereinigd teneinde olierestanten te verwijderen. De vacuümbehandeling bestaat uit de opwarmings- en ionenetsstap besproken in hoofdstuk 1. De duurtijd van de ionenetsstap is 900s met een gemiddelde stroomdichtheid van $1,6 \pm 0,2 mA.cm^{-2}$, het spanningsverschil V tussen de biasspanning V_b en plasmapotentiaal V_{pl} bedraagt -260V.

3.2.2 GXRD-analyse

In figuur 3.2 wordt het GXRD-diffraktogram getoond van het geslepen specimen met $\Theta_i = 1,00 \pm 0,05°$. Op de onderste abscis vindt men 2Θ terug; op de bovenste abscis staat Ψ (zie formule 1.7), dit is de hoek die de diffrakterende roostervlakken insluiten met het specimenoppervlak. De waargenomen roostervlakreflekties van AISI 304 worden aangeduid met de korresponderende roostervlakreflekties van γ-Fe.

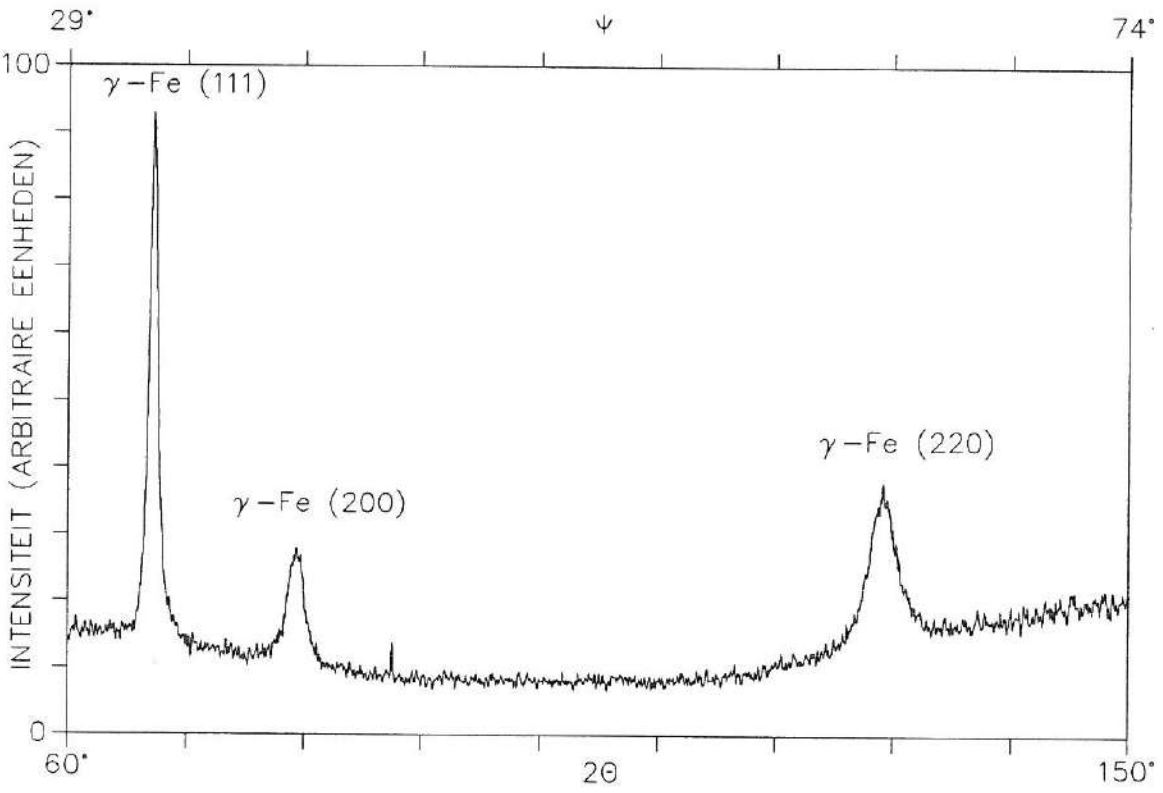


Fig. 3.2 :
GXRD diffraktogram van het geslepen AISI 304-specimen met $\Theta_i = 1,00 \pm 0,05°$.

Uit figuur 3.2 blijkt dat, in het 2Θ-interval van 60° tot 150°, voor drie roostervlakken aan de diffraktievoorwaarde is voldaan. Waargenomen worden de (111)-, (200)- en (220)-roostervlakreflekties van austeniet bij respektievelijke $2\Theta_{obs}$-waarden gelijk aan: 67,13 ± 0,03°, 79,32 ± 0,02° en 129,14 ± 0,02°. Dit zijn te kleine 2Θ-waarden om een $K\alpha_1$-$K\alpha_2$-opsplitsing waar te nemen. De gemiddelde informatiediepte τ_i (zie formule 1.13a met $t \rightarrow \infty$) bedraagt 204nm.

Voordat de roostervlakafstanden berekend kunnen worden moeten de $2\Theta_{obs}$-waarden gekorrigeerd worden (zie formule 3.3 met $\delta=5{,}24\times10^{-5}$ voor AISI 304). In tabel 3.2 vindt men $2\Theta_{obs}$, $\Delta2\Theta$, $2\Theta_{ber}$, d_{hkl} en de roosterparameter terug.

Tabel 3.2 :
$2\Theta_{obs}$, $\Delta2\Theta$, $2\Theta_{ber}$, d_{hkl} en a voor de (111)-, (200)-, (220)- roostervlakreflekties van het geslepen AISI 304-substraatmateriaal ($\Theta_i=1{,}00 \pm 0{,}05°$).

γ-Fe	$2\Theta_{obs}$	$\Delta2\Theta$	$2\Theta_{ber}$	d_{hkl}	a
(111)	67,13 ± 0,03°	0,18 ± 0,01°	66,95 ± 0,03°	0,2077 ± 0,0001nm	0,3596 ± 0,0002nm
(200)	79,32 ± 0,03°	0,18 ± 0,01°	79,14 ± 0,03°	0,17982 ± 0,00006nm	0,3596 ± 0,0002nm
(220)	129,14 ± 0,03°	0,18 ± 0,01°	128,96 ± 0,03°	0,12693 ± 0,00002nm	0,35901 ± 0,00006nm

De in de JCPDS-files getabelleerde waarde voor de roosterparameter van (Fe,C), namelijk 0,36nm [JCP88][3], komt overeen met de gemeten roosterparameter voor AISI 304. Er wordt een afwijking vastgesteld in de roosterparameter berekend uit de roostervlakafstand van de (220)-roostervlakreflektie, ten overstaan van de waarde voor de roosterparameter berekend uit de (111)- en (200)-roostervlakreflekties. De Ψ-hoeken (zie formule 1.7) die de diffrakterende (111)-, (200)- en (220)-roostervlakken insluiten met het substraatoppervlak zijn respektievelijk 32,57 ± 0,06°, 38,66 ± 0,06° en 63,55 ± 0,06°. Daar een vervorming of rek van het kristalrooster funktie is van $\sin^2\Psi$ en $\sin 2\Psi$ [NOY87B] kan de waargenomen afwijking in roosterparameter vermoedelijk toegeschreven worden aan het optreden van rek in de k.v.g.-struktuur. Ten gevolge van deze rek zijn er makroskopische-restspanningen aanwezig in de korrels van AISI 304 welke kunnen toegeschreven worden aan de mechanische bewerking van het oppervlak. Immers Koistinen [KOI59] toonde aan dat een oppervlak van een metaal na een mechanische bewerking vervormd is. De met deze vervormingen korresponderende restspanningszone kan zich enkele 100μm onder het oppervlak uitstrekken.

Figuur 3.3 toont het GXRD-diffraktogram van het gepolijst specimen voor Θ_i gelijk aan 1,00 ± 0,05° (onderste abscis 2Θ, bovenste abscis Ψ, formule 1.7).

---

3 nummer 31-619

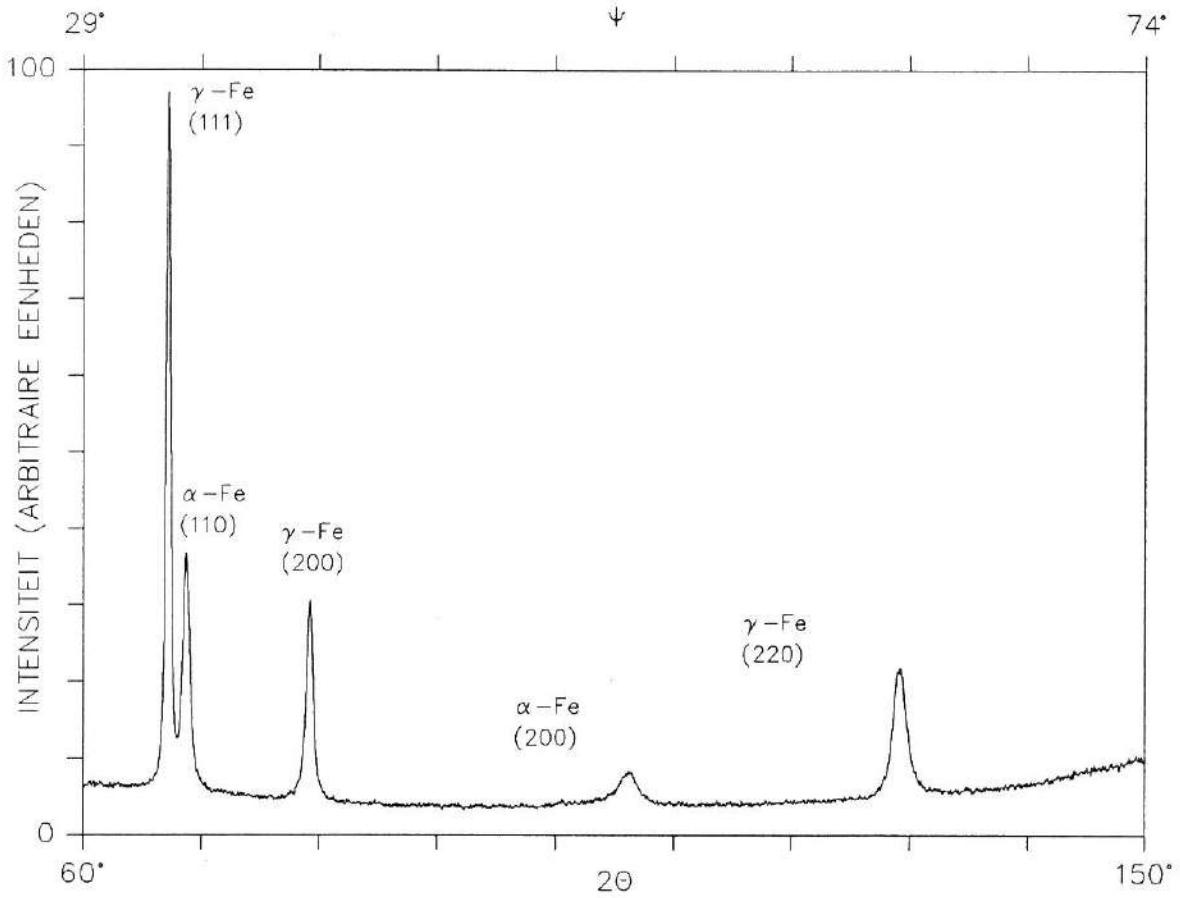


Fig. 3.3
GXRD-diffraktogram van het gepolijst AISI 304-specimen met Θ_I=1,00 ± 0,05°.

Naast de (111)-, (200)- en (220)-roostervlakreflekties van AISI 304, aangeduid in figuur 3.3 als γ-Fe, voldoet een bijkomende faze aan de diffraktievoorwaarde. Tijdens het polijsten wordt het specimen extern belast en vervormt het plastisch. Plastische vervorming van metalen gebeurt door afschuiving langs kristallografische vlakken in kristallografische richtingen. Indien deze afschuiving gepaard gaat met de vorming van een andere faze dan spreekt men van een martensitische-transformatie. Kenmerkend voor deze fazetransformatie is het gekoördineerde overgaan van ganse vlakken in een nieuwe faze zonder het optreden van diffusie [HAA78] en [DER76]. De in figuur 3.3 waargenomen bijkomende faze kan dan ook toegeschreven worden aan de martensitische-transformatie van AISI 304 die martensiet oplevert: een tetragonaal ruimte gecenterde struktuur aangeduid met α'-Fe. De verhouding van de roosterparameters a en c van α'-Fe is funktie van de koolstofkoncentratie en wordt bij lage koncentraties (<0,1%) benaderend gelijk aan 1 [HUM68]. Door de lage koolstofkoncentratie in AISI 304 (zie tabel 1.1) worden de (110)- en (200)-roostervlakreflekties van de martensitische-transformatie van AISI 304 dan ook aangeduid met α-Fe [HUM68].

De martensitische-fazetransformatie van het specimenoppervlak van AISI 304 tengevolge van een mechanische bewerking werd door verschillende auteurs waargenomen. Met 'grazing incidence' X-stralendiffraktie, een techniek die vergelijkbaar is met de asymmetrische scherende-invalshoek-X-stralendiffraktie maar waarbij de invalshoek van de X-stralenbundel op het specimenoppervlak kleiner is dan Θ_I^C, wordt deze fazetransformatie gerapporteerd

door Arnaud et al. [ARN86]. Singer et al. [SIN88] toonden ze aan met elektronendiffraktie. Wagner et al. [WAG89] vonden ze terug met konvertie-elektron-Mössbauerspektroskopie op een staalsoort met dezelfde kristallografische struktuur als AISI 304 maar met een andere samenstelling.

Indien verondersteld wordt dat in de toplaag van het specimen een homogene austeniet-martensiet-fazetransformatie plaatsvindt kan de dikte van de martensiettoplaag berekend worden met formule B.3 (zie appendix B). Opdat formule B.3 bruikbaar is dient het substraatmateriaal preferentiëel-oriëntatievrij te zijn. In hoofdstuk 4 (zie paragraaf 4.4) wordt aangetoond dat aan deze basisveronderstelling is voldaan. De verhouding van I^1_{hkl} op I^2_{hkl}, voor Θ_{11}=1,00 ± 0,05° en Θ_{12}=2.5 ± 0,05°, wordt bepaald uit de (110)-roostervlakreflekties van AISI 304 en bedraagt 0,776 ± 0,060. Indien de massa-absorptiekoëfficiënt van de martensietlaag μ_l gekend is volgt uit formule B.3 de laagdikte. μ_l volgt uit de getabelleerde waarden voor μ_l/ρ_l en ρ_l respektievelijk gelijk aan 1,1m^2.kg^{-1} en 7,8x10^{3}kg.m^{-3}. Hieruit berekent men een martensiet-toplaagdikte van 80 ± 15nm. Transmissie-elektronen-microscopisch (TEM) onderzoek toont een martensiettoplaag met een laagdikte variërend tussen 50 en 60nm. Naar de bulk van het substraat toe wordt deze toplaag gevolgd door een laag met een dikte van 100nm bestaande uit zowel austeniet- als martensietkorrels [DHA91A]. Door de aanwezigheid van deze laatste laag wordt geen duidelijke grens waargenomen tussen austeniet en martensiet en is niet voldaan aan één van de basisveronderstellingen voor de bepaling van de laagdikte met de GXRD-metode. Daar voor de laagdikte bepaling met de GXRD-metode verondersteld wordt dat men te maken heeft met een martensiet-toplaag is het niet verwonderlijk dat met deze metode een dikkere martensiet-toplaag gevonden wordt dan met het TEM-onderzoek.

Voor de austeniet- en martensietfazes bedraagt δ (zie formule 1.8) in het reële deel van de brekingsindex 5,24x10^{-5}. $2\Theta_{obs}$, $\Delta 2\Theta$, $2\Theta_{ber}$, d_{hkl} en a worden getabelleerd in tabel 3.3.

Tabel 3.3
$2\Theta_{obs}$, $\Delta 2\Theta$, $2\Theta_{ber}$, d_{hkl} en a voor de waargenomen roostervlakreflekties van een gepolijst AISI 304-specimen (Θ_i=1,00 ± 0,05°).

γ-Fe	$2\Theta_{obs}$	$\Delta 2\Theta$	$2\Theta_{ber}$	d_{hkl}	a
(111)	67,15 ± 0,03°	0,18 ± 0,01°	66,97 ± 0,03°	0,2076 ± 0,0001nm	0,3596 ± 0,0002nm
(200)	79,22 ± 0,03°	0,18 ± 0,01°	79,04 ± 0,03°	0,1800 ± 0,0001nm	0,36000 ± 0,0002nm
(220)	129,16 ± 0,03°	0,18 ± 0,01°	128,98 ± 0,03°	0,12692 ± 0,00002nm	0,35898 ± 0,00006nm
α-Fe					
(110)	68,72 ± 0,03°	0,18 ± 0,01°	68,54 ± 0,03°	0,2034 ± 0,0001nm	0,2877 ± 0,0002nm
(200)	106,18 ± 0,03°	0,18 ± 0,01°	106,00 ± 0,03°	0,14343 ± 0,00003nm	0,28686 ± 0,00006nm

Men stelt een goede overeenkomst vast tussen de getabelleerde d_{hkl} waarden voor γ-Fe in tabellen 3.2 en 3.3. Daar de diffrakterende (110)- en (200)-roostervlakken van α-Fe hoeken Ψ insluiten met het substraatoppervlak van respektievelijk 33,36 ± 0,06° en 52,08 ± 0,06°, duidt het waargenomen verschil tussen de roosterparameters bepaald uit d_{110} en d_{200} op een

vervorming van het kristalrooster. Deze laatste vaststelling kan een aanwijzing zijn dat naast makroskopische-restspanningen in AISI 304 ook makroskopische-restspanningen aanwezig zijn in de martensiet-oppervlaktelaag.

In figuur 3.4 wordt het GXRD-diffraktogram getoond van het gepolijst en ionengeëtst AISI 304, met Θ_i=1,00 ± 0,05°. Op de onderste abscis wordt 2Θ aangeduid op de bovenste abscis vindt men Ψ (zie formule 1.7) terug. Het is duidelijk dat door ionenetsen het martensiet gevormd tijdens de polijststap terug verwijderd wordt. In [QUA90A] wordt voor dezelfde duurtijd van de ionenetsstap een GXRD-diffraktogram getoond, opgenomen onder dezelfde voorwaarden als het diffraktogram in figuur 3.4 maar waarbij een zeer zwak gediffrakteerd signaal is waar te nemen van de (110)-α-Fe-roostervlakken. Variaties in de martensiet-laagdikte zijn hiervan de oorzaak. Immers om dezelfde oppervlakte-afwerkingsgraad te bekomen kan de duurtijd van de polijststap verschillen van polijstreeks tot polijstreeks. Men kan dan ook stellen dat de martensiet-toplaag op AISI 304 niet altijd verwijderd wordt gedurende de ionenetsstap met de hoger besproken procesparameters.

In figuur 3.5 worden de relevante 2Θ-intervallen van het diffraktogram van figuur 3.4 samen met GXRD resultaten bekomen voor Θ_i=2,50 ± 0,05° voorgesteld. Bij deze invalshoek bedraagt τ_i (zie formule 1.13a met $t \rightarrow \infty$) voor de verschillende roostervlakreflekties van AISI 304 498 ± 2nm.

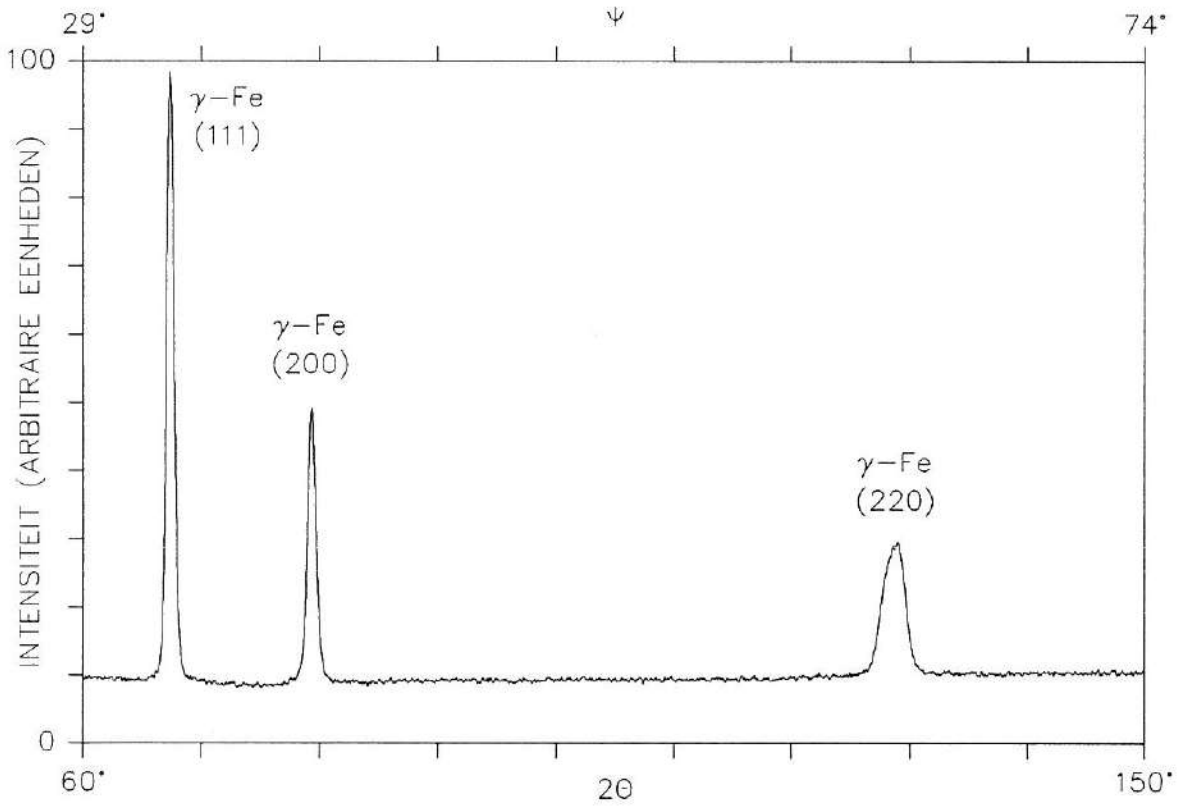


Fig. 3.4
GXRD diffraktogram van het gepolijst en ionengeetst AISI 304-specimen met Θ_i=1,00 ± 0,05°.

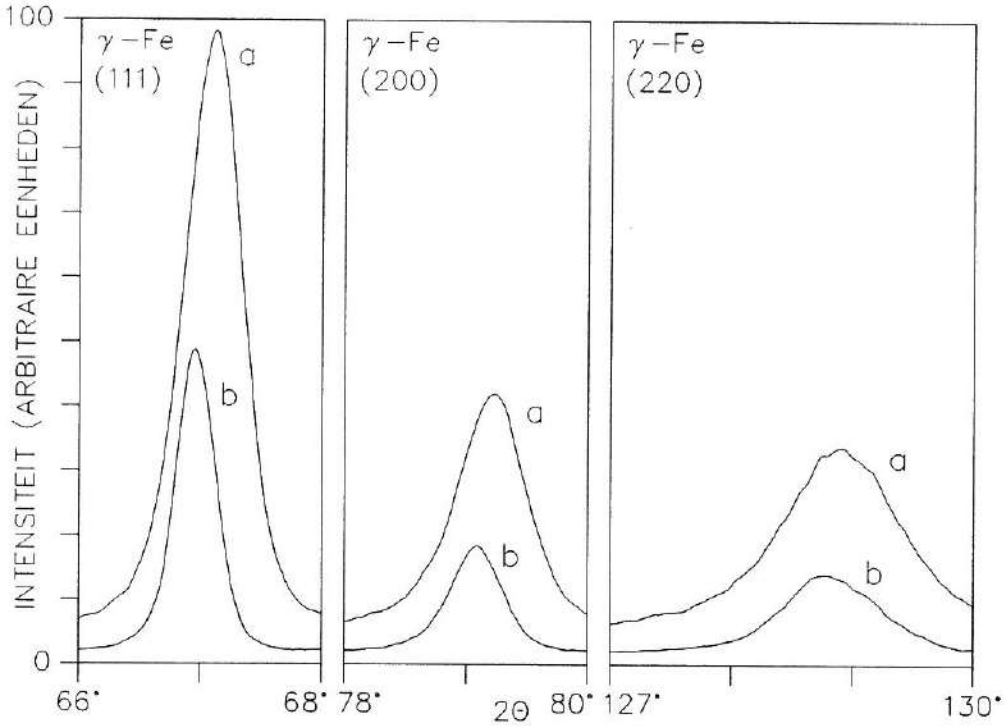


Fig. 3.5
GXRD diffraktogram van het gepolijst en ionengeetst AISI 304-specimen. Θ_i=1,00 ± 0,05° (a), Θ_i=2,50 ± 0,05° (b).

$\Delta 2\Theta$ (zie formule 3.3) voor de $2\Theta_{obs}$-waarden in figuur 3.5 bedraagt 0,18° en 0,08° voor de verschillende roostervlakreflekties opgemeten bij de respektievelijke invalshoeken 1,00 ± 0,05° en 2,50 ± 0,05°. In tabel 3.4 vindt men $2\Theta_{obs}$, $2\Theta_{ber}$, d_{hkl} en de roosterparameter terug van de roostervlakreflekties uit figuur 3.5.

Tabel 3.4
$2\Theta_{obs}$, $2\Theta_{ber}$, d_{hkl} en a voor de waargenomen roostervlakreflekties van een gepolijst en ionengeetst AISI 304-specimen.

Θ_i	γ-Fe	$2\Theta_{obs}$	$2\Theta_{ber}$	d_{hkl}	a
2,50 ± 0,05°	(111)	66,92 ± 0,03°	66,84 ± 0,03°	0,2080 ± 0,0001nm	0,3603 ± 0,0002nm
	(200)	79,04 ± 0,03°	78,96 ± 0,03°	0,1802 ± 0,0001nm	0,3604 ± 0,0002nm
	(220)	128,74 ± 0,03°	128,66 ± 0,03°	0,12709 ± 0,00002nm	0,35947 ± 0,00006nm
1,00 ± 0,05°	(111)	67,07 ± 0,03°	66,89 ± 0,03°	0,2078 ± 0,0001nm	0,3599 ± 0,0002nm
	(200)	79,17 ± 0,03°	78,99 ± 0,03°	0,1801 ± 0,0001nm	0,3602 ± 0,0002nm
	(220)	128,86 ± 0,03°	128,68 ± 0,03°	0,12708 ± 0,00002nm	0,35944 ± 0,00006nm

Uit tabel 3.4 blijkt, voor beide invalshoeken, een goede overeenkomst tussen de $2\Theta_{ber}$- en de bijhorende d_{hkl}-waarden. Het verschil in gemiddelde informatiediepte voor beide invalshoeken is blijkbaar onvoldoende om een ondubbelzinnig 2Θ-verschuiving van het maximum van de diffraktiepiek waar te nemen. Zoals reeds hoger aangehaald werd toonde Koistinen [KOI59] aan dat onder het oppervlak van een metaal na een mechanische bewerking een vervormde zone met restspanningsgradiënt aanwezig is. De vervormde zone kan zich enkele 100µm onder het oppervlak uitstrekken. Het dient dan ook niet te verbazen dat geen

diffraktiepiekverschuiving ten gevolge van de makroskopische-restrek waargenomen wordt daar de gemiddelde informatiediepten voor beide invalshoeken op een 100µm-schaal zéér dicht bij elkaar liggen. Vergelijkt men de roosterparameters uit tabellen 3.2 en 3.3 met deze in tabel 3.4 dan stelt men een toename vast van de roosterparameter op opgewarmd en ionengeëtst AISI 304.

3.3 Grenslaag-karakterizatie van het AISI 304-Ti-TiN- en AISI 304-TiN-systeem

3.3.1 Probleemstelling

De depositieparameters bepalen de kwaliteit en de eigenschappen van de deklaag, doch het bedekken van een objekt is vanuit praktisch oogpunt enkel zinvol indien men een goede hechting tussen het substraat en de deklaag bekomt. Een noodzakelijke vereiste hiertoe is o.a. een grondige reiniging van het substraatmateriaal. Zoals hoger beschreven werd, bestaat deze bij de in dit werk onderzochte specimens, uit twee stappen: 1) een nat-chemische reiniging en 2)de opwarmings- en ionenetsprocedure. In de volgende paragraaf vindt men een literatuurstudie over de hechting tussen metallieke substraten en een TiN-monolaag en een Ti-TiN-multilaag. Algemeen wordt de noodzaak van het aanbrengen van een Ti-laag tussen het substraatmateriaal en de TiN-deklaag om een goede hechting te bekomen onderschreven. Toch ontbreken de experimentele bewijzen om de geformuleerde hypotesen ontegensprekelijk te bewijzen. Het blijven dan ook slechts gissingen.

In volgende paragrafen is het de bedoeling, vertrekkende van de experimentele resultaten, een nieuwe hypotese te formuleren om de hechtingsresultaten te verklaren.

3.3.2 Literatuurstudie

Een goede hechting van TiN-deklagen aan gereedschapsstaalsoorten is vanuit praktisch oogpunt zeer belangrijk. Daarom zijn in de literatuur de meeste hechtingsstudies uitgevoerd op commerciële staalsoorten, bv. klassiek en poedermetallurgisch sneldraaistaal respektievelijk aangeduid door de AISI-kodeletters M en ASP gevolgd door een kodenummer. Dit staal bestaat uit een martensitische Fe-matrix met daarin verschillende soorten karbieden. Typisch voor deze substraatmaterialen is de vorming van een ijzeroxydelaag op het oppervlak.

Helmersson et al. [HEL85] bestudeerden de hechting tussen TiN, afgezet via magnetron katodeverstuiving, en verschillende M- en ASP-staaltypes. De hechting van de TiN-deklaag aan het substraat verbetert enerzijds als het substraat ionengeëtst wordt en anderzijds als een 0,1µm dikke Ti tussenlaag aangebracht wordt tussen de TiN-deklaag en het substraat. Een verklaring wordt gezocht in het gedeeltelijk verwijderen van de ijzeroxydelaag tijdens de ionenetsstap en de oplosbaarheid van zuurstof in de Ti-tussenlaag. Wordt geen Ti-tussenlaag afgezet tussen substraat en TiN-deklaag dan wordt een betere hechting waargenomen indien meer MC-karbieden in het substraat aanwezig zijn . Dit wordt in verband gebracht met de epitaxiale groei van TiN op deze karbieden (zie paragraaf 4.3.2). Het bestaan van een

verband tussen de dikte van de Ti-tussenlaag en de hechting van de TiN-deklaag aan metallieke substraten wordt door Valli et al. [VAL85] gesuggereerd. Een optimale dikte van de Ti-tussenlaag korrespondeert met de hoogste kritische belasting. Het bestaan van dit optimum werd door Rickerby et al. [RIC87A] aangetoond. Van Stappen et al. [STA89] bestudeerden als funktie van de Ti-tussenlaagdikte de hechting van TiN aan ASP 23 en AISI 304. De deklagen werden met identieke procesparameters en in dezelfde depositie-installatie aangebracht als de deklagen die in dit werk bestudeerd worden. De bevindingen van Rickerby et al. [RIC87] worden bevestigd. De noodzaak om een Ti-tussenlaag aan te brengen op AISI 304 volgt uit het afschilferen van de TiN-deklaag bij zeer lage kritische belasting [STA89].

Met de verdampings ionenplateermetode werden op M 50 door Cheng et al. [CHE89] Ti-TiN- en TiN-lagen aangebracht. Deze auteurs stelden, naast het afschilferen, het opkrullen van de deklaag vast indien geen Ti-tussenlaag aangebracht wordt. Dit suggereert de aanwezigheid van hoge interne restspanningen in de grenslaag tussen de TiN-deklaag en het substraat. Volgens Cheng et.al. geeft de Ti-tussenlaag dan ook aanleiding tot een spanningsreduktie.

Vergelijkt men de hechting van een TiN-deklaag afgezet met de verdampingsionenplateertechniek, met de hechting van een TiN-deklaag afgezet met magnetron katodeverstuiving, dan blijkt dat met deze laatste techniek een hechtende TiN-deklaag aangebracht kan worden zonder dat het afzetten van een Ti-tussenlaag essentieel is. Op basis van de literatuur kan men dan ook besluiten dat indien de depositie gebeurt met een techniek waarbij Ti vanuit een smelt verdampt het aanbrengen van een Ti-tussenlaag noodzakelijk blijkt te zijn om een hechtende TiN-deklaag op een metalliek substraat te bekomen.

3.3.3 Specimenbereiding

Als substraat wordt AISI 304 geselekteerd. Wordt hierop een TiN-deklaag aangebracht zonder een Ti-tussenlaag dan blijkt uit de literatuurstudie (zie paragraaf 3.3.2) dat hechtingsproblemen optreden. Zoals hoger beschreven werd neemt men dezelfde TiN-hechtingsproblemen waar indien TiN-deklagen rechtstreeks afgezet worden op metallieke substraten (de AISI ASP- en M- reeksen). AISI 304 biedt echter het voordeel dat deze staalsoort een matrix heeft die uit één faze bestaat. De invloed die de karbieden in de warmwerkstalen hebben op de hechting van de TiN-deklaag (zie paragraaf 3.3.2) wordt hierdoor vermeden.

In tegenstelling tot de AISI ASP- en M- reeksen, waarbij op het oppervlak een dikke ijzeroxyde-laag aanwezig is, vindt men op het oppervlak van AISI 304 een chroomoxyde-laag terug met een dikte van enkele nanometer.

Het substraatmateriaal ondergaat de voorbereidingsstappen beschreven in paragraaf 3.2.1. Zoals getoond werd in paragraaf 3.2.2 wordt de martensiet-toplaag, aanwezig op een gepolijst AISI 304-oppervlak, verwijderd tijdens de ionenetsstap. Op basis van dit resultaat kunnen we veronderstellen dat de veel dunnere chroomoxyde-laag tijdens de ionenetsstap verwijderd

wordt, desoxydatie van het substraatoppervlak door het titaan van de deklaag wordt dan ook niet verwacht en de invloed die dit proces heeft op de hechting van de TiN-deklaag (zie paragraaf 3.3.2) kan buiten beschouwing worden gelaten.

Het afzetten van de deklaag (zie paragraaf 1.1.2) gebeurt in een eerste type experiment (type I) volgens de standaardmetode: Ti wordt gedurende 2 minuten verdampt in een argonplasma bij een partieeldruk van $2{,}0\text{x}10^{-1}$Pa. Tijdens deze processtap bedraagt de biasspanning V_b -250V en het spanningsverschil $V=V_b-V_{pl}$=-260V. Na deze processtap worden de argonpartieeldruk en V_b respektievelijk verlaagd tot $1{,}2\text{x}10^{-1}$Pa en -150V, waarna stikstof toegevoegd wordt tot een totaaldruk van $2{,}0\text{x}10^{-1}$Pa is bereikt. Om de invloed aan te tonen die de depositiekondities op de hechting en de grenslaag-samenstelling hebben worden twee nieuwe types experimenten (type II en type III) uitgevoerd voor een TiN-depositie zonder Ti-tussenlaag. Voor beide types zijn de depositieparameters zodanig dat een standaard-TiN-deklaag afgezet wordt: de partieeldrukken van argon en stikstof de biasspanning V_b en $V=V_b-V_{pl}$ bedragen respektievelijk $1{,}2\text{x}10^{-1}$Pa, $0{,}8\text{x}10^{-1}$Pa, -150V en -160V. In type II worden de substraten na de ionenetsstap afgeschermd van het plasma via een shuttersysteem. Nadat een stabiele Ti-verdampingssnelheid en stikstofgastoevoer is bereikt, wordt de shutter verwijderd. De substraten worden op deze wijze blootgesteld aan de optimale titaan- en stikstofflux voor de vorming van TiN. In type III start men de Ti-verdamping en laat men gelijktijdig stikstof aan het proces toe. Tevens reduceert men V_b van -250V tot -150V. V wordt gereduceerd van -260V tot -160V. In tegenstelling met het type II wordt het substraat niet afgeschermd tot dat een stabiele Ti-verdampingssnelheid en stikstofgastoevoer is bereikt. De depositietemperatuur bedraagt in alle experimenten 400 ± 25°C. Type III is de klassieke manier voor het aanbrengen van een TiN-deklaag zonder Ti-tussenlaag.

De dikte van de TiN-deklaag wordt beperkt daar de grenslaag tussen substraat en deklaag dient gekarakterizeerd te worden met GXRD onderzocht. De TiN-depositie wordt beperkt tot 2 minuten voor de specimens die met GXRD gekarakterizeerd worden. Deze depositietijd werd bepaald op basis van vroegere laagdikte kalibratie-experimenten uitgevoerd met X-stralenfluorescentie en raster-elektronen-mikroskopie [STA90]. Uit deze experimenten bleek dat met een depositietijd van 1h een TiN-laagdikte van 5,5 ± 0,5µm korrespondeert. Dit resultaat is onafhankelijk van het metallieke substraatmateriaal. Normaal wordt een krasproef uitgevoerd op een deklaag met een funktionele dikte. Voor de industriële toepassingen in het gebied van sleetbestendige deklagen heeft een funktionele TiN-deklaag een minimale laagdikte van 1,5µm (de depositietijd bedraagt dan ongeveer 20 minuten). Ons zijn geen krasproefresultaten bekend op deklagen met een dikte die 1/10 bedraagt van de funktionele dikte. Het verband tussen de hechting van de 0,15µm en 1,5µm dikke TiN-deklagen afgezet met dezelfde procesparameters op metallieke substraten is dan ook niet gekend. Teneinde een verband te kunnen leggen tussen een funktionele parameter, de hechting, en de GXRD-karakterizatie die enkel uitgevoerd wordt op TiN-deposities die 2 minuten duren worden krasproeven uitgevoerd op deklagen die afgezet zijn met depositietijden van 2 en 20 minuten.

Voor het onderzoek beschreven in dit hoofdstuk volstaat het de dikte van de deklaag benaderend te kennen. Toch blijft het een interessant gegeven. In Appendix B wordt met de X-stralenabsorptiemetode de laagdikte bepaald die korrespondeert met een Ti depositietijd van 2 minuten. De laagdikte van Ti-tussenlaag bedraagt 130±25nm (zie paragraaf B.2.2). Verder wordt in Appendix B de laagdikte bepaald die korrespondeert met TiN-depositietijden van 2 minuten en 20 minuten. Uit paragraaf B.2.3 volgt dat met TiN-depositietijden van 2 minuten en 20 minuten met met V_b=-150V een laagdikte korrespondeert van respektievelijk 170 ± 20nm en 1460 ± 170nm.

3.3.4 Hechting van de deklaag voor de drie types deposities

De hechting van de deklaag aan het substraatmatriaal wordt voor de drie types deposities geëvalueerd met de krastestmetode (zie paragraaf 1.7.1). De intrinsieke testvoorwaarden zijn voor alle specimens gelijk:i) een translatiesnelheid van 10mm.min^{-1} en ii) een krachttoename van 100N.min^{-1}. De dikte van de TiN-laag is voor de drie types van depositie vergelijkbaar, zodat eventuele waargenomen onderlinge verschillen niet afkomstig kunnen zijn van verschillen in laagdikte.

In figuren 3.6, 3.7 en 3.8 vindt men een schematische voorstelling van de defekten waargenomen met optische-reflektie-mikorskopie ORM (vergroting 100×) respektievelijk in de krassporen voor een type I-, type II- en type III-depositie. Daar de TiN-deklaag een goudgele kleur heeft en het substraatmateriaal blank is, kan het falen van de hechting tussen TiN-deklaag en substraat, in het bijzonder het afschilferen van de TiN-deklaag van het substraat, goed met ORM onderzoek worden. In de figuren wordt deze adhesieve faling (afschilferen) aangeduid door middel van arcering. Breuken worden aangegeven door volle lijnen.

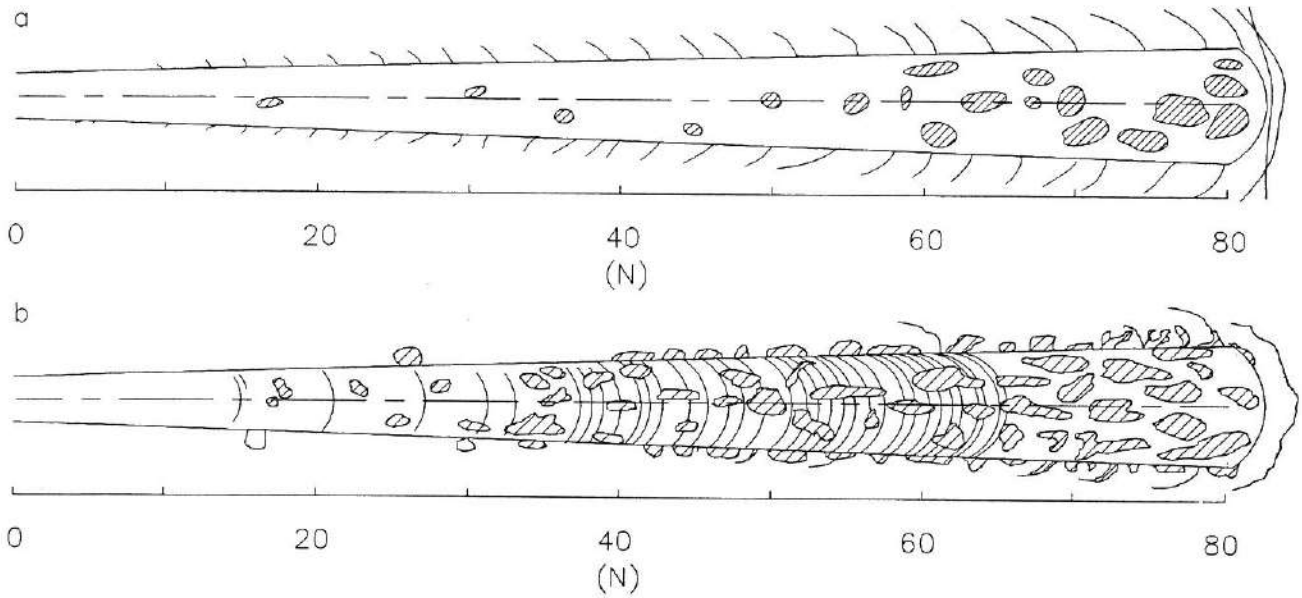


Fig. 3.6
Schematische voorstelling van het krasspoor op een type I-depositie Ti-laagdikte: 130 ± 25nm. TiN-laagdikte: 170 ± 20nm (a) en 1460 ± 170nm (b).

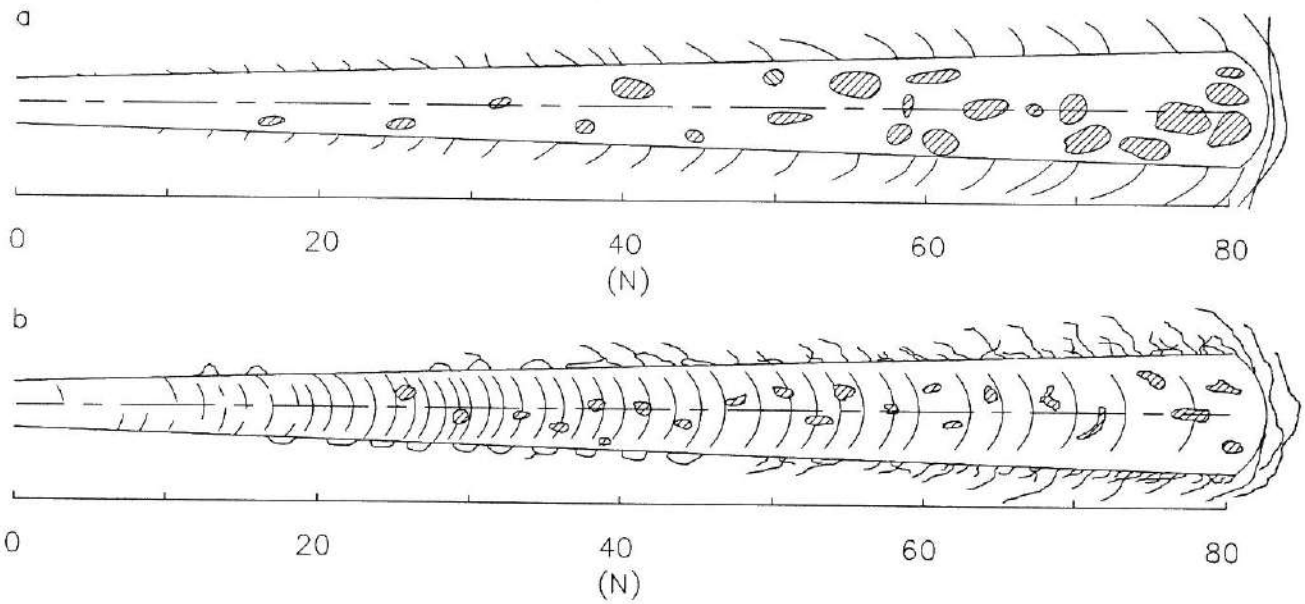


Fig. 3.7
Schematische voorstelling van het krasspoor op een type II-depositie. TiN-laagdikte: 170 ± 20nm (a) en 1460 ± 170nm (b).

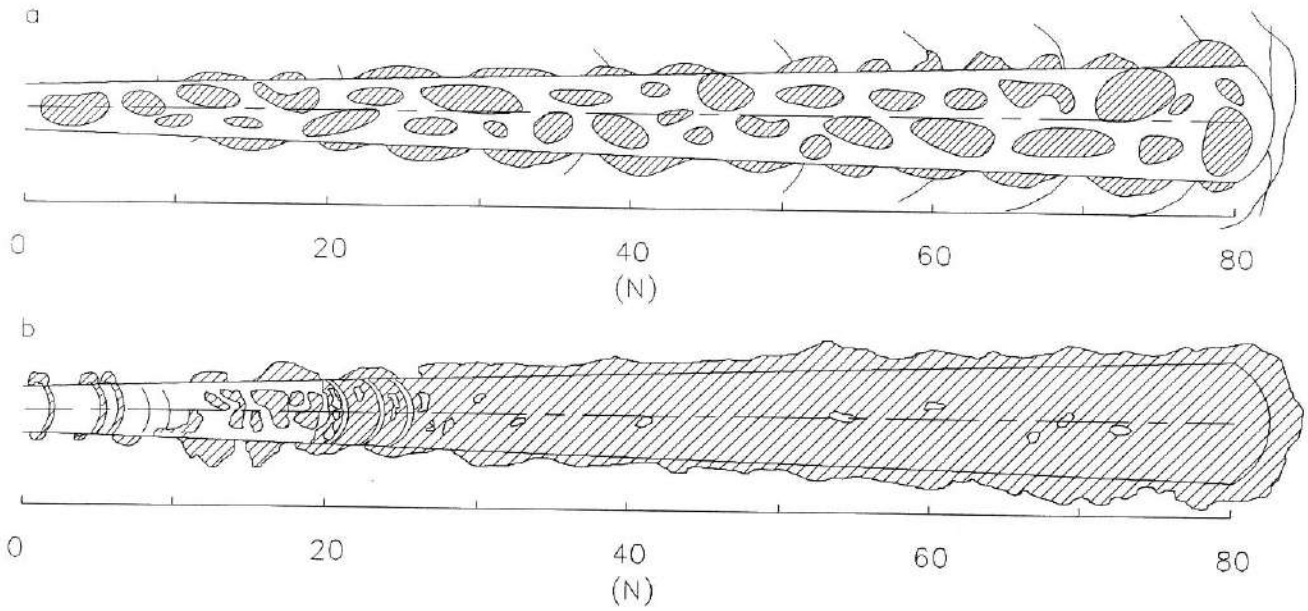


Fig. 3.8
Schematische voorstelling van het krasspoor op een type III-depositie. TiN-laagdikte: 170 ± 20nm (a) en 1460 ± 170nm (b).

Figuur 3.9 toont een SEM-opname van een detail van het krasspoor bij een belasting van 16N op een type I-depositie, de TiN-laagdikte bedraagt 1460 ± 170nm. Het typische breukpatroon van de TiN-deklaag is hierop duidelijk waar te nemen: semi-circulaire breuken van de TiN-deklaag met kromming in de richting van de bewegende diamanttip (waarneembaar met ORM), en kleinere breuken met een kromming in de tegengestelde richting (niet waarneembaar met ORM). Dit breukpatroon wordt tevens waargenomen op de TiN-deklagen van een type II-depositie, dit patroon is typisch voor het kohesief falen van de deklaag. De semi-circulaire breuken werden ook aangeduid in de schematische voorstellingen van de krassporen, ze worden enkel met ORM waargenomen voor een type I-depositie (zie figuur 3.6b) en een type II-depositie (zie figuur 3.7b) als de TiN-deklaag een dikte heeft van 1460±170nm.

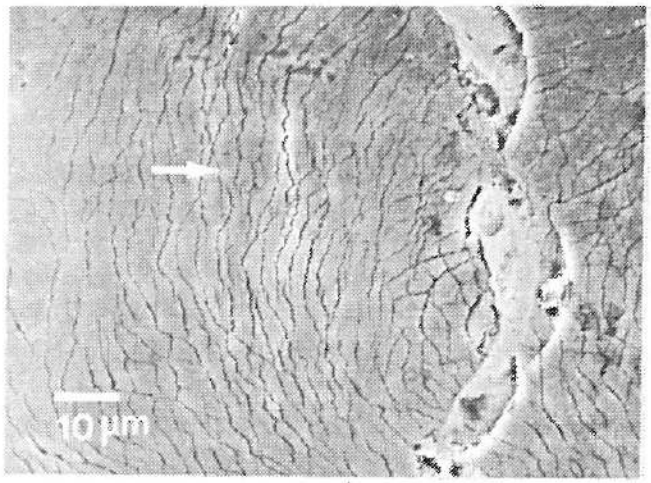


Fig. 3.9
SEM-opname van het krasspoor van een type I-depositie (belasting 16N). TiN-laagdikte: 1460 ± 170nm.

Volgens Burnett en Rickerby [BUR87] zijn de semi-circulaire breuken met kromming in de bewegingsrichting van de diamanttip toe te schrijven aan het buigen van de TiN-deklaag voor de diamanttip uit. Anderzijds zijn de breuken met een kromming in de andere richting toe te schrijven aan trekspanningen achter de diamanttip. Dit laatste type defekt neemt men voor deze specimens met SEM reeds waar bij een belasting van enkele Newton.

Vergelijkt men figuren 3.6b en 3.7b onderling dan stelt men een betere adhesie vast van de TiN-deklaag op AISI 304 indien de TiN-deklaag afgezet wordt volgens een type II-depositie. In vergelijking met een type I-depositie worden semi-circulaire breuken met een kromming in de bewegingsrichting van de diamanttip bij een lagere belasting waargenomen dan in een type II-depositie. Het kohesief falen van de deklaag in een type II-depositie treedt dan ook bij een lagere belasting op dan voor een deklaag in een type I-depositie.

De schematische voorstelling in figuur 3.8a en b toont het adhesief falen van de TiN-deklaag bij een belasting van 2,5N en het losschilferen van de deklaag in de kras en omheen de rand van de kras.

Vergelijkt men in figuren 3.6, 3.7 en 3.8 de krassporen op een TiN-deklaag met een laagdikte van 170 ± 20nm (a) en 1460 ± 170nm (b) dan bemerkt men geen verschil in falingstype. De dunnere deklagen uit figuren 3.6a en 3.7a vertonen echter niet de hechtingsverschillen die waargenomen worden bij de 1460 ± 170nm dikke TiN-deklagen.

De hoger beschreven hechtingsresultaten op een type I- en type III-depositie zijn in overeenstemming met de resultaten beschreven in de literatuurstudie (zie paragraaf 3.3.2). Indien men enkel over deze twee resultaten beschikt ligt het voor de hand te besluiten dat het aanbrengen van een Ti-tussenlaag essentieel is om een goed hechtende TiN-deklaag te bekomen, dit is het besluit dat tot nu toe in de literatuur werd geformuleerd (zie paragraaf 3.3.2). Dit besluit dient echter genuanceerd te worden gezien de hechtingsresultaten die bekomen worden op een type II-depositie. De vergelijking tussen de hechtingsresultaten van de TiN-deklaag in een type I- en type II-depositie toonde immers een betere adhesie bij het

laatste depositietype. In volgende paragrafen zal getracht worden een korrelatie te leggen tussen de hechtingsresultaten en de samenstelling van de grenslaag in de verschillende depositietypes. Dit zal ons toelaten een hypotese te formuleren waarom de hechting van de TiN-deklaag in een type III-depositie in vergelijking tot een type II-depositie haast onmiddellijk adhesief faalt.

3.3.5 Fazekarakterizatie van de drie types depositie

• Fazekarakterizatie van een type I- en type II-depositie

Figuur 3.10 toont het GXRD-diffraktogram van een type I-depositie op AISI 304 met Θ_i=1,50 ± 0,05°; op de onderste abscis vindt men 2Θ, op de bovenste abscis vindt men Ψ (zie formule 1.7). De roostervlakreflekties van AISI 304 worden aangeduid door γ-Fe.

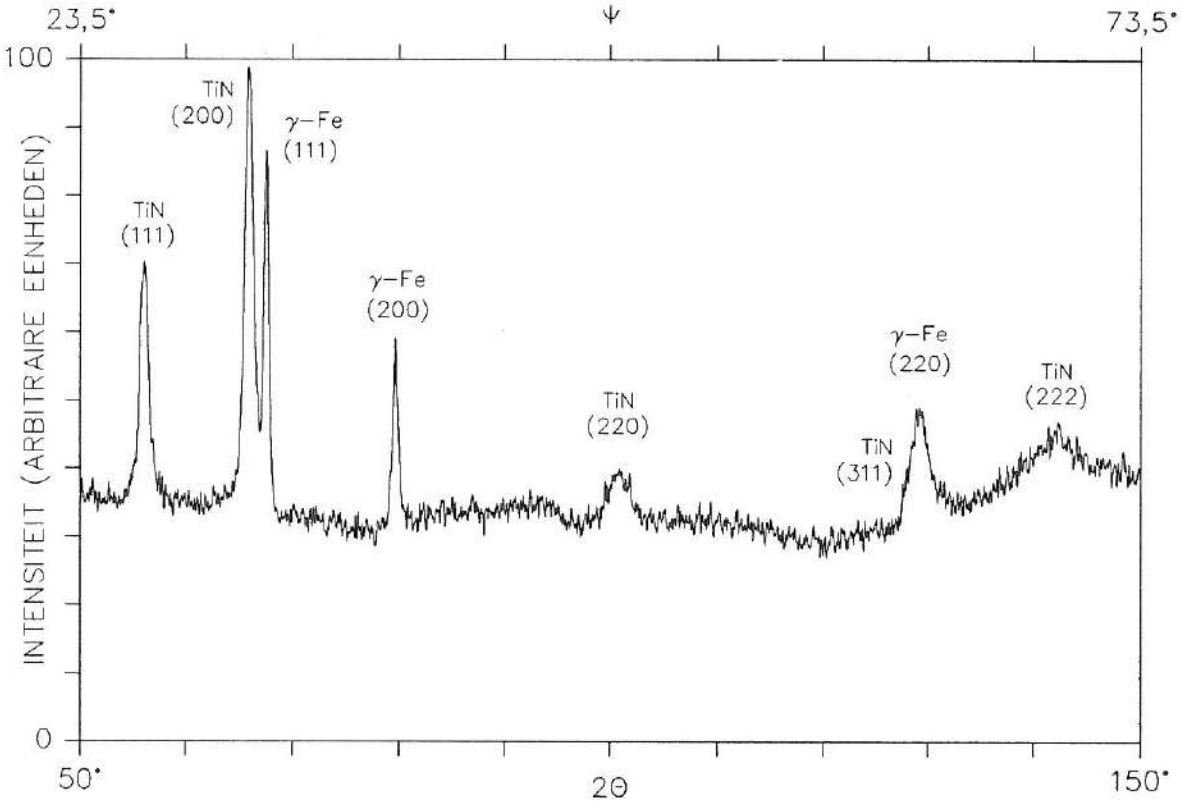


Fig. 3.10
GXRD-diffraktogram van het AISI 304-substraatmateriaal bedekt volgens een type I-depositie met Θ_i=1,50 ± 0,05°.

De waargenomen roostervlakreflekties kunnen toegekend worden aan de (111)-, (200)- en (220)-roostervlakken van AISI 304 en aan de (111)-, (200)-, (220)-, (311)- en (222)-roostervlakken van TiN. Na deconvolutie wordt de $2\Theta_{obs}$- waarde bepaald van de (200)- en (311)-roostervlakreflekties van TiN en van de (111)- en (220)-roostervlakreflekties van AISI 304. Een $K\alpha_1$-$K\alpha_2$-opsplitsing (zie paragraaf 3.1.1) van de (222)-roostervlakreflektie van TiN kan niet worden waargenomen daar de gemiddelde TiN-korrelgrootte, bepaald uit een transmissie-elektronen-mikroskopisch-onderzoek van een 170 ± 20nm dikke

TiN-deklaag, 10nm tot 30 nm bedraagt [DHA91A]. In tabel 3.5 worden $2\Theta_{obs}$, $\Delta 2\Theta$, $2\Theta_{ber}$, d_{hkl} en a getabelleerd voor de in figuur 3.10 waargenomen roostervlakreflekties van AISI 304 en TiN.

Tabel 3.5
$2\Theta_{obs}$, $\Delta 2\Theta$, $2\Theta_{ber}$, d_{hkl} en a voor de waargenomen roostervlakreflekties in figuur 3.10 (Θ_i=1,50 ± 0,05°).

AISI 304	$2\Theta_{obs}$	$\Delta 2\Theta$	$2\Theta_{ber}$	d_{hkl}	a
(111)	67,28 ± 0,05°	0,12°	67,16 ± 0,05°	0,2071 ± 0,0001nm	0,3587 ± 0,0002nm
(200)	79,40 ± 0,03°	0,12°	79,28 ± 0,03°	0,1796 ± 0,0001nm	0,3591 ± 0,0002nm
(220)	129,35 ± 0,10°	0,12°	129,23 ± 0,10°	0,1268 ± 0,0001nm	0,3586 ± 0,0003nm
TiN					
(111)	55,79 ± 0,03°	0,08°	55,71 ± 0,03°	0,2452 ± 0,0001nm	0,4246 ± 0,0002nm
(200)	65,66 ± 0,05°	0,08°	65,58± 0,05°	0,2115 ± 0,0001nm	0,4230 ± 0,0003nm
(220)	100,42 ± 0,03°	0,08°	100,34 ± 0,03°	0,14916 ± 0,00003nm	0,42190 ± 0,00008nm
(311)	128,98 ± 0,10°	0,08°	128,90 ± 0,10°	0,1270 ± 0,0001nm	0,4211 ± 0,0004nm
(222)	142,29 ± 0,03°	0,08°	142,21 ± 0,03°	0,12107 ± 0,00001nm	0,41941 ± 0,00003nm

Ondanks het afzetten van een 130 ± 25nm dikke Ti-tussenlaag in een type I-depositie met een korrelgrootte tussen 15nm en 20 nm [DHA91A] wordt hiervan geen enkele roostervlakreflektie waargenomen (zie figuur 3.10). Vergeleken met de intensiteit van de waargenomen roostervlakreflekties is de intensiteit van het achtergrondsignaal in figuur 3.10 aanzienlijk. Daar Cr als X-stralen producerend materiaal wordt gebruikt en de atoomnummers van Cr en Ti respektievelijk gelijk zijn aan 22 en 24 verwacht men een aanzienlijke fluorescentie bijdrage in het diffraktogram. Hierdoor wordt de intensiteit van het achtergrondsignaal aanzienlijk verhoogd [KLU74].

In figuur 3.11 wordt een GXRD diffraktogram getoond van een type II-depositie op AISI 304 met Θ_i=1,50 ± 0,05°; op de onderste abscis vindt men 2Θ, op de bovenste abscis vindt men Ψ (zie formule 1.7).

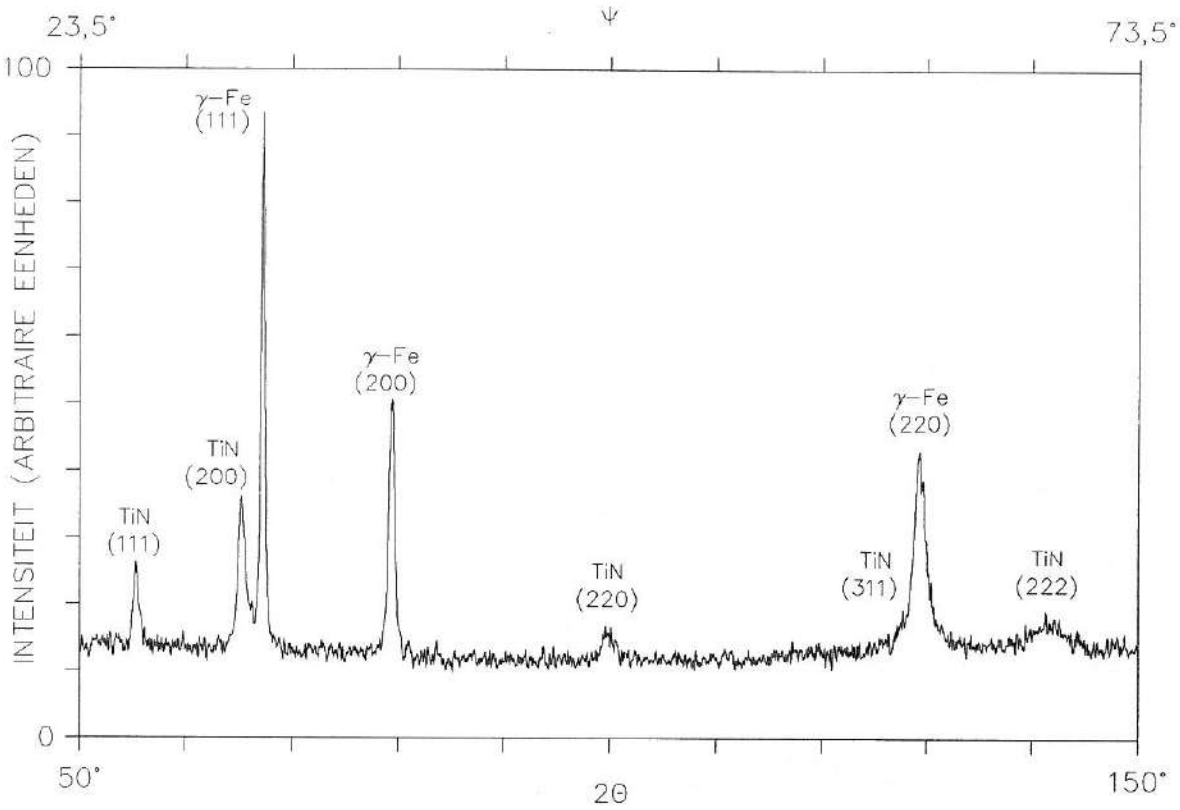


Fig. 3.11
GXRD-diffraktogram van het AISI 304-substraatmateriaal bedekt volgens een type II-depositie met $\Theta_i = 1{,}50 \pm 0{,}05°$.

Roostervlakreflekties worden waargenomen van AISI 304 en TiN. In tabel 3.6 vindt men voor de waargenomen roostervlakreflekties (zie figuur 3.11) $2\Theta_{obs}$, $\Delta 2\Theta$, $2\Theta_{ber}$, d_{hkl} en a terug. De $2\Theta_{obs}$-waarden voor de (311)- en (220)-roostervlakreflekties van respektievelijk TiN en AISI 304 worden bepaald na deconvolutie.

Tabel 3.6
$2\Theta_{obs}$, $\Delta 2\Theta$, $2\Theta_{ber}$, d_{hkl} en a voor de waargenomen roostervlakreflekties in figuur 3.11 ($\Theta_i = 1{,}50 \pm 0{,}05°$).

AISI 304	$2\Theta_{obs}$	$\Delta 2\Theta$	$2\Theta_{ber}$	d_{hkl}	a
(111)	67,19 ± 0,03°	0,12°	67,07 ± 0,03°	0,2074 ± 0,0001nm	0,3592 ± 0,0002 nm
(200)	79,35 ± 0,03°	0,12°	79,23 ± 0,03°	0,1797 ± 0,0001nm	0,3594 ± 0,0002 nm
(220)	129,31 ± 0,03°	0,12°	129,19 ± 0,03°	0,12681 ± 0,00002nm	0,35867 ± 0,00006nm
TiN					
(111)	55,36 ± 0,03°	0,08°	55,28 ± 0,03°	0,2469 ± 0,0001nm	0,4276 ± 0,0002nm
(200)	65,18 ± 0,03°	0,08°	65,10 ± 0,03°	0,2129 ± 0,0001nm	0,4258 ± 0,0002nm
(220)	99,78 ± 0,03°	0,08°	99,70 ± 0,03°	0,14986 ± 0,00003nm	0,4240 ± 0,0001nm
(311)	128,50 ± 0,10°	0,08°	128,42 ± 0,10°	0,12722 ± 0,00005nm	0,4220 ± 0,0002nm
(222)	141,87 ± 0,03°	0,09°	141,78 ± 0,03°	0,12123 ± 0,00001nm	0,41995 ± 0,00003nm

In de tabellen 3.5 en 3.6 worden verschillen in roosterparameter waargenomen indien deze berekend worden uit de verschillende roostervlakafstanden. Deze verschillen worden bediscussieerd in paragraaf 3.3.6.

• **Fazekarakterizatie van een type III-depositie**

Een GXRD-diffraktogram met $\Theta_1=1,50 \pm 0,05°$ van een type III-depositie op AISI 304 wordt getoond in figuur 3.12. AISI 304 wordt aangeduid door γ-Fe.

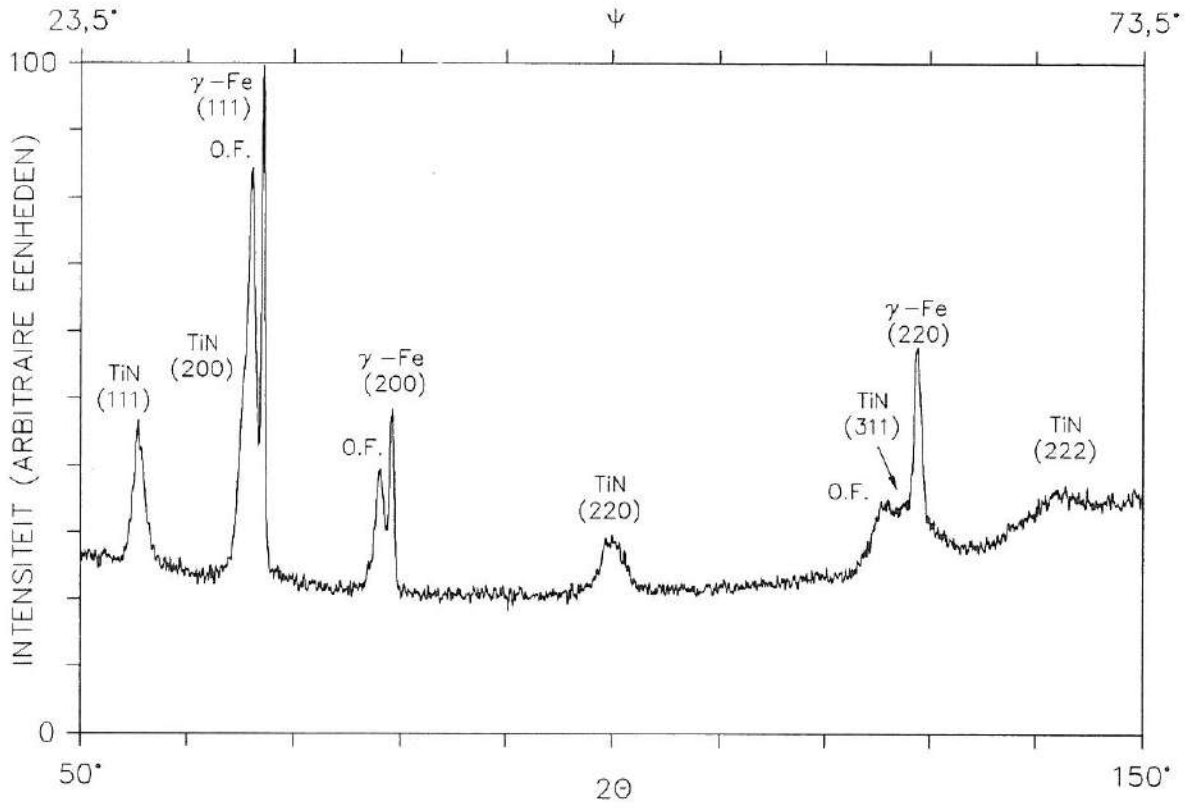


Fig. 3.12
GXRD-diffraktogram van het AISI 304-substraatmateriaal bedekt volgens een type III-depositie met $\Theta_1=1,50 \pm 0,05°$. O.F. duidt de onbekende faze aan.

Naast de roostervlakreflekties van AISI 304 en TiN wordt eveneens roostervlakreflekties waargenomen van een faze waarvan de $2\Theta_{obs}$-waarden gelijk zijn aan $66,04 \pm 0,03°$, $78,08 \pm 0,03°$ en $125,49 \pm 0,03°$ (zie figuur 3.12 met aanduiding onbekende faze: O.F.). Deze laatste roostervlakreflekties zijn niet toe te schrijven aan roostervlakken van het substraatmateriaal of van de TiN-deklaag. Het is opvallend dat de onbekende faze enkel aanleiding geeft tot diffraktie bij 2Θ-waarden die in de nabijheid liggen van de diffraktiepieken van het substraatmateriaal.

Voor de Θ_1-waarden $0,75 \pm 0,05°$, $1,00 \pm 0,05°$ en $2,50 \pm 0,05°$ worden in figuur 3.13 de relevante 2Θ-intervallen gegeven, waar de onbekende faze waargenomen wordt. De meting met Θ_1 gelijk aan $0,75 \pm 0,05°$ wordt in figuur 3.13 enkel voorgesteld in het 2Θ-interval van 64° tot 68°.

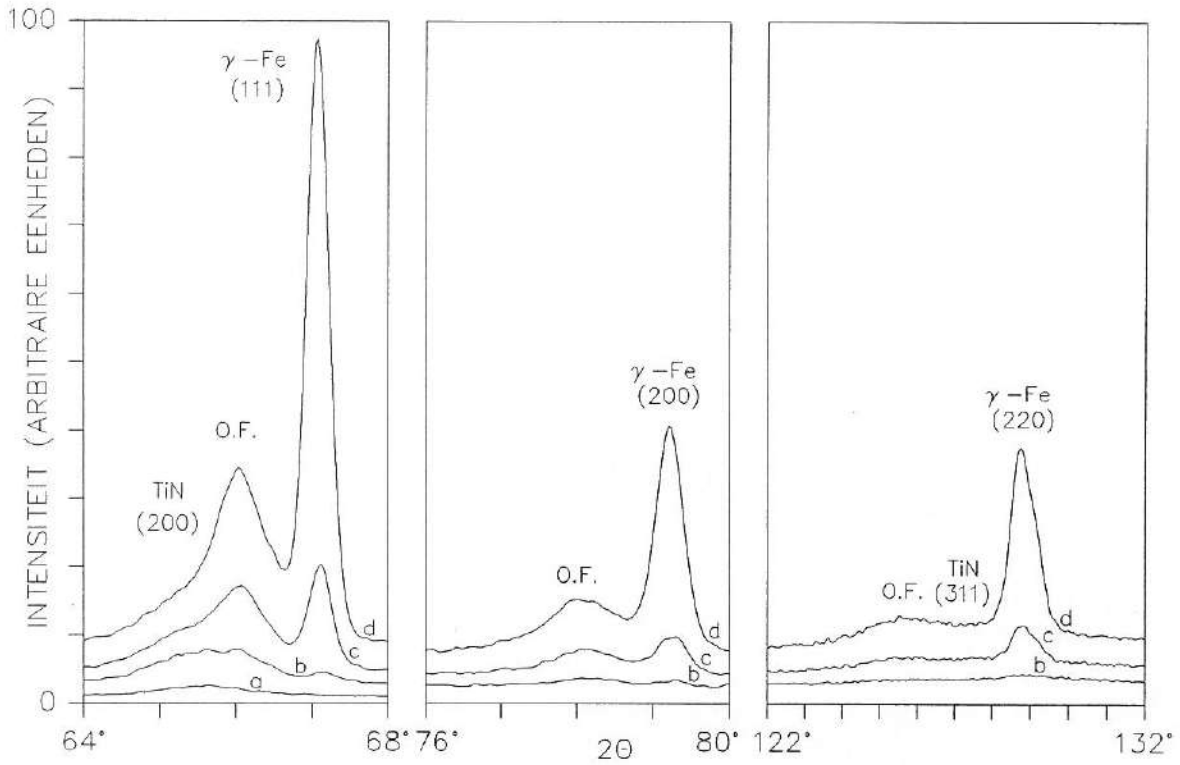


Fig. 3.13
GXRD-diffraktogram van het AISI 304-substraatmateriaal bedekt volgens een type III-depositie met $\Theta_1=0,75 \pm 0,05°$ (a), $\Theta_1=1,00 \pm 0,05°$ (b), $\Theta_1=1,50 \pm 0,05°$ (c) en $\Theta_1=2,50 \pm 0,05°$ (d). O.F. duidt de onbekende faze aan.

Uit de diffraktogrammen in figuur 3.13 blijkt duidelijk dat indien de invalshoek afneemt de intensiteit van de roostervlakreflekties van de onbekende faze toeneemt ten opzichte van de intensiteit van de nabij gelegen roostervlakreflektie van het substraatmateriaal. Tevens is bij een invalshoek van $0,75 \pm 0,05°$ enkel diffraktie van TiN waar te nemen. Uit deze waarnemingen kan men besluiten dat in een type III-depositie een faze gevormd wordt tussen substraatmateriaal en deklaag.

In een type III-depositie start de Ti verdamping op een tijdstip t_0. Een konstante Ti-verdampingssnelheid wordt slechts op tijdstip t_1 bekomen (t_1-t_0=60s). Op tijdstip t_0 wordt echter N_2 aan het plasma toegevoegd, deze gasstroom is kwasi ogenblikkelijk gestabilizeerd. Daar op t_0 nog bijna geen Ti verdampt, is te verwachten dat het substraatoppervlak tijdens de aanvang van het afzettingsproces plasmagenitreerd kan worden.

Daarentegen komt het substraatmateriaal in een type II-depositie in kontakt met de optimale stroom stikstof- en titaandeeltjes voor een TiN-depositie. Het plasmanitreren van het oppervlak van het substraat is dan ook minder waarschijnlijk in een type II-depositie.

Dit wordt bevestigd in SIMS-experimenten [HOD90]. SIMS-diepte-profielmetingen van N, Ti, Fe en FeN worden uitgevoerd op een type II- en type III-depositie waarvan de diffraktogrammen getoond worden in figuren 3.11, 3.12 en 3.13. De SIMS-resultaten op een type II- en type III-depositie worden respektievelijk getoond in figuren 3.14a en 3.14b. Op

de abscis vindt men de sputtertijd terug. Volgt men het verloop van het N-signaal ten opzichte van de Ti- en Fe-signalen dan blijkt dat N terug te vinden is in het oppervlak van het substraat bij een type III-depositie (zie figuur 3.14b).

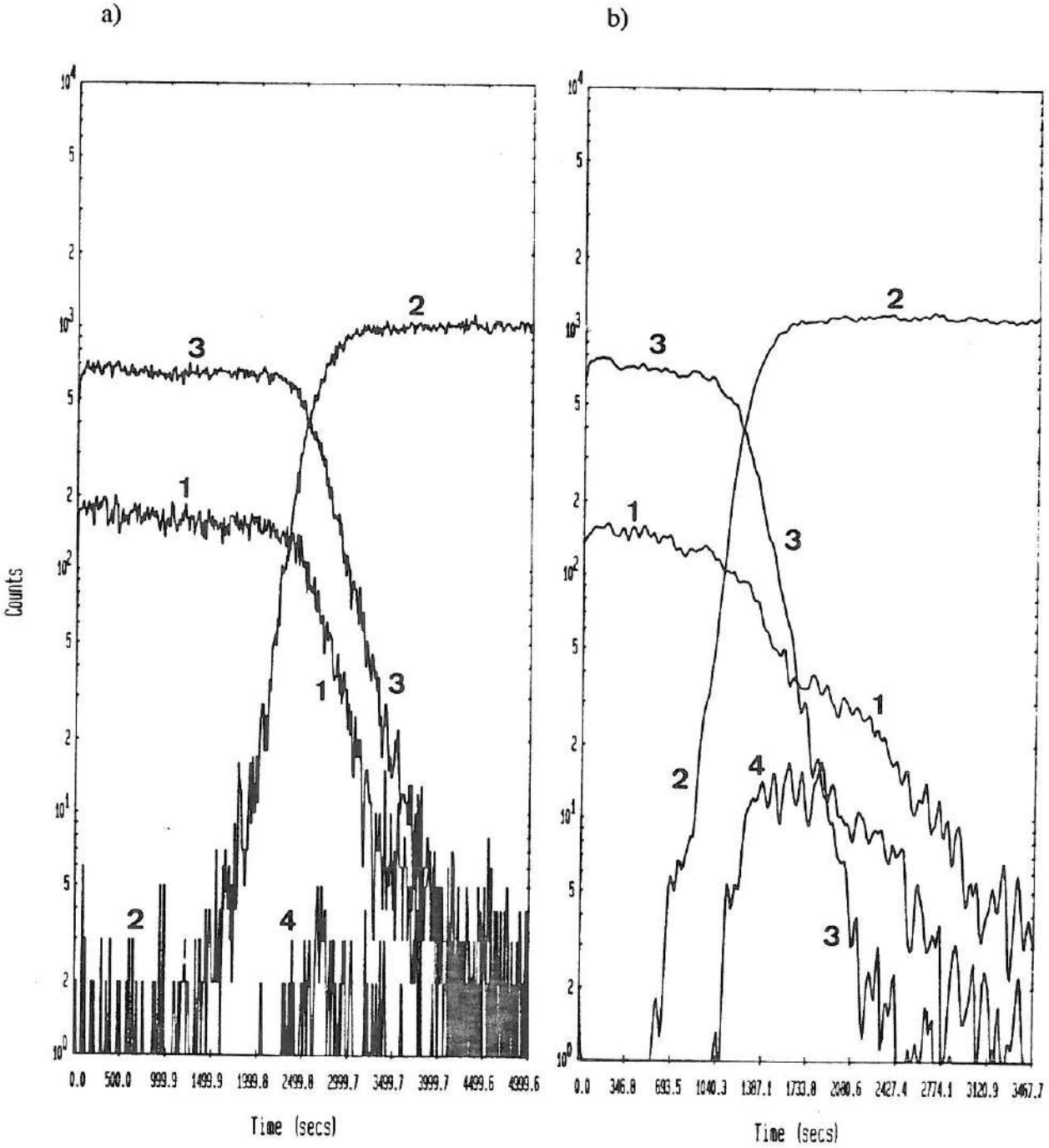


Fig. 3.14
SIMS-diepte-profielmetingen van N (1), Fe (2), Ti (3) en FeN (4): a)type II-depositie, b)type III-depositie [HOD90].

De onbekende faze dient dan ook toegeschreven te worden aan ijzernitride gevormd tijdens het kortstondig plasmanitreren. Afhankelijk van de flux stikstofatomen en -ionen vanuit het plasma naar het substraatoppervlak en de diffusiesnelheid van de stikstofatomen in het substraatmateriaal kunnen er ijzernitrides gevormd worden. Uit de studie van het fazendiagram van het Fe-N-systeem blijkt de mogelijke vorming van volgende stabiele

ijzernitridefazen [WRI87] : γ'-Fe_4N (met een atomaire stikstofkoncentratie van 20,00 ± 0,15%), ε-Fe_3N en Fe_2N. Verder strekt het oplossingsgebied van N in γ-Fe zich uit van 0% tot 19,85%. Men spreekt hier dan van een geëxpandeerde stikstof-austeniet-faze. De roosterparameter van stikstof-austeniet neemt toe volgens de lineaire relatie [WRI87] :

$$a = 0{,}3572 + (7{,}8.10^{-4}).C_N \qquad 3.4$$

met C_N de stikstofkoncentratie in atoomprocent en a de roosterparameter in nanometer. Deze relatie is geldig in het C_N-interval van 0 tot 11 at.%.

De in de JCPDS-files [JCP88] getabelleerde d_{hkl}-waarden voor γ'-Fe_4N, ε-Fe_3N en Fe_2N komen niet overeen met de d_{hkl}-waarden berekend uit de waargenomen $2\Theta_{obs}$-waarden van de onbekende faze. De $\Delta 2\Theta$-korrektie (zie formule 3.3) kan niet uitgevoerd worden op de $2\Theta_{obs}$-waarden van de onbekende faze daar δ (zie formule 1.8) niet bepaald kan worden zolang de onbekende faze niet geidentificeerd is. Voorlopig benaderen we de $\Delta 2\Theta$-korrektie voor de onbekende faze door de $\Delta 2\Theta$-korrektie voor AISI 304. Enkel voor γ'-Fe_4N kan een systematische afwijking vastgesteld worden tussen de getabelleerde d_{hkl}-waarden van de (111)-, (200)- en (220)-roostervlakreflekties en de waargenomen d_{hkl}-waarden van de onbekende faze die gelegen zijn naast de (111)-, (200)- en (220)-roostervlakreflekties van AISI 304.

Kristallografisch heeft γ'-Fe_4N een primitief kubisch rooster en stikstof-austeniet een kubisch vlakken gecenterd rooster waarbij de stikstofatomen interstitiële oktaedrische plaatsen innemen. Het verschil tussen beide fazes is de positionering van de stikstofatomen in de kristallografische roosters. Dit is een geordende verdeling [JAC48] in γ'-Fe_4N en een statistische-randomverdeling [JAC51] in stikstof-austeniet. In deze laatste faze zijn de stikstofatomen in oplossing in het kubisch vlakken gecenterd rooster van AISI 304. Indien de drie waargenomen roostervlakreflekties toegeschreven worden aan de (111)-, (200)- en (220)-roostervlakken van γ'-Fe_4N dan worden een aantal typische roostervlakreflekties voor het primitief kubisch rooster niet waargenomen (o.a. (100),(110),...). Het ontbreken van roostervlakreflekties die normaal optreden bij een primitief kubisch rooster maar verboden zijn voor een kubisch vlakken gecenterd rooster betekent niet automatisch dat men te maken heeft met deze laatste kristallografische struktuur en dat men de onbekende faze in figuren 3.12 en 3.13 kan toewijzen aan stikstof-austeniet. In het gemeten 2Θ-interval verwachten we wegens de lage verstrooiingsefficiëntie van stikstof buiten de (111)-, (200)- en (220)-roostervlakreflekties relatief onintense reflekties voor de andere roostervlakreflekties indien de onbekende faze toewijsbaar zou zijn aan γ'-Fe_4N [JAC48]. Deze andere roostervlakken bepalen echter de verboden reflekties in stikstof-austeniet. Wegens de lage relatieve intensiteit van deze roostervlakreflekties in γ'-Fe_4N kan dan ook geen uitsluitsel gegeven worden over welke faze gevormd wordt in de grenslaag tussen substraat en deklaag. Anderzijds volstaat de afwijking die wordt waargenomen tussen de $2\Theta_{obs}$-waarden voor de onbekende faze en de getabelleerde 2Θ-waarden voor de (111)-, (200)- en (220)-roostervlakreflekties van γ'-Fe_4N niet om de waargenomen faze eenduidig toe te kennen aan stikstof-austeniet. Immers de 2Θ-positie van de roostervlakreflekties kan

verschuiven tengevolge van makroskopische-restspanningen in het rooster. Een andere experimentele metode dient aangewend te worden om de roostervlakreflekties toe te wijzen aan γ'-Fe_4N of stikstof-austeniet. Zoals hoger gesteld werd kunnen beide fazen onderscheiden worden door een bepaling van de stikstofkoncentratie. Dit kan met de resonantie-nucleaire-reaktie-analyse (RNRA) techniek.

Het RNRA-stikstofkoncentratie-diepteprofiel wordt getoond in figuur 3.15 [BOD91]. Deze meting werd uitgevoerd aan het Laboratoire d'Analyses par Réaction Nucléaires van de Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix te Namen op het specimen waarvan de GXRD-opnames getoond worden in figuren 3.12 en 3.13 en het SIMS-profiel terug te vinden is in figuur 3.14b.

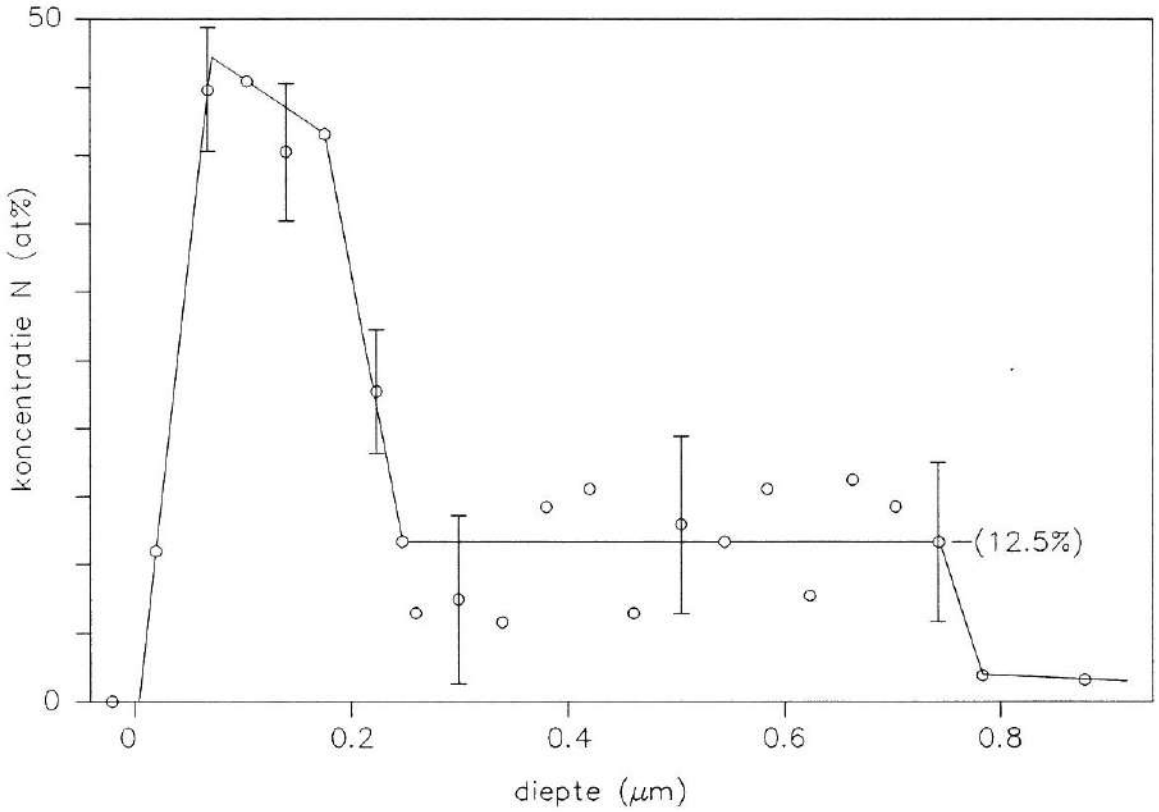


Fig. 3.15
RNRA-stikstofkoncentratie-diepteprofiel [BOD91] gemeten op het specimen waarvan de GXRD-opnames getoond worden in figuren 3.12 en 3.13 en het SIMS-profiel terug te vinden is in figuur 3.14b.

Uit de RNRA-meting (zie figuur 3.15) blijkt dat de stikstofkoncentratie in de TiN-deklaag fluktueert rond een gemiddelde waarde van 44 ± 3 at.%. Hieruit volgt dat indien geen onzuiverheden voorkomen in de TiN-deklaag ze onder-stochïometrisch is. Zoals bepaald werd met de X-stralenabsorptie-metode bedraagt de laagdikte van de TiN-deklaag 170 ± 20nm (zie appendix B). Uit het RNRA-diepteprofiel blijkt dat de grenslaag tussen deklaag en substraat ongeveer op deze diepte dient gesitueerd te worden. Het RNRA-stikstofkoncentratie-diepteprofiel toont in AISI 304 een stikstofkoncentratie aan van 12,5 ± 3 at.%. Veronderstelt men de vorming van een Fe-N-evenwichtsfaze dan volgt uit het evenwichtsfazediagramma [WRI87] voor de vorming van γ'-Fe_4N dat er een plateau gemeten

moet worden in het stikstofkoncentratie-diepteprofiel met een atomaire stikstofkoncentratie van 20,00 ± 0,15%. Bij deze atomaire stikstofkoncentratie wordt echter geen plateau waargenomen. Hieruit volgt dat de onbekende faze in het GXRD-diffraktogram van de type III-depositie (zie figuren 3.12 en 3.13) geïndexeerd kan worden als stikstof-austeniet. Uit formule 3.4 wordt de overeenkomstige roosterparameter voor stikstof-austeniet met een stikstofkoncentratie van 12,5 ± 3 at.% bepaald. Deze bedraagt 0,3670 ± 0,0024nm.
Na toewijzing van de onbekende faze aan stikstof-austeniet met een stikstofkoncentratie van 12,5 ± 3 at.% kunnen de $2\Theta_{obs}$-waarden worden gekorrigeerd met formule 3.3. Hiertoe dient δ (zie formule 1.8) berekend te worden bij de hoger bepaalde stikstofkoncentratie. Indien bij de berekening verondersteld wordt dat de dichtheid van stikstof-austeniet, voor een stikstofkoncentratie van 12,5 ± 3 at.% bepaald kan worden uit interpolatie van de dichtheidswaarden van AISI 304 ($7{,}93\times10^{6}$g.m^{-3}) en γ'-Fe_4N ($6{,}57\times10^{6}$g.m^{-3}) [CRC79], bekomt men voor stikstof-austeniet een dichtheid van $7{,}4\times10^{6}$g.m^{-3} en is $\delta=5{,}0\times10^{-5}$.

In tabel 3.7 vindt men na deconvolutie $2\Theta_{obs}$, $2\Theta_{ber}$, d_{hkl} en a voor de in figuur 3.12 waargenomen roostervlakreflekties van γ-Fe, AISI 304 en TiN.

Tabel 3.7
$2\Theta_{obs}$, $\Delta2\Theta$, $2\Theta_{ber}$, d_{hkl} en a voor de waargenomen roostervlakreflekties in figuur 3.12 (Θ_1=1,50 ± 0,05°).

AISI 304	$2\Theta_{obs}$	$\Delta2\Theta$	$2\Theta_{ber}$	d_{hkl}	a
(111)	67,08 ± 0,03°	0,12°	66,96 ± 0,03°	0,2077 ± 0,0001nm	0,3598 ± 0,0002nm
(200)	79,20 ± 0,03°	0,12°	79,08 ± 0,03°	0,17994 ± 0,00006nm	0,3599 ± 0,0001nm
(220)	128,75 ± 0,03°	0,12°	128,63 ± 0,03°	0,12711 ± 0,00002nm	0,35952 ± 0,00006nm
stikstof-austeniet					
(111)	66,04 ± 0,05°	0,12°	65,92 ± 0,05°	0,2105 ± 0,0001nm	0,3647 ± 0,0003nm
(200)	78,08 ± 0,04°	0,12°	77,96 ± 0,04°	0,1821 ± 0,0001nm	0,3642 ± 0,0002nm
(220)	125,64 ± 0,10°	0,12°	125,52 ± 0,10°	0,12884 ± 0,00006nm	0,3643 ± 0,0001nm
TiN					
(111)	55,43 ± 0,03°	0,08°	55,35 ± 0,03°	0,2466 ± 0,0001nm	0,4271 ± 0,0002nm
(200)	65,29 ± 0,10°	0,08°	65,21 ± 0,10°	0,2126 ± 0,0003nm	0,4252 ± 0,0006nm
(220)	99,85 ± 0,03°	0,08°	99,77 ± 0,03°	0,14978 ± 0,00003 nm	0,42364 ± 0,00008nm
(311)	128,65 ± 0,10°	0,08°	128,57 ± 0,10°	0,1271 ± 0.0002nm	0,4215 ± 0,0008nm
(222)	142,27 ± 0,05°	0,09°	142,18 ± 0,05°	0,1211 ± 0,0002nm	0,4195 ± 0,0007nm

De roosterparameters uit tabel 3.7 worden in paragraaf 3.3.6 besproken. Het toewijzen van de onbekende faze aan stikstof-austeniet waargenomen in figuren 3.12 en 3.13 steunt op de bepaling van de stikstofkoncentratie met RNRA [BOD91] en het gebruik van het evenwichtsfazendiagramma [WRI87].

3.3.6 Bespreking van de waargenomen roosterparameters in de verschillende types deposities

De in tabellen 3.5, 3.6 en 3.7 aangegeven roosterparameter voor AISI 304 wordt berekend uit de d_{111}-, d_{200}- en d_{220}-roostervlakafstanden. De roosterparameter berekend uit d_{111} en d_{200} is echter groter dan deze berekend uit d_{220}. Daar de diffrakterende (111)-, (200)- en (220)-roostervlakken verschillende hoeken Ψ (zie formule 1.7) insluiten met het specimenoppervlak kan het waargenomen verschil in roosterparameter duiden op de aanwezigheid van makroskopische-restspanningen in het substraat. De makroskopische-restspanningen zijn immers funktie van Ψ (zie hoofdstuk 5).

Ondanks het feit dat de diffraktogrammen in figuren 3.10, 3.11 en 3.12 werden bekomen bij dezelfde invalshoek Θ_i is een kwantitatieve vergelijking van de waarde van de roosterparameter van AISI 304 minder aangewezen. Immers op AISI 304 werden deklaagsystemen afgezet met een verschillende laagdikte en samenstelling zodat de indringdiepte in AISI 304 in de verschillende types deposities bij dezelfde invalshoek verschillend is.

Uit tabellen 3.5, 3.6 en 3.7 volgt dat de roosterparameter van TiN berekend uit d_{111}, d_{200}, d_{220}, d_{311} en d_{222} verschillend is. Daar de korresponderende diffrakterende vlakken verschillende hoeken Ψ insluiten met het specimenoppervlak kan het waargenomen verschil in roosterparameter duiden op de aanwezigheid van makroskopische-restspanningen in TiN (zie hoofdstuk 5). Vergelijkt men in tabellen 3.5, 3.6 en 3.7 de roostervlakafstanden van de (111)-, (200)-, (220)-, (311)- en (222)-roostervlakken dan merkt men onderlinge verschillen op. Deze kunnen een oorsprong vinden in het optreden van verschillende makroskopische-restspanningen in de TiN-deklagen afgezet volgens de drie types deposities. Onderling verschillende roostervlakafstanden kunnen hun oorsprong vinden in verschillen in de TiN samenstelling [SUN85] in de drie types deposities. Immers enkel in een type II-depositie worden de substraten blootgesteld aan de optimale titaan- en stikstofflux voor de vorming van TiN.

De uit d_{111}, d_{200} en d_{220} berekende roosterparameter van stikstof-austeniet wijkt beperkt af van de hoger berekende roosterparameter (zie paragraaf 3.3.5). Immers uit formule 3.4 volgde een roosterparameter van $0{,}3670 \pm 0{,}0024$nm voor een stikstofkoncentratie van $12{,}5 \pm 3$ at.% in stikstof-austeniet. We merken echter op dat formule 3.4 slechts geldig is in het stikstofkoncentratie-interval van 0 at.% tot 11 at.%, tevens zijn er ons geen relaties bekend voor een stikstofkoncentratie groter dan 11 at.%. De roosterparameter van stikstof-austeniet (zie tabel 3.7) blijkt verder onafhankelijk te zijn van de hoek Ψ (zie formule 1.7) die de verschillende roostervlakken met het specimenoppervlak insluiten. Dit zou kunnen wijzen op het ontbreken van makroskopische-restspanningen in het stikstof-austeniet. Een resultaat dat verbaast daar het stikstof-austeniet een tussenlaag vormt tussen AISI 304 en TiN. Immers de roosterparameters voor AISI 304 en TiN berekend uit de verschillende roostervlakreflekties nemen verschillende waarden aan wat mogelijk aantoont dat AISI 304 en TiN wel aan makroskopische-restspanningen onderhevig zijn.

3.3.7 Korrelatie tussen de krastestresultaten en de GXRD-fazekarakterizatie

Een korrelatie tussen de krastestresultaten bekomen op deklagen met een funktionele laagdikte van ongeveer 1,5µm afgezet volgens drie types depositie en GXRD-fazekarakterizaties uitgevoerd op 170 ± 20nm dikke TiN-deklagen is mogelijk daar de krastesten uitgevoerd op 1,5µm en 170 ± 20nm dikke TiN-deklagen een vergelijkbaar falingsgedrag tonen (zie paragraaf 3.3.4). Een nieuwe hypothese kan dan ook geformuleerd worden die het vroegtijdig falen van een funktionele TiN-deklaag in een type III-depositie (afschilferen) in verband brengt met de vorming van stikstof-austeniet in de grenslaag tussen de TiN-deklaag en AISI 304. In tegenstelling met de in de literatuur geformuleerde hypotesen die stellen dat het aanbrengen van een Ti-tussenlaag essentieel is om een goed hechtende TiN-deklaag op metallieke substraten te bekomen volgt uit onze metingen dat het vermijden van de vorming van de stikstof-austeniet-faze in de grenslaag tussen de TiN-deklaag en AISI 304 volstaat om een goed hechtende TiN-deklaag te bekomen. Zoals blijkt uit de GXRD-fazekarakterizatie kan de vorming van de stikstof-austeniet-faze op het oppervlak van AISI 304 worden verhinderd door het aanbrengen van een Ti-tussenlaag in een type I-depositie of door het aanpassen van het depositieproces zodat de substraten blootgesteld worden aan de optimale Ti- en N-flux voor de vorming van TiN in een type II-depositie. Dit wordt bevestigd in een dwarsdoorsnede-TEM studie (XTEM) van D'Haen et al.[DHA91B]. Uit deze studie blijkt dat de grenslaag tussen AISI 304 en TiN in een type III-depositie veel defekten vertoont waaronder holten en breuken. Deze laatste lopen door tot in de TiN-deklaag. Een resultaat dat kontrasteert met de waarnemingen in de grenslaag tussen AISI 304 en TiN in een type I- en II-depositie waar geen defektrijke zone wordt waargenomen. Het vroegtijdig falen van de TiN-deklaag in een type III-depositie kan dan ook toegeschreven worden aan de vorming van een defektrijke stikstof-austeniet-faze in de grenslaag tussen AISI 304 en TiN.

Uit de krastestresultaten volgt dat in een type II-depositie ten opzichte van een type I-depositie een betere adhesie bekomen wordt tussen de TiN-deklaag en AISI 304. Echter de TiN-deklaag afgezet volgens een type II-depositie toont een kohesief falingsgedrag bij een lagere belasting dan de TiN-deklaag afgezet volgens een type I-depositie (zie paragraaf 3.3.4).

3.4 Besluit

Een GXRD-studie van het AISI 304-substraatmateriaal toonde de vorming van een α-Fe-toplaag tengevolge van het polijsten. Deze α-Fe-toplaag werd verwijderd in de opwarmings- en ionenetsstap in de depositieinstallatie.

Een GXRD-fazekarakterizatie van met TiN bedekt AISI 304 toonde de vorming aan van een onbekende faze in de grenslaag tussen de TiN-deklaag en het substraat indien de depositievoorwaarden zodanig zijn dat het substraat bij de aanvang van het afzetten van de deklaag niet wordt blootgesteld aan de ideale stikstof- en titaanflux (type III-depositie). In een type II-depositie wordt het substraat afgeschermd tot de ideale Ti-verdampingssnelheid bereikt wordt en wordt geen bijkomende faze waargenomen in de grenslaag tussen substraat

en TiN-deklaag. De onbekende faze werd toegeschreven aan stikstof-austeniet nadat de stikstofkoncentratie in de grenslaag tussen de TiN-deklaag en AISI 304 bepaald werd met RNRA en het gebruik van het evenwichtsfazediagramma van het Fe-N-systeem.

De krastestresultaten in paragraaf 3.3.4 toonden een superieur adhesieresultaat van de TiN-deklaag op AISI 304 in een type II-depositie tegenover een haast ogenblikkelijk falen van de hechting tussen de TiN-deklaag en AISI 304 in een type III-depositie. Zover ons bekend is wordt de type II-depositie voor de eerste maal beschreven en uitgevoerd met de verdampingsionenplateer metode. De hechtingshypotesen beschreven in de literatuur tussen Ti-TiN, TiN en metallieke substraten zijn dan ook gebaseerd op krastestresultaten bekomen op respektievelijk een type I- en type III-depositie. Het krastestresultaat bekomen op een type II-depositie toont echter dat deze hypotesen niet geldig zijn.

Een nieuwe hypothese wordt in dit werk geformuleerd die het vroegtijdig falen van een funktionele TiN-deklaag in een type III-depositie korreleert met de GXRD-resultaten. Deze hypothese kan als volgd geformuleerd worden. Tengevolge van het plasmanitreren en de vorming van stikstof-austeniet in de grenslaag tussen het substraat en de TiN-deklaag faalt de TiN-deklaag in een type III-depositie.

De korrelatie tussen GXRD- en de krastestresultaten is mogelijk daar de krastesten op 170 ± 20nm dikke TiN-deklagen een identiek falen toonden als op de TiN-deklagen met een funktionele dikte van 1,5µm. De vorming van de stikstof-austeniet-faze op het substraatmateriaal kan worden verhinderd door het aanbrengen van een Ti-tussenlaag (type I-depositie) of door het aanpassen van het depositieproces (type II-depositie). Uit de krastestresultaten volgt dat met dit laatste depositieproces de adhesie van TiN aan het substraatmateriaal beter is. Doch het kohesieffalen van de TiN-deklaag gebeurt bij een lagere belasting dan in een type I-depositie.

4 Preferentiële-oriëntatiemetingen aan TiN-deklagen

Een polykristallijn materiaal heeft een preferentiële oriëntatie indien de roostervlakken van de individuele kristallieten preferentiële hoeken insluiten met het substraatoppervlak. Voor een polykristallijne deklaag zijn dat kristallieten met roostervlakken die (i) preferentieel evenwijdig geöriënteerd zijn met het substraatoppervlak en (ii) epitaxiaal op het substraatoppervlak groeien.

Daar de Schulz-reflektiegeometrie minder geschikt is voor het onderzoek van de preferentiële oriëntatie van een deklaag en de Bragg-Brentano-geometrie de meest verspreide X-stralendiffraktietechniek is, wordt meestal met deze laatste metode de preferentiële oriëntatie van een deklaag bepaald. Verschillen in de intensiteitsverhouding van de roostervlakreflekties van de deklaag ten opzichte van de korresponderende roostervlakreflekties van een poeder bepalen de preferentiële oriëntatie. Daar met deze metode enkel diffraktie aan roostervlakken evenwijdig met het substraatoppervlak wordt waargenomen bekomt men slechts beperkte informatie over de preferentiële oriëntatie.

In hoofdstuk twee werd aangetoond dat de GXRD-geometrie vergelijkbaar is met de Field-Merchant-reflektiegeometrie. Principieel is deze geometrie beter geschikt voor het uitvoeren van preferentiële-oriëntatiemetingen aan deklagen dan de Schulz-reflektiegeometrie.

In dit hoofdstuk wordt gebruik gemaakt van de overeenkomst tussen de Field-Merchant-reflektiegeometrie en de GXRD-geometrie om met de GXRD de preferentiële oriëntatie van TiN-deklagen, aangebracht op AISI H13, te besturen als funktie van de laagdikte en de energiedissipatie per volumeeenheid in de groeiende deklaag [QUA91D]. De energiedissipatie per volumeeenheid in de groeiende deklaag wordt gewijzigd door het wijzigen van het spanningsverschil V tussen de plasmapotentiaal V_{pl} en de biasspanning V_b die aangelegd wordt aan de substraten. Eenzelfde studie wordt uitgevoerd met AISI 304 als substraat. In tabel 1.1 vindt men de samenstelling van beide substraatmaterialen terug.

4.1 Berekening van de preferentiële-oriëntatiefaktor

De preferentiële-oriëntatiefaktor $p_{hkl}(\Theta_1,\omega)$ kan voor iedere Θ_1- en ω-positie van het specimen berekend worden uit formule 2.11b. Θ_1 is de invalshoek van de primaire X-stralenbundel op het specimenoppervlak, met andere woorden de hoek tussen de primaire X-stralenbundel en het specimenoppervlak en ω beschrijft de rotatie van het specimen omheen de normaal op zijn oppervlak. Is $2\Theta_{obs}$ bepaald dan kan Θ_1 kan vervangen worden door Ψ (zie formule 1.7), de hoek die het diffrakterende roostervlak insluit met het specimenoppervlak. Indien de diffrakterende roostervlakken evenwijdig zijn met het specimenoppervlak is Ψ=0. Daarentegen kan aan ω=0 geen direkte fysische betekenis verbonden worden. Indien voor iedere Θ_1- en ω-positie de intensiteit van de roostervlakreflektie, in hetzelfde 2Θ-interval, bepaald wordt dan volgt uit formule 2.11b:

$$p_{hkl}(\Theta_1,\omega) \cong (I_0)^{-1} \sum_{i=1}^{n} \frac{(I_{hkl}(2\Theta_i,\Theta_1,\omega) - I^B_{hkl}(2\Theta_i,\Theta_1,\omega))}{V_j(2\Theta_i,\Theta_1)} \cdot \Delta(2\Theta_i) \qquad 4.1$$

waarbij $P(2\Theta_i,\Theta_{MON})$, $L(2\Theta_i)$ en $W(2\Theta_i,T)$ gelijk gesteld worden aan konstanten. Immers de intensiteit van een roostervlakreflektie wordt voor iedere Θ_1- en ω-waarde in hetzelfde 2Θ-interval berekend. Daar de $p_{hkl}(\Theta_1,\omega)$-waarden in onze experimenten steeds relatieve waarden zijn worden de konstanten in formule 2.11b gelijk gesteld aan 1. In formule 4.1 wordt de volumekorrektiefaktor $V_j(2\Theta_i, \Theta_1)$ vervangen door formules 2.10a, 2.10b of 2.10c naargelang de preferentiële-oriëntatiefaktor van een roostervlakreflektie van de deklaag met een X-stralenindringdiepte groter dan de laagdikte, van het bedekt substraat of van de deklaag met een X-stralenindringdiepte kleiner dan de laagdikte bepaald wordt.

$I^B_{hkl}(2\Theta_i,\Theta_1,\omega)$ wordt bepaald door interpolatie van de rechte die met de kleinste kwadratenmetode aangepast wordt door de achtergrondintensiteitswaarden die gemeten worden omheen de te korrigeren roostervlakreflektie.

In formule 4.1 is I_0 de intensiteit van de primaire X-stralenbundel. Door gebruik veroudert de bron waardoor I_0 geleidelijk afneemt. Daar preferentiële-oriëntatiemetingen van een roostervlakreflektie bij verschillende Θ_1- en ω-waarden lange meettijden vergen (enkele dagen) is het aangewezen tijdens het uitvoeren van deze metingen I_0 op geregelde tijden te bepalen. Om de intensiteitsafname in rekening te brengen wordt de reproduceerbaarheid van een willekeurige $p_{hkl}(\Theta_1,\omega_i)$ bepaald (met een meettijd die voldoende kort is om tijdens deze meting I_0 als een konstante te beschouwen). Deze procedure levert een relatieve waarde voor I_0.

De fout op $p_{hkl}(\Theta_1,\omega)$ wordt bepaald uit de verbeterde dispersie van N metingen van de (111)-roostervlakreflektie van een TiN-poeder bij een willekeurige Θ_1- en ω-positie. Daar we met een waarschijnlijkheid van 95% wensen te stellen dat een gemeten $p_{hkl}(\Theta_1,\omega)$-waarde binnen de foutenvlag gelegen is, wordt de verbeterde dispersie vermenigvuldigd met de met N korresponderende waarde van de student-t-verdeling. Is N gelijk aan 15 dan heeft de relatieve fout op $p_{111}(18°,0)$ de waarde 0,015. De keuze van Θ_1 en ω respektievelijk 18° en 0 is volledig arbitrair uitgevoerd, voor iedere andere keuze wordt dezelfde relatieve fout gevonden. De relatieve fout geeft de reproduceerbaarheid voor de bepaling van de preferentiële-oriëntatiefaktor. Indien de relatieve variaties in I_0 kleiner zijn dan 0,015 wordt de veroudering van de X-stralenbron niet inrekening gebracht.

Formule 4.1 houdt geen rekening met variaties in de preferentiële-oriëntatiefaktor als funktie van de indringdiepte van de primaire X-stralenbundel. Immers de totaal gediffrakteerde intensiteit draagt bij tot de intensiteit van een roostervlakreflektie.

4.2 De preferentiële-oriëntatiemeting

4.2.1 Inleiding

In de literatuur worden de preferentiële-oriëntatiefaktoren voorgesteld in poolfiguren of inverse poolfiguren. Deze laatste voorstellingsmetode is hier minder aangewezen om redenen uitgelegd in paragraaf 1.6.1. Willen we de preferentiële-oriëntatiefaktoren voorstellen in een poolfiguur dan moeten de preferentiële-oriëntatiefaktoren bepaald worden in het ω-interval [0,360°] en in het Ψ-interval [0,90°]. Dit laatste stelt een probleem voor een reflektiemetode. Immers de maximale invalshoek van de X-stralenbundel wordt bepaald door de $2\Theta_{obs}$-positie van een roostervlakreflektie. Het teoretische Ψ-interval $[\Psi_-,\Psi_+]$ waarbinnen de verschillende roostervlakreflekties gemeten kunnen worden, wordt gegeven door $[-\Theta,\Theta]$, waarbij Θ de helft is van de $2\Theta_{obs}$-waarde van de roostervlakreflektie. De grenswaarde van Ψ_+ is kleiner dan de teoretische waarde die volgt uit $2\Theta_{obs}$ en wordt beperkt door de lijnbreedte van de roostervlakreflekties. Immers voor de berekening van de preferentiële-oriëntatiefaktor (zie formule 4.1) wordt de totale gediffrakteerde intensiteit van een roostervlakreflektie gebruikt. In tabel 4.1 worden de teoretische $[\Psi_-,\Psi_+]$-intervallen getabelleerd waarbinnen de roostervlakreflekties van TiN, AISI 304 en AISI H13 met GXRD gemeten kunnen worden. De roostervlakreflekties van AISI 304 en AISI H13 worden benaderd door de roostervlakreflekties van respektievelijk γ-Fe en α-Fe (zie paragraaf 1.3).

Tabel 4.1
Teoretische $[\Psi_-,\Psi_+]$-intervallen waarbinnen de roostervlakreflekties van TiN, AISI 304 en AISI H13 met GXRD gemeten kunnen worden voor Cr-Kα-straling.

TiN[1]	$2\Theta_{obs}$	$[\Psi_-,\Psi_+]$
(111)	55,77°	[-27,8° , 27,8°]
(200)	65,39°	[-32,6° , 32,6°]
(220)	99,60°	[-49,8° , 49,8°]
(311)	127,19°	[-63,5° , 63,5°]
(222)	138,61°	[-69,3° , 69,3°]
AISI 304[2]		
(111)	66,83°	[-33,4° , 33,4°]
(200)	79,05°	[-39,5° , 39,5°]
(220)	128,84°	[-64,4° , 64,4°]
AISI H13[3]		
(110)	68,83°	[-34,4° , 34,4°]
(200)	106,12°	[-53,0° , 53,0°]

1 [JCP88] nummer 38-1420

2 [JCP88] nummer 6-696

3 [JCP88] nummer 6-696

Indien $p_{hkl}(\Theta_1,\omega)$ voor een polykristallijn materiaal in het ω-interval [0,360°] onafhankelijk is van ω kan de volledige preferentiële oriëntatie van het polykristallijn materiaal beschreven worden door een sektie van de poolfiguur voor ω=0°.

Voor het uitvoeren van een volledige preferentiële-oriëntatiemeting moeten de roostervlakreflekties in het Ψ-interval [0,90°] gemeten worden. Uit tabel 4.1 blijkt dat de preferentiële oriëntatie slechts in een beperkt Ψ-interval bepaald kan worden. Ondanks deze beperking zal een volledige preferentiële-oriëntatiemeting uitgevoerd kunnen worden met de GXRD, indien de kristallieten groeien met bepaalde roostervlakken preferentieel evenwijdig georiënteerd met het specimenoppervlak. Dit zal aangetoond worden in paragraaf 4.2.2.

4.2.2 Bepaling van het Ψ-interval

Voor een kubisch rooster wordt de hoek die ingesloten wordt tussen de roostervlakfamilies {hkl} en {h'k'l'} gegeven door [AND71]:

$$\beta = Bg\cos\frac{hh'+kk'+ll'}{((h^2+k^2+l^2)(h'^2+k'^2+l'^2))^{\frac{1}{2}}} \qquad 4.2$$

Laten we veronderstellen dat de preferentiële-oriëntatiefaktoren van een polykristallijn kubisch materiaal onafhankelijk zijn van ω. Kristallieten van het polykristallijn materiaal waarvan de (hkl)-roostervlakken evenwijdig georiënteerd zijn met het specimenoppervlak hebben volgens formule 4.2 (h'k'l')-roostervlakken die een hoek β insluiten met de (hkl)-roostervlakken. Voor de (h'k'l')-roostervlakken geldt: Ψ=β. Indien de (hkl)-roostervlakken preferentieel evenwijdig georiënteerd zijn met het specimenoppervlak en dus een maximum vertonen in de $p_{hkl}(\Theta_1,\omega=0)$-curve voor Ψ=0 korrespondeert hiermee een maximum in de $p_{h'k'l'}(\Theta_1,\omega=0)$-curve voor Ψ=β. Immers de preferentiële oriëntatiefaktoren zijn onafhankelijk van ω.

We kunnen ons dan ook afvragen in welk Ψ-interval de $p_{h'k'l'}(\Theta_{1i},\omega=0)$-faktoren gemeten moeten worden opdat al de (hkl)-roostervlakken die preferentieel evenwijdig georiënteerd zijn met het specimenoppervlak uit de resulterende $p_{h'k'l'}(\Theta_{1i},\omega=0)$-curve afgeleid kunnen worden.

Berekenen we dit Ψ-interval voor de {220}-roostervlakfamilie van een kubisch rooster. Voor dit rooster kunnen we veronderstellen dat h≥k≥l en stellen we k=l, dan volgt uit formule 4.2:

$$\beta(h,k) = Bg\cos\frac{2(h+k)}{(8\cdot(h^2+2\cdot k^2))^{\frac{1}{2}}} \qquad 4.3$$

In formule 4.3 wordt l=k gesteld omdat de grootst mogelijke l-waarde de grootste β(h,k)-waarde levert d.w.z. het ruimste Ψ-interval. Indien k daarenboven vervangen wordt door γ.h (met γ gelijk aan 0 of 1) bekomen we:

$$\beta(\gamma) = Bg\cos\frac{1+\gamma}{(2(1+2\gamma^2))^{\frac{1}{2}}} \qquad 4.4$$

Uit formule 4.4 volgt dat $\beta(\gamma)$ maximaal wordt voor γ=0. β bedraagt dan 45°. Dit resultaat laat ons toe te besluiten dat indien de $p_{220}(\Theta_1,\omega)$-faktoren onafhankelijk zijn van ω uit de $p_{220}(\Theta_1,\omega=0)$-curve, bepaald in het Ψ-interval [0,45°], al de (hkl)-roostervlakken afgeleid kunnen worden die preferentieel evenwijdig georiënteerd zijn met het specimenoppervlak. Uit tabel 4.1 volgt dat de (220)-roostervlakreflektie van het k.v.g.-TiN in het Ψ-interval [0,45°] gemeten kan worden.

Daar TiN en AISI 304 een k.v.g.-struktuur hebben en AISI H13 door een k.r.g.-struktuur benaderd wordt geldt formule 4.2. De preferentiële oriëntatie van de substraatmaterialen en de TiN-deklaag kan dan ook volledig bepaald worden door metingen van $p_{220}(\Theta_1)$ in het Ψ-interval [0°,45°]. Voorwaarde is echter dat de preferentiële-oriëntatiefaktoren onafhankelijk zijn van ω.

4.2.3 De preferentiële-oriëntatiebepaling

• De spreidingsmaat op de preferentiële-oriëntatiefaktoren

De spreidingsmaat op de preferentiële-oriëntatiefaktoren $p_{hkl}(\Theta_{1i},\omega_j)$ kan analoog aan de uitdrukking voor de verbeterde dispersie gedefinieerd worden. Deze definitie is noodzakelijk om na te gaan of een specimen al dan niet preferentieel-oriëntatievrij is. Indien de preferentiële-oriëntatiefaktoren $p_{hkl}(\Theta_1,\omega_j)$ bepaald worden in N-diskrete stappen in het ω-interval [0,360°] wordt de spreidingsmaat gegeven door:

$$s_{hkl}(\Theta_1) = \left(\frac{1}{N-1}\sum_{j=1}^{N}(p_{hkl}(\Theta_1,\omega_j) - \overline{p_{hkl}(\Theta_1)})^2\right)^{\frac{1}{2}} \qquad 4.5a$$

met

$$\overline{p_{hkl}(\Theta_1)} = \frac{1}{N}\sum_{j=1}^{N} p_{hkl}(\Theta_1,\omega_j) \qquad 4.5b$$

Een analoge spreidingsmaat wordt gedefinieerd voor $p_{hkl}(\Theta_{1i},\omega)$:

$$s_{hkl}(\omega) = \left(\frac{1}{N-1}\sum_{i=1}^{N}(p_{hkl}(\Theta_{1i},\omega) - \overline{p_{hkl}(\omega)})^2\right)^{\frac{1}{2}} \qquad 4.6a$$

met

$$\overline{p_{hkl}(\omega)} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} p_{hkl}(\Theta_{1i},\omega) \qquad 4.6b$$

Het Ψ-interval waarin de $p_{hkl}(\Theta_{1i},\omega=0)$-faktoren in N-diskrete stappen gemeten worden volgt uit paragraaf 4.2.2. Uit de $p_{220}(\Theta_{1i},\omega=0)$-curve in het Ψ-interval [0°,45°] ($0 \leq \Theta_{obs} - \Theta_{1i} \leq 45°$) kunnen al de (hkl)-roostervlakken die preferentieel evenwijdig georiënteerd zijn aan het specimenoppervlak afgeleid worden.

Een grenswaarde voor de hoger gedefinieerde spreidingsmaten dient gedefinieerd te worden waarbinnen men kan spreken van een preferentieel-oriëntatievrij specimen. Onder voorwaarde dat een statistisch representatief aantal kristallieten aan de diffraktievoorwaarde kan voldoen zal de bepaling van $p_{hkl}(\Theta_{1i},\omega_j)$ voor iedere Θ_1- en ω-positie dezelfde waarde opleveren. Men werkt dan met een ideaal-statistisch-set, waarvoor in principe de verbeterde dispersie op $p_{hkl}(\Theta_1,\omega)$ als grenswaarde genomen kan worden (zie paragraaf 4.1). Praktisch heeft men echter bij dit type metingen zelden te maken met een ideaal-statistisch-set.

De grenswaarde op de spreidingsmaten volgt uit de bepaling van de spreidingsmaat op de preferentiële-oriëntatiefaktoren van een TiN-poeder; poeders zijn immers per definitie preferentieel-oriëntatievrij, mits de nodige voorzorgsmaatregelen in acht worden genomen. Voor de bepaling van de preferentiële-oriëntatiefaktoren van het TiN-poeder worden de drie roostervlakken geselekteerd met de grootste relatieve intensiteit. Dit zijn de (111)-, (200)- en (220)-roostervlakreflekties die met de GXRD gemeten kunnen worden in de korresponderende $[\Psi_-,\Psi_+]$-intervallen gegeven in tabel 4.1.

Een willekeurig specimen is preferentieel-oriëntatievrij, indien de spreidingsmaat op de preferentiële-oriëntatiefaktoren kleiner of gelijk is aan de grenswaarde bepaald voor het TiN-poeder; dit op voorwaarde dat het ekwivalent aantal reflekterende korrels van het willekeurige specimen, groter of gelijk is aan het ekwivalent aantal reflekterende korrels van het TiN-poeder. Het ekwivalent aantal reflekterende korrels n_{eq} wordt bepaald uit de korrelgrootte en de ekwivalente dikte t_{eq} (zie formule 1.13a). Is de korrelgrootte kleiner dan t_{eq}, dan worden de korrels als sferen benaderd en is n_{eq} gelijk aan het kotiënt van het diffrakterende volume met het gemiddelde volume ingenomen door een korrel. Indien de korrels groter zijn dan t_{eq} worden de korrels als schijfjes benaderd en is n_{eq} gelijk aan het kotiënt van het belicht oppervlak met de gemiddelde oppervlakte van een schijfje.

• Bepaling van $s_{hkl}(\Theta_1)$ voor het TiN-poeder

$s_{hkl}(\Theta_1)$ (zie formule 4.5a) wordt berekend uit de $p_{hkl}(\Theta_1,\omega_j)$-waarden die in diskrete ω-stappen van 9° bepaald worden in het ω-interval [0,360°]. De intensiteitsmetingen van de verschillende roostervlakreflekties worden uitgevoerd bij drie verschillende Θ_1-waarden. Hiermee korresponderen drie belichte ekwatoriale-lengten (zie formule 2.1). De axiaal belichte lengte wordt beperkt door het plaatsen van een 10mm scherm (zie paragraaf 2.2.2). Indien rekening gehouden wordt met de axiale divergentie van de X-stralenbundel volgt uit de ekwatoriale- en de axiale-lengte de belichte oppervlakte.

In tabel 4.2 wordt de relatieve $s_{hkl}(\Theta_1)$-waarde gegeven voor de (111)-, (200)- en (220)-roostervlakreflekties van het TiN-poeder. Tevens is in deze tabel het belicht oppervlak en de ekwivalente dikte t_{eq} opgenomen. t_{eq} wordt bepaald omheen het maximum van de roostervlakreflektie in het 2Θ-interval $2\Theta_{obs}\pm0.75°$. t_{eq} is kleiner dan de gemiddelde X-stralendiffraktometrische korrelgrootte die 22µm bedraagt (zie Appendix C). Uit deze waarde en het belicht oppervlak volgt n_{eq} (zie tabel 4.2).

Tabel 4.2

Belicht oppervlak, t_{eq}, de relatieve $s_{hkl}(\Theta_1)$-waarde voor de (111)-, (200)- en (220)-roostervlakreflekties van het TiN-poeder en n_{eq}. $p_{hkl}(\Theta_1,\omega_j)$ werd bepaald in diskrete ω-stappen van 9° in het ω-interval [0,360°] (N=40).

Θ_1	belicht oppervlak (mm^2)	Roostervlakreflektie						n_{eq}
		(111)		(200)		(220)		
		t_{eq} (µm)	$s_{111}(\Theta_1)$	t_{eq} (µm)	$s_{200}(\Theta_1)$	t_{eq} (µm)	$s_{220}(\Theta_1)$	
15°	39,9	0,77	0,035	0,79	0,050	0,85	0,057	$1{,}0.10^5$
30°	20,6	0,96	0,067	1,11	0,067	1,35	0,064	$5{,}4.10^4$
45°	14,6	0,61±0,03	0,095	0,96±0,02	0,096	1,57	0,081	$3{,}8.10^4$

Uit tabel 4.2 blijkt dat $s_{hkl}(\Theta_1)$ toeneemt met een dalend ekwivalent aantal reflekterende korrels. Hieruit blijkt een toename van de spreidingsmaat naarmate men meer afwijkt van een ideaal-statistisch-set diffrakterende korrels.

- **Bepaling van $s_{hkl}(\omega)$ voor het TiN-poeder**

$s_{220}(\omega)$ (zie formule 4.6a) wordt voor het TiN-poeder berekend uit de $p_{hkl}(\Theta_{1i},\omega=0)$-waarden bij een arbitraire ω-waarde (per definitie wordt ω gelijk gesteld aan 0). De (220)-roostervlakreflektie wordt in diskrete stappen van 2°gemeten in het $[\Psi_-,\Psi_+]$-interval: [-0,2°,45,8°].

Bij de preferentiële-oriëntatiefaktoren hoort een ekwivalent aantal reflekterende korrels n_{eq}. In figuur 4.1 wordt op de linkerordinaat t_{eq} voor de (220)-roostervlakreflektie in het $[\Psi_-,\Psi_+]$-interval [0,45°] voorgesteld. Daar de korrelgrootte van het TiN-poeder groter is dan t_{eq} wordt n_{eq} bepaald uit het belicht oppervlak. Daar met vaste divergentiehoeken wordt gewerkt wijzigt de ekwatoriaal belichte lengte (zie formule 2.1) en de ekwatoriale doormeter van de gediffrakteerde bundel (zie formule 2.4) als funktie van Θ_1. Vermits de totaal gediffrakteerde intensiteit geregistreerd moet worden, dient de ekwatoriale doormeter van de gediffrakteerde bundel kleiner te zijn dan de nuttige hoogte van de detektieoptiek. Hierdoor wordt met verschillende divergentiehoeken ζ gewerkt. Op de rechterordinaat van figuur 4.1 vindt men het belicht oppervlak en de korresponderende n_{eq}. In de figuur worden de verschillende divergentiehoeken aangeduid met ζ.

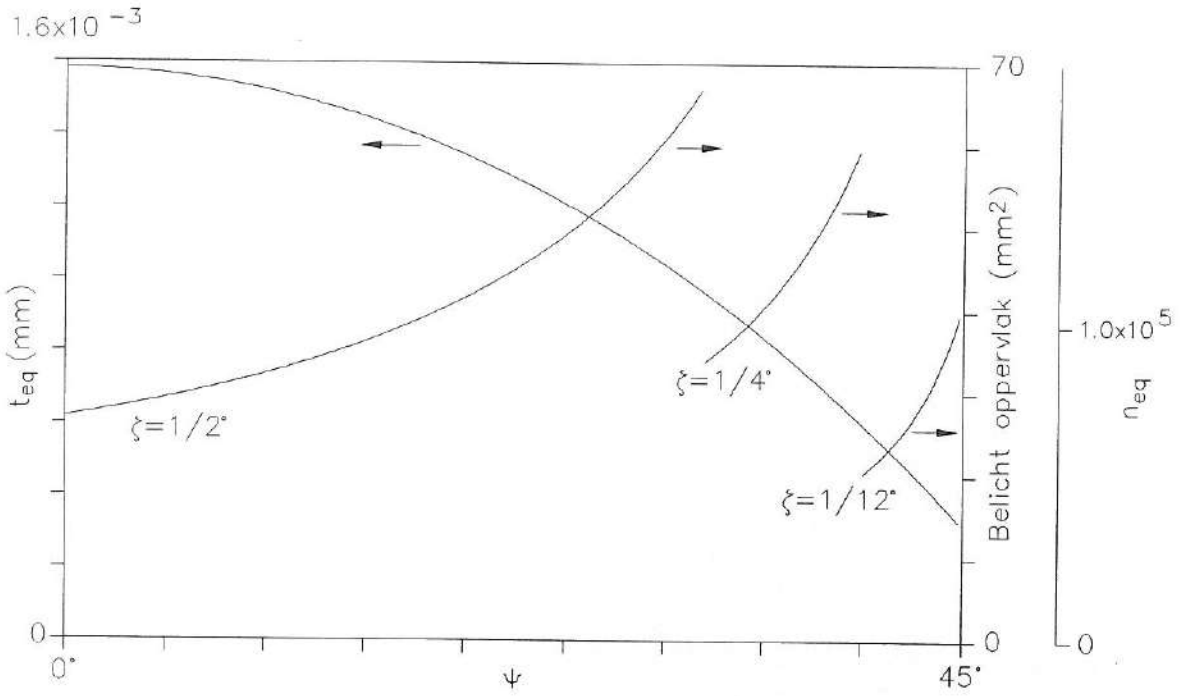


Fig. 4.1
De ekwivalente diepte (linkerordinaat), het belicht oppervlak en het ekwivalent aantal reflekterende korrels (rechterordinaat) van de (220)-roostervlakreflektie in het Ψ-interval [0,45°]. ζ: divergentiehoek.

Voor het preferentieel-oriëntatievrij specimen levert de berekening van $s_{220}(\omega)$, uit de $p_{220}(\Theta_{1i},\omega=0)$-waarden in het $[\Psi_-,\Psi_+]$-interval [0,45°], een relatieve waarde op van 0,052 (N=24).

4.2.4 Besluit

Opdat een willekeurig specimen preferentieel-oriëntatievrij zou zijn, dient de relatieve $s_{hkl}(\Theta_1)$-waarde in het ω-interval [0,360°] en de relatieve $s_{hkl}(\omega)$-waarde in het hoger bepaalde $[\Psi_-,\Psi_+]$-interval, kleiner te zijn dan een grenswaarde. Indien het ekwivalent aantal reflekterende korrels in het willekeurige specimen vergelijkbaar is met of groter dan het ekwivalent aantal reflekterende korrels in het TiN-poeder dan zijn de relatieve $s_{hkl}(\Theta_1)$-waarde en de relatieve $s_{hkl}(\omega)$-waarde die vermeld staan respektievelijk in tabel 4.1 en paragraaf 4.2.3 bruikbare grenswaarden. We stellen derhalve de grenswaarden op de relatieve $s_{hkl}(\Theta_1)$- en $s_{hkl}(\omega)$-waarden gelijk aan 0,1. Dit is de spreidingsmaat die korrespondeert met het kleinst aantal reflekterende korrels voor het TiN-poeder: $n_{eq}=4.10^4$ (zie tabel 4.2 voor $\Theta_1=45°$).

Indien epitaxiale groei van de deklaag op het substraatoppervlak niet belangrijk is dan volstaan metingen van $p_{220}(\Theta_{1i},\omega)$ in het Ψ-interval [0,45°]. Uit deze metingen kunnen immers al de (hkl)-roostervlakken afgeleid worden die preferentieel evenwijdig groeien met het specimenoppervlak. De deklaag is preferentieel-oriëntatievrij indien $s_{hkl}(\omega)$ en $s_{hkl}(\Theta_1)$ kleiner zijn dan de hoger bepaalde grenswaarden.

Indien de preferentiële-oriëntatiefaktoren onafhankelijk zijn van ω, biedt een voorstelling van de genormaliseerde $p_{hkl}(\Theta_{ii},\omega=0)$-waarde op de Ψ-schaalverdeling van de stereografische projektie geen voordelen. Het gebruik van een lineaire Ψ-schaal ligt dan ook voor de hand.

4.3 Probleemstelling

4.3.1 Inleiding

Kristallografisch kunnen kristallieten op drie wijzen op een substraat groeien. 1)Volledig willekeurig, 2)met een bepaald roostervlak evenwijdig met het substraatoppervlak (men heeft dan te maken met een preferentieel georiënteerde deklaag) of 3)met een ruimtelijke korrelatie tussen de kristalroosters van substraatmateriaal en deklaag: epitaxie.

Men kan aannemen dat bij voorkeur kiemen gevormd worden met de laagste grensvlakenergie. Epitaxie treedt dus enkel op wanneer een minimum in de grensvlakenergie optreedt voor de overeenstemmende deklaag-substraat-oriëntatie [GEB73]. Uitwendige faktoren kunnen deze situatie verstoren; we denken hier bijvoorbeeld aan het ionenbombardement vanuit het plasma.

4.3.2 De preferentiële oriëntatie van TiN-deklagen: een literatuurstudie

Beperken we ons tot een literatuurstudie over de preferentiële oriëntatie van TiN-deklagen. We merken op dat tot op heden geen afdoende verklaring is geformuleerd voor het optreden van preferentieel georiënteerde TiN-deklagen. De studie van de groei van TiN-deklagen is hoofdzakelijk gebaseerd op klassieke X-stralendiffraktietechnieken, meestal in een Bragg-Brentano-geometrie [KOB78], [JAC84], [LEM84], [GAB84], [RUD88], [VAL88B], [HAS89], [PET89], [MUS89], [MUS90] en [SCH89]; sporadisch wordt ook gebruik gemaakt van een Seemann-Bohlin konfiguratie [SUN83]. Besluiten aangaande de preferentiële oriëntatie van de deklaag zijn dan gebaseerd op het vergelijken van de gemeten intensiteiten van de respektievelijke roostervlakreflekties met de intensiteiten gemeten op een poeder of de intensiteitswaarden in de korresponderende JCPDS-tabel. Zoals reeds hoger gesteld werd, bekomt men met deze diffraktietechnieken slechts beperkte informatie over de eventueel optredende preferentiële oriëntatie van de deklaag.

Sundgren et al. [SUN83] neemt geen preferentiële oriëntatie waar voor TiN-deklaag afgezet via de katodeverstuiving-ionenplateertechniek bij een temperatuur van ±500°C op staal, koper, SiO_2 en Al. Een lichte verhoging in de intensiteit van de (220)-roostervlakreflektie wordt waargenomen door Jacobson et.al. [JAC84] voor TiN afgezet bij depositietemperaturen van 500°C en 350°C op sneldraaistaal met een plasmaondersteund Ti-verdampingsproces. Lemperière et al. [LEM84] stellen een uitgesproken (111) preferentiële oriëntatie vast voor TiN-deklagen afgezet met de magnetron katodeverstuiving-ionenplateertechniek waarbij de biasspanning van 0V tot -200V gewijzigd wordt. De TiN-deklaag wordt afgezet op Si één-kristallen, Be en glas. Een studie van de invloed van de biasspanning op de preferentiële oriëntatie van TiN-deklagen afgezet met de verdampingsionenplateertechniek werd

beschreven door Kobayashi et al. [KOB78] : met toenemende biasspanning, van -200 naar -950V, neemt men een verandering waar in preferentiële oriëntatie van (111) naar (220). De invloed van de depositieparameters op de preferentiële oriëntatie van de deklaag wordt eveneens getoond door Gabriel et al. [GAB84] op TiN-deklagen afgezet met de verdampingsionplateertechniek en dit met een biasspanning van -1kV. Een verhoging van de depositiesnelheid van 10nm.s^{-1} tot 30nm.s^{-1} bij een konstante stroomdichtheid van 1,1mA.cm^{-2} resulteert in een wijziging van de preferentiële oriëntatie van (200) naar (111) en een verandering in stroomdichtheid van 0,7mA.cm^{-2} naar 1,5mA.cm^{-2} bij een konstante depositiesnelheid van 10nm.s^{-1} resulteert in een preferentiële-oriëntatiewijziging van (111) naar (200). Als substraatmateriaal wordt in deze studie het kogellagerstaal EN31 gebruikt. Op basis van deze resultaten stelt Sundgren in zijn overzichtsartikel [SUN85] dat sommige resultaten in de literatuur tegenstrijdig blijken te zijn maar dat hoofdzakelijk een (111) preferentiële oriëntatie van de TiN-deklaag wordt gerapporteerd.

We geven nu een verder overzicht vanaf 1985 tot op heden. Rudigier et al. [RUD88] toonden een wijziging aan in de preferentiële oriëntatie van TiN-deklagen aangebracht met de verdampingsionenplateertechniek op sneldraaistaal. De oriëntatie bleek af te hangen van de depositiesnelheid en de aangelegde biasspanning en resulteerde respektievelijk in een wijziging in de preferentiële oriëntatie van (111) naar (200) bij toenemende afzettingssnelheid en wijziging van preferentieel oriëntatie vrij naar (111) bij toenemende biasspanning van -20V naar -100V. Een onderzoek van de preferentiële oriëntatie van TiN-deklagen afgezet met de magnetron katodeverstuiving-ionenplateertechniek op sneldraaistaal werd uitgevoerd door Petrov et al. [PET89]. In deze experimenten verhoogt de ionenstroomdichtheid met toenemende biasspanning. Met een biasspanning lager dan -200V wordt een gekombineerde (200) en (220) preferentiële oriëntatie waargenomen. Een depositie uitgevoerd met een hogere biasspanning resulteert in een textuurloze deklaag. De invloed van de biasspanning op de preferentiële oriëntatie werd eveneens gerapporteerd door Hashimoto et al. [HAS89] op deklagen aangebracht met de magnetron katodeverstuiving-ionenplateertechniek: een toename in biasspanning van 0V tot -920V resulteerde in een preferentiële-oriëntatieverandering van (111) naar (200). Als substraatmateriaal werden door deze auteurs verschillend georiënteerde Si één-kristallen en SiO_2 gebruikt.

Valvoda et al. [VAL88B] beschrijven ondermeer de preferentiële oriëntatie als funktie van de laagdikte (laagdikte: 1µm-12µm) van gesputterde TiN-deklagen afgezet met een biasspanning van -50V en een stroomdichtheid van 0,6mA.cm^{-2}. Voor een laagdikte tussen 5 en 6µm vindt men een maximum in de (111) preferentiële oriëntatie. Als substraatmateriaal wordt een staalsoort gebruikt bestaande uit 12%Cr en 5%Ni.

Musil et al. [MUS89] en [MUS90] bestudeerden TiN-deklagen afgezet met de magnetron katodeverstuiving-ionenplateertechniek. In deze studies wordt tevens aangetoond dat de preferentiële oriëntatie best bestudeerd wordt als funktie van de energie die per

volume-eenheid gedissipeerd wordt in de groeiende deklaag S_E (zie formule 1.2). Deze auteurs stellen een (111)-preferentiële oriëntatie vast indien in de deklaag tussen 0,25W.cm^{-2} en 1,0W.cm^{-2} gedissipeerd wordt en de biasspanning groter is dan -50V.

Tijdens een lage temperatuur afzetting ($T_S<0.3T_M$, met T_S de absolute depositietemperatuur en T_M de absolute smelttemperatuur van de deklaag) geldt algemeen dat deklagen groeien met een kolomstruktuur. Dit gebeurt meestal met een bepaalde roostervlakfamilie evenwijdig met het substraatoppervlak; voor materialen met een k.v.g. struktuur, dus ook voor TiN, zijn dit de (111) roostervlakken [GRE90]. Verschillende theoretische verklaringen worden aangehaald om het optreden van deze preferentiële oriëntatie te verklaren. Ze zijn gebaseerd op 1)minimisatie van de oppervlakteënergie en 2) verschillen in kondensatiekoëfficiënt van de verschillende kristalvlakken van de groeiende deklaag. Tevens is er een duidelijke invloed van de depositieparameters op de waargenomen preferentiële oriëntatie van de TiN-deklaag.

In de literatuur vindt men resultaten bekomen met TEM, waarbij men informatie bekomt over de groei van de individuele kristallieten van de deklaag. Dit onderzoek toont de invloed van de kristaloriëntatie van het substraatmateriaal aan op de groei van de deklaag. Sundgren et al. [SUN86B] namen epitaxiale groei waar van TiN op (111) en (110) georiënteerde MgO éénkristallen. TiN en MgO hebben beide dezelfde kristalstruktuur, tevens zijn hun roosterparameters in goede overeenstemming (a_{TiN}=0.4213nm, a_{MgO}=0.4240nm). De groei van een TiN deklaag aangebracht met magnetron katodeverstuiving-ionenplateertechniek op een meerfazig substraatmateriaal werd besproken door Hultman et al. [HUL85] en Helmersson et al. [HEL86]. Beiden gebruikten een gereedschapsstaal met een martensitische matrix waarin zich metaalkarbiden bevinden. Epitaxiale groei wordt enkel waargenomen tussen vanadiumkarbiden en TiN. Er wordt geen epitaxiale groeirelatie waargenomen tussen de TiN-deklaag en de martensitische matrix en de andere karbiden. In een verdere studie stelt dezelfde groep dat afhankelijk van de depositievoorwaarden en de resulterende korrelgrootte van de TiN-deklaag epitaxiale groei kan waargenomen worden tussen een martensitische matrix en een TiN-deklaag [HUL91]. Voor relatief grote TiN-korrels wordt epitaxiale groei tussen de (200)-roostervlakken van α-Fe en de (200)-roostervlakken van de TiN-deklaag wordt waarbij de (200)-roostervlakken van α-Fe en de (220)-roostervlakken van de TiN-deklaag loodrecht op het specimenoppervlak staan. Tussen kleine TiN-korrels en de martensitische matrix wordt geen epitaxiale groei waargenomen. Tussen het austenitisch substraatmateriaal AISI 304 en de TiN-deklaag worden volgende epitaxiale groeirelaties waargenomen: [011], [111], [001] en [112] [SCH89]. De dominante preferentiële oriëntatie van de (220)-roostervlakken wordt door deze auteurs in verband gebracht met een (220)-preferentiële oriëntatie van het substraatmateriaal.

Verschillende commerciële staalsoorten worden als substraatmateriaal aangewend. Zoals hoger beschreven werd heeft de struktuur van het substraatmateriaal invloed op de groei van de TiN-deklaag. Verder wordt niet steeds de laagdikte van de onderzochte deklaag vermeld, wat de interpretatie van de resultaten bemoeilijkt daar de preferentiële oriëntatie van de deklaag kan wijzigen met de laagdikte. Tevens worden verschillende plasma ondersteunde

vacuümdepositietechnieken aangewend om de TiN-deklaag aan te brengen. Door de verscheidenheid in aangewende depositietechnieken worden deklagen afgezet met sterk verschillende depositieparameters. Een probleem met de gepubliceerde gegevens is dan ook dat ze niet alle in een juist perspektief te plaatsen zijn daar niet alle belangrijke fysische parameters van het depositieproces vermeld worden (zie paragraaf 1.2.3). Dit leidt tot een schijnbaar gebrek aan konvergentie van de resultaten in de literatuur. Ondanks deze vaststelling is er toch getracht de meest relevante preferentiële oriëntatie gegevens te vermelden.

Uit deze literatuurstudie blijkt dat een grondig onderzoek van de preferentiële oriëntatie van TiN-deklagen gewenst is. Een preferentieel-oriëntatieonderzoek dient als funktie van de depositieparameters bij verschillende laagdiktes uitgevoerd te worden. De invloed van de depositieparameters op de deklaag wordt best beschreven met de parameter S_E (zie formule 1.2). Gezien de nadelen van de klassieke X-stralendiffraktiemetoden om de preferentiële oriëntatie van deklagen te bepalen, is de metode gebaseerd op de GXRD-geometrie een goede aanvulling.

4.4 Meting van de preferentiële oriëntatie van de substraatmaterialen

4.4.1 Inleiding

Als substraatmateriaal wordt het martensitisch-warmwerkstaal AISI H13 en het austenitisch roestvaststaal AISI 304 gebruikt. De kristallografische struktuur en roosterparameters voor AISI H13 en AISI 304 kunnen respektievelijk beschreven worden door deze van α-Fe en γ-Fe (zie paragraaf 1.3). Een oppervlakteruwheid R_a van 0,02μm wordt bekomen door polijsten. Vóór het bedekken worden de substraten chemisch gereinigd waarna ze in de ionenplateerinstallatie worden opgewarmd tot 400±25°C en ionengeëtst gedurende 900s bij een ionenstroomdichtheid van $1,6 \pm 0,2 mA/cm^{-2}$ en een spanningsverschil V van 260V. Met deze procesparameters wordt de martensitische toplaag op het AISI 304 substraatoppervlak verwijderd (zie paragraaf 3.2). Optisch reflektie-mikroskopisch onderzoek van de specimens toont een doormeter van $25 \pm 5\mu m$ voor de korrels van AISI 304. De martensitische matrix van AISI H13 heeft een gelamineerde struktuur die benaderd kan worden door cilindrische korrels met een lengte en breedte respektievelijk niet groter dan 11μm en 1,2μm.

Uit de literatuurstudie (zie paragraaf 4.3.2) blijkt dat de groei van de deklaag bepaald kan worden door de struktuur en de preferentiële oriëntatie van de kristallieten van het substraatmateriaal. De karakterizatie van een eventuele preferentiële oriëntatie van de substraten ligt dan ook voor de hand en wordt hier uitgevoerd na de ionenetsstap. In volgende paragrafen wordt dit onderzocht waarbij we ons beperken tot het bepalen van roostervlakken die eventueel preferentieel evenwijdig georiënteerd zijn met het substraatoppervlak.

4.4.2 Bepaling van $s_{hkl}(\Theta_1)$ voor de substraatmaterialen

Naar analogie met de bepaling van de relatieve spreidingsmaat op de $p_{hkl}(\Theta_1,\omega_j)$-waarden voor het TiN-poeder wordt de relatieve $s_{hkl}(\Theta_1)$-waarde berekend voor de substraatmaterialen. Hiertoe worden de preferentiële-oriëntatiefaktoren van de (110)- en (200)-roostervlakreflekties van AISI H13 en de (111)-,(200) en (220)-roostervlakreflekties van AISI 304 bepaald in diskrete stappen van 9° in het ω-interval [0,360°].

In tabel 4.3a wordt voor de verschillende roostervlakreflekties van AISI H13 bij drie invalshoeken Θ_1 de relatieve $s_{hkl}(\Theta_1)$-waarden gegeven voor de (110)- en (200)-roostervlakreflektie. Tevens vindt men in deze tabel de belichte oppervlakte en de ekwivalente dikte t_{eq} terug. Veronderstellen we dat de lengteas van de cilindrische korrels evenwijdig is met het substraatoppervlak dan volgt uit tabel 4.3a dat t_{eq} groter is dan de diameter van de cilindrische korrels. Daar de lengte en de hoogte van de cilindrische korrels niet groter is dan respektievelijk 11μm en 1,2μm volgt het minimaal ekwivalent aantal reflekterende korrels n_{eq} uit het kotiënt van het diffrakterende volume met het maximale volume ingenomen door een korrel. In tabel 4.3a vindt men de minimale n_{eq}-waarden voor de (200)-roostervlakreflektie terug.

Tabel 4.3a

Belicht oppervlak, t_{eq}, relatieve $s_{hkl}(\Theta_1)$-waarde voor de (110)- en (200)-roostervlakreflekties van AISI H13 en het ekwivalent aantal reflekterende korrels n_{eq}. $p_{hkl}(\Theta_1,\omega_j)$ werd bepaald in diskrete ω-stappen van 9° in het ω-interval [0,360°] (N=40).

Θ_1	belicht oppervlak (mm^2)	Roostervlakreflektie				n_{eq}
		(110)		(200)		
		t_{eq} (μm)	$s_{110}(\Theta_1)$	t_{eq} (μm)	$s_{200}(\Theta_1)$	
15°	39,9	2,3	0,027	2,4	0,032	$>7{,}7.10^6$
30°	20,6	3,3	0,030	3,9	0,026	$>6{,}5.10^6$
45°	14,6	3,1	0,042	4,7	0,034	$>5{,}5.10^6$

In tabel 4.3b wordt naast het belicht oppervlak de ekwivalente dikte t_{eq} en de relatieve $s_{hkl}(\Theta_1)$-waarde getabelleerd voor de verschillende roostervlakreflekties van AISI 304. Tevens vindt men in deze tabel het ekwivalent aantal reflekterende korrels n_{eq}. Wegens de korrelgrootte van AISI 304 wordt de relatieve $s_{hkl}(\Theta_1)$-waarde slechts voor één invalshoek Θ_1 bepaald. Immers n_{eq} dient groter te zijn dan 4.10^4 (zie paragraaf 4.2.4).

Tabel 4.3b
Belicht oppervlak, t_{eq}, relatieve $s_{hkl}(\Theta_1)$-waarde voor de (111)-, (200)- en (220)-roostervlakreflekties van AISI 304 en n_{eq}. $p_{hkl}(\Theta_1,\omega_j)$ werd bepaald in diskrete ω-stappen van 9° in het ω-interval [0,360°] (N=40).

Θ_1	belicht oppervlak (mm^2)	Roostervlakreflektie						n_{eq}
		(111)		(200)		(220)		
		t_{eq} (µm)	$s_{111}(\Theta_1)$	t_{eq} (µm)	$s_{200}(\Theta_1)$	t_{eq} (µm)	$s_{220}(\Theta_1)$	
15°	39,9	2,3	0,062	2,4	0,061	2,4	0,065	$8{,}1.10^4$

Uit tabellen 4.3a en 4.3b blijkt dat n_{eq} voor beide substraatmaterialen groter is dan 4.10^4. Tevens is de relatieve $s_{hkl}(\Theta_1)$-waarde kleiner dan de vooropgestelde grenswaarde (zie paragraaf 4.2.4). Hieruit volgt dat de $p_{hkl}(\Theta_1,\omega_j)$-waarden van AISI H13 en AISI 304 onafhankelijk zijn van ω. Dit betekent dat de oriëntatie van de kristallieten van de substraatmaterialen onafhankelijk is van ω. Het volstaat derhalve bij één ω-waarde te meten, deze stellen we arbitrair gelijk aan 0.

4.4.3 Bepaling van $s_{hkl}(\omega)$ voor de substraatmaterialen

In paragraaf 4.4.2 werd aangetoond dat de preferentiële-oriëntatiefaktoren onafhankelijk zijn van ω. Voor een volledige preferentiële-oriëntatiekarakterizatie volstaat het dan ook $s_{hkl}(\omega)$ voor een willekeurige roostervlakreflektie in het Ψ-interval [0,90°] te bepalen. Daar dit niet uitvoerbaar is beperken we het onderzoek naar kristallieten met roostervlakken die preferentieel evenwijdig geörienteerd zijn met het substraatoppervlak. In paragraaf 4.2.2 werd aangetoond dat een bepaling van $p_{220}(\Theta_{1i},\omega=0)$ in het Ψ-interval [0,45°] volstaat. Uit tabel 4.1 blijkt dat deze bepaling mogelijk is voor AISI 304 (zie tabel 4.1). Voor AISI H13 (zie tabel 4.1) kan de (110)-roostervlakreflektie slechts in het $[\Psi_-,\Psi_+]$-interval [-34,4°,34,4°] gemeten worden en valt de tweede orde reflektie of de (220)-roostervlakreflektie buiten het meetbereik van de GXRD. Een analoge redenering aan die in paragraaf 4.2.2 met de (200)-roostervlakreflektie (buiten (110) de enig andere met de GXRD waarneembare roostervlakreflektie van AISI H13) levert het $[\Psi_-,\Psi_+]$-interval [0;54,74°] op. Uit tabel 4.1 blijkt dat $p_{200}(\Theta_{1i},\omega=0)$ tot een maximale Ψ_+-waarde van 53° gemeten kan worden, experimenteel echter beperkt tot 51,1°. Benaderend kan dan ook gesteld worden dat $p_{200}(\Theta_{1i},\omega=0)$ in het $[\Psi_-,\Psi_+]$-interval [0;54,74°] te bepalen is.

De (220)-roostervlakreflektie van AISI 304 en de (200)-roostervlakreflektie van AISI H13 worden in de respektievelijke Ψ-intervallen [0,45°] en [0;54,77°] gemeten in stappen van 2°. Hieruit worden de preferentiële-oriëntatiefaktoren berekend. Voor de (220)-roostervlakreflektie van AISI 304 wordt t_{eq} op de linkerordinaat van figuur 4.2a voorgesteld in het Ψ-interval [0,45°]. In figuur 4.2b wordt op de linkerordinaat t_{eq} voorgesteld van de (200)-roostervlakreflektie van AISI H13 in het Ψ-interval [0;54,74°]. Figuren 4.2a en 4.2b tonen op de rechterordinaat de belichte oppervlakte waarbij ζ de

verschillende divergentiehoeken aangeeft (zie paragraaf 4.2.3). Het ekwivalent aantal reflekterende korrels n_{eq} korresponderend met het belicht oppervlak wordt in figuur 4.2a op de rechterordinaat aangeduid.

Figuur 4.2a toont dat n_{eq} voor de preferentiële-oriëntatiemeting op AISI 304 groter is dan 4.10^4. In figuur 4.2b wordt voor AISI H13 uit t_{eq} en de belichte oppervlakte het diffrakterend volume bepaald. Uit deze waarde en de korrelgrootte van AISI H13 volgt dat het kleinste diffrakterende volume meer dan 4.10^4 ekwivalent aantal reflekterende korrels bevat.

Voor beide substraatmaterialen is het berekenen van $s_{hkl}(\omega)$ relevant. De berekening van de relatieve $s_{hkl}(\omega)$-waarden van AISI H13 en AISI 304 levert respektievelijk 0,041 (N=27) en 0,11 (N=23).

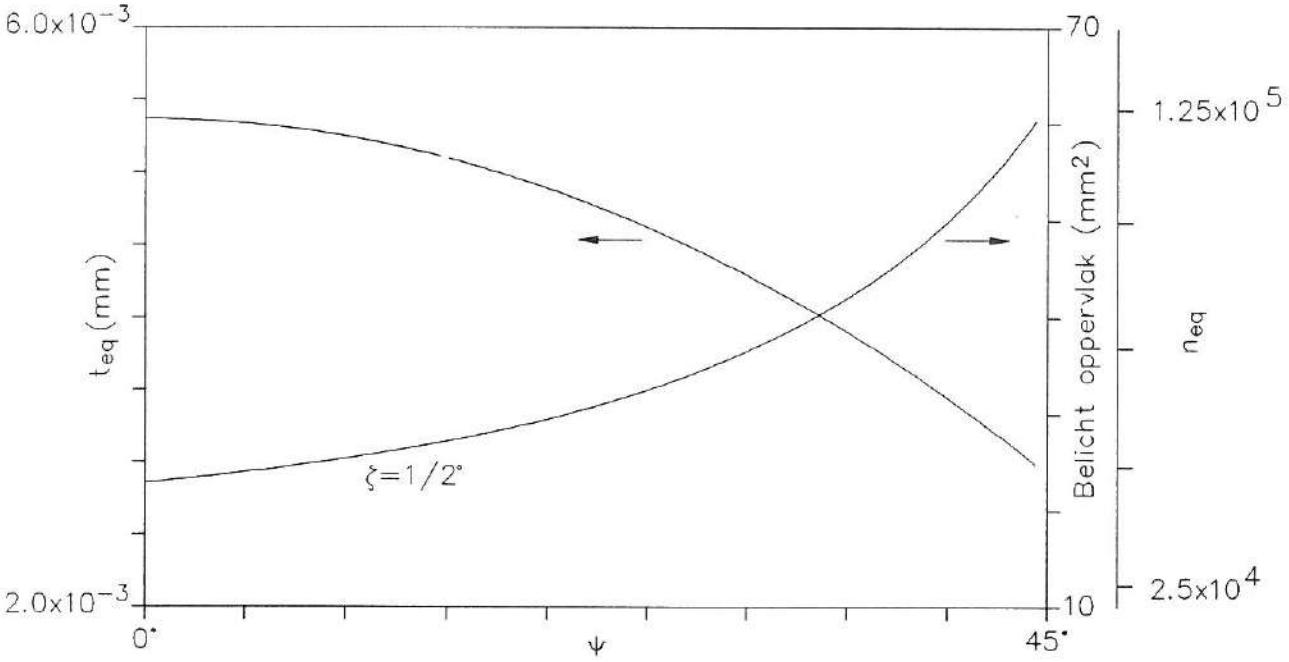


Fig. 4.2a
De ekwivalente diepte (linkerordinaat), het belicht oppervlak en het ekwivalent aantal reflekterende korrels (rechterordinaat) die horen bij de metingen van de preferentiële-oriëntatiefaktoren van de (220)-roostervlakreflektie van AISI 304 in het $[\Psi_-,\Psi_+]$-interval [0,45°]. ζ: divergentiehoek.

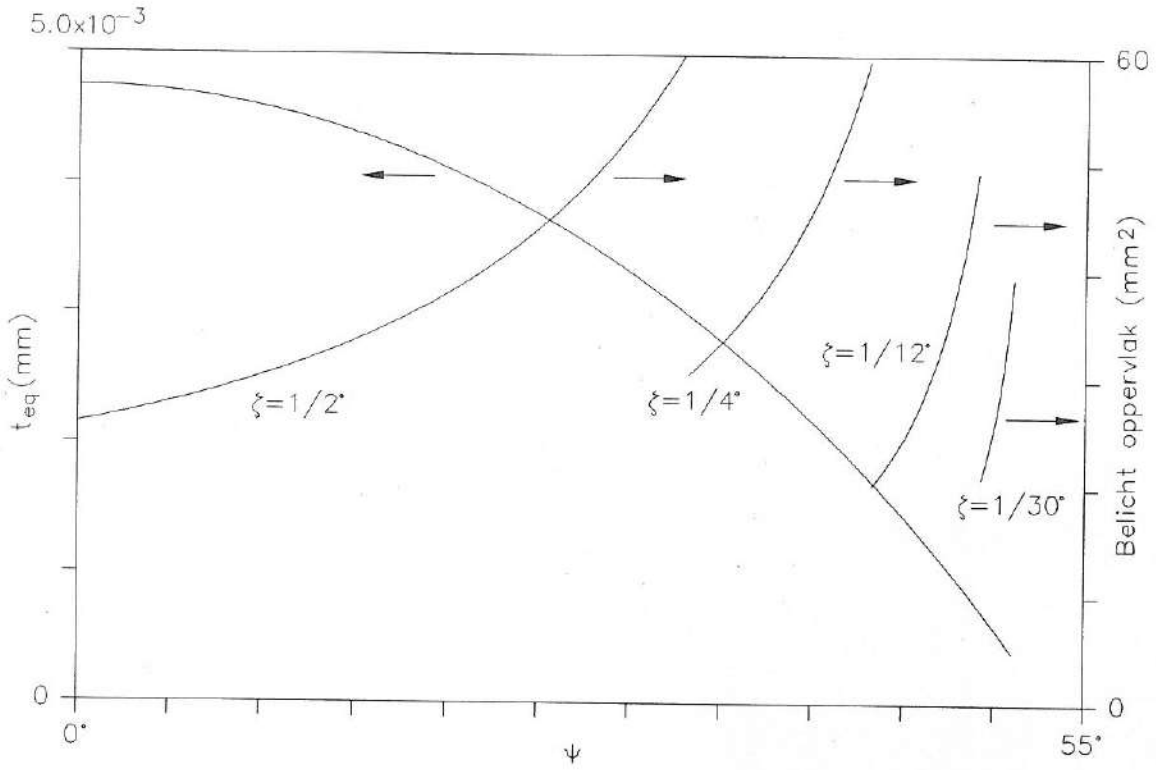


Fig. 4.2b
De ekwivalente diepte (linkerordinaat), het belicht oppervlak (rechterordinaat) die horen bij de metingen van de preferentiële-oriëntatiefaktoren van de (200)-roostervlakreflektie van AISI H13 in het $[\Psi_-,\Psi_+]$-interval [0;51,1°]. De n_{eq}-schaal geeft het minimaal ekwivalent aantal reflekterende korrels aan. ζ: divergentiehoek.

4.4.4 Besluit

Daar de hoger bepaalde relatieve $s_{hkl}(\Theta_1)$- en $s_{hkl}(\omega)$-waarden voor de substraatmaterialen kleiner of gelijk zijn aan 0,1 volgt dat de martensitische matrix van AISI H13 en het austenitisch AISI 304 preferentieel-oriëntatievrij zijn. Het bepalen van mogelijke epitaxiale relaties tussen het substraatmateriaal en de deklaag is met deze preferentieel-oriëntatievrije substraatmaterialen om statistische redenen niet mogelijk. Immers op polykristallijne materialen worden met de GXRD preferentiële-oriëntatiemetingen uitgevoerd met een statistisch representatief aantal korrels. De substraatmaterialen lenen zich echter wel voor het bepalen van de roostervlakken van de deklaag die preferentieel evenwijdig groeien met het makroskopische substraatoppervlak.

4.5 Onderzoek naar de preferentiële oriëntatie van TiN-deklagen aangebracht op AISI H13 en AISI 304

4.5.1 Depositie van de TiN-deklaag

Voordat op de preferentieel-oriëntatievrije substraatmaterialen een TiN-deklaag wordt afgezet krijgen de substraten de voorbehandelingsstappen beschreven in paragraaf 4.4.1.

Om de groei van de deklaag op het substraatmateriaal te kunnen bestuderen, dient een optimale hechting van de TiN-deklaag aan het substraat nagestreefd te worden. In hoofdtuk 3 wordt aangetoond dat de hechting van een TiN-deklaag aangebracht op AISI 304 optimaal is in een type II-experiment (zie paragraaf 3.3.3). In de interface tussen substraat en deklaag wordt bij dit experiment geen nieuwe faze gevormd, wat de studie toelaat van de groei van TiN op AISI 304 zonder dat een Ti-tussenlaag aangebracht moet worden. De depositievoorwaarden van een type II-experiment leveren tevens de beste TiN hechting op AISI H13 [QUA91E]. Om de invloed van het substraatmateriaal op de preferentiële oriëntatie te bepalen worden TiN-deklagen met een type II-experiment aangebracht op het preferentieel-oriëntatievrij AISI H13 en AISI 304. Uit een bepaling van de preferentiële-oriëntatiefaktoren van de TiN-deklagen bij twee laagdikten kan de invloed van de dikte op de preferentiële oriëntatie van de TiN-deklaag bestudeerd worden. Tevens wordt in volgende paragrafen de invloed van de biasspanning op de preferentiële oriëntatie bepaald.

In tabel 4.4 wordt een overzicht gegeven van de voornaamste fysische parameters tijdens de deposities (zie paragraaf 1.2.3), tevens worden waarden voor S_E, dit is de energiedissipatie per volume-eenheid in de groeiende deklaag (zie formule 1.2) gegeven. De laagdikte van de TiN-deklaag wordt bepaald in appendix B (zie tabel B.3).

Tabel 4.4
Depositiekondities

Bias-spanning (V_b)	$V=V_b-V_{pl}$	stroom-dichtheid ($mA.cm^{-2}$)	Depositie-tijden (s)	Laagdikte (nm)	a_D ($nm.s^{-1}$)	S_E ($MJ.cm^{-3}$)
- 150 V	-160 V	2,1 ± 0,8	120	160 ± 15	1,33 ± 0,17	2,5 ± 1,0
			1200	1460 ± 170	1,22 ± 0,14	2,8 ± 1,0
-50 V	-60 V	2,1 ± 0,8	120	170 ± 20	1,42 ± 0,17	0,9 ± 0,4
			1200	1590 ± 150	1,33 ± 0,13	1,0 ± 0,4

In de berekening van de preferentiële-oriëntatiefaktoren (zie formule 4.1) van de TiN-deklagen volstaat het in de volumekorrektiefaktor $V_l(2\Theta_i,\Theta_i)$ μ_l.t-waarden te substitueren. Deze vindt men in tabel B.2 van appendix B.

Uit de gegevens in paragraaf 4.4.4 volgde dat indien geen rekening wordt gehouden met de multipliciteitfaktor al de roostervlakoriëntaties met gelijke waarschijnlijkheid aan het substraatoppervlak voorkomen. Tevens legt de depositiegeometrie geen ω-preferentiële oriëntatie op aan de groeiende deklaag. Voor de deklaag volstaat het $p_{220}(\Theta_{1i},\omega_j)$ als funktie van Θ_1 te bepalen in het Ψ-interval [0°,45°] en dit bij een arbitraire ω-positie (ω=0°). Metingen uitgevoerd bij verschillende ω-posities op de TiN-deklagen bevestigen deze stelling.

4.5.2 Bepaling van de textuurkoëfficiënten voor de verschillende TiN-deklagen

Meestal wordt in de literatuur de preferentiële oriëntatie van deklagen, en meer in het bijzonder van TiN-deklagen, bepaald met de Bragg-Brentanogeometrie. Informatie over de preferentiële oriëntatie wordt afgeleid uit de textuurkoëfficiënten T_{hkl} (zie formule 1.14). Deze worden berekend uit de intensiteit van de roostervlakreflekties van de TiN-deklaag ten opzichte van de intensiteit van de roostervlakreflekties van een TiN-poeder. Indien de textuurkoëfficiënt van een roostervlakreflektie afwijkt van 1 duidt dit op een afwijking van de intensiteit van deze roostervlakreflektie ten op zichte van de intensiteit van dezelfde roostervlakreflektie van het poeder. Dit is een aanduiding voor het optreden van een preferentiële oriëntatie.

In deze paragraaf worden de textuurkoëfficiënten berekend uit metingen van de intensiteit van de roostervlakreflekties van de verschillende TiN-deklagen met de Bragg-Brentanogeometrie. Deze metingen worden uitgevoerd met Cu-Kα-straling.

In tabel 4.5 worden de textuurkoëfficiënten van de verschillende TiN-deklagen gegeven.

Tabel 4.5
Textuurkoëfficiënten van de verschillende TiN-deklagen.

Substraat-materiaal	Depositie-voorwaarden		T_{hkl}				
	V	laagdikte (nm)	T_{111}	T_{200}	T_{220}	T_{311}	T_{222}
AISI H13	- 160 V	< 200	1,5	0,72	1,2	0,67	0,84
	- 60 V		1,3	1,0	1,1	0,67	0,81
AISI 304	- 160 V		0,50	4,5	< 0,001	< 0,001	< 0,001
	- 60 V		0,24	4,8	< 0,001	< 0,001	< 0,001
AISI H13	- 160 V	1400-1600	2,3	0,007	0,10	0,040	2,6
	- 60 V		2,0	0,70	0,50	0,44	1,4
AISI 304	- 160 V		3,4	0,010	0,24	0,065	1,3
	- 60 V		0,24	4,8	< 0,001	< 0,001	< 0,001

De textuurkoëfficiënten van de verschillende roostervlakreflekties van de TiN-deklaag met laagdikte <200nm op AISI H13 blijken slechts in beperkte mate af te wijken van 1. Deze deklagen kunnen dan ook slechts een beperkte preferentiële oriëntatie vertonen. Wordt de TiN-deklaag aangebracht op AISI 304 met laagdikte <200nm dan blijken de (200)-roostervlakken preferentieel evenwijdig georiënteerd te zijn met het substraatoppervlak. De TiN-deklaag met laagdikte tussen 1400nm en 1600nm afgezet op AISI H13 met een spanningsverschil van -160V toont dat de (111)-roostervlakken preferentieel evenwijdig georiënteerd zijn met het substraatoppervlak. Wordt de TiN-deklaag aangebracht met een spanningsverschil van -60V dan is het optreden van een preferentiële oriëntatie moeilijk af te leiden uit de textuurkoëfficiënten. TiN-deposities op AISI 304 met een laagdikte tussen 1400nm en 1600nm tonen een duidelijker beeld. Wordt de TiN-deklaag aangebracht met een spanningsverschil van -160V en -60V dan zijn respektievelijk de (111)- en

(200)-roostervlakken preferentieel evenwijdig georiënteerd met het substraatoppervlak. Uit deze vaststellingen blijkt dat de textuurkoëfficiënten van de TiN-deklagen afhangen van het substraatmateriaal, de laagdikte en het spanningsverschil V.

In volgende paragrafen zullen preferentiële-oriëntatiemetingen op dezelfde specimens uitgevoerd worden met de GXRD.

4.5.3 Bepaling van de preferentiële oriëntatie van TiN-deklagen met laagdikte < 200nm

• Preferentiële oriëntatie van TiN-deklagen op AISI H13 met laagdikte <200nm

Voor de 160 ± 15 nm (S_E=2,5±1,0 MJ.cm^{-3}, V=V_b-V_{pl}=-160V) en de 170 ± 15 nm (S_E=0,9±0,4 MJ.cm^{-3}, V=V_b-V_{pl}=-60V) dikke TiN-deklagen afgezet met het spanningsverschil V respektievelijk gelijk aan -160V en -60V op AISI H13 worden de preferentiële-oriëntatiefaktoren van de (220)-roostervlakreflektie bepaald in het Ψ-interval [0,45°] (zie paragraaf 4.2.2). De (220)-roostervlakreflektie wordt opgemeten in diskrete Ψ-stappen van 2°. In figuur 4.3 vindt men als funktie van Ψ op de linkerordinaat de ekwivalente dikte t_{eq} (zie formule 1.13a) en op de rechterordinaat de belichte oppervlakte. t_{eq} wordt berekend voor de laagdikte-grenswaarden van de dunne TiN-deklagen, namelijk 145nm en 185nm. Volgens paragraaf 4.2.4 korresponderen 4.10^4 ekwivalent aantal reflekterende korrels n_{eq} met de grenswaarde van 0,1 op de relatieve $s_{hkl}(\omega)$-waarde en $s_{hkl}(\Theta_1)$-waarde voor het TiN-poeder. Met deze waarde voor n_{eq} kan een maximale korrelgrootte voor de TiN-deklaag berekend worden opdat de preferentiële-oriëntatiefaktoren met een statistisch-representatief aantal kristallieten bepaald zouden worden. Voor de dunne deklagen berekent men hiervoor de maximale korrelgrootte opdat de minimaal belichte oppervlakte van 22,3mm^2 (zie figuur 4.3 op de rechterordinaat) nog 4.10^4 ekwivalent aantal reflekterende korrels bevat. Men gaat uit van kolonvormige korrels (schijfjes) waarvan de dikte gelijk is aan t_{eq} en bepaalt de maximaal toegelaten korreldoormeter opdat aan het minimaal ekwivalent aantal reflekterende korrels voor de bepaling van $s_{hkl}(\omega)$ is voldaan. We bekomen een korreldoormeter van 27µm. Deze waarde is groter dan de korrelgrootte van de TiN-deklaag. Deze laatste werd met TEM bepaald en varieert tussen 10nm en 30nm [DHA91]. Hieruit volgt dat aan de voorwaarden voor de bepaling van $s_{hkl}(\Theta_1)$ is voldaan.

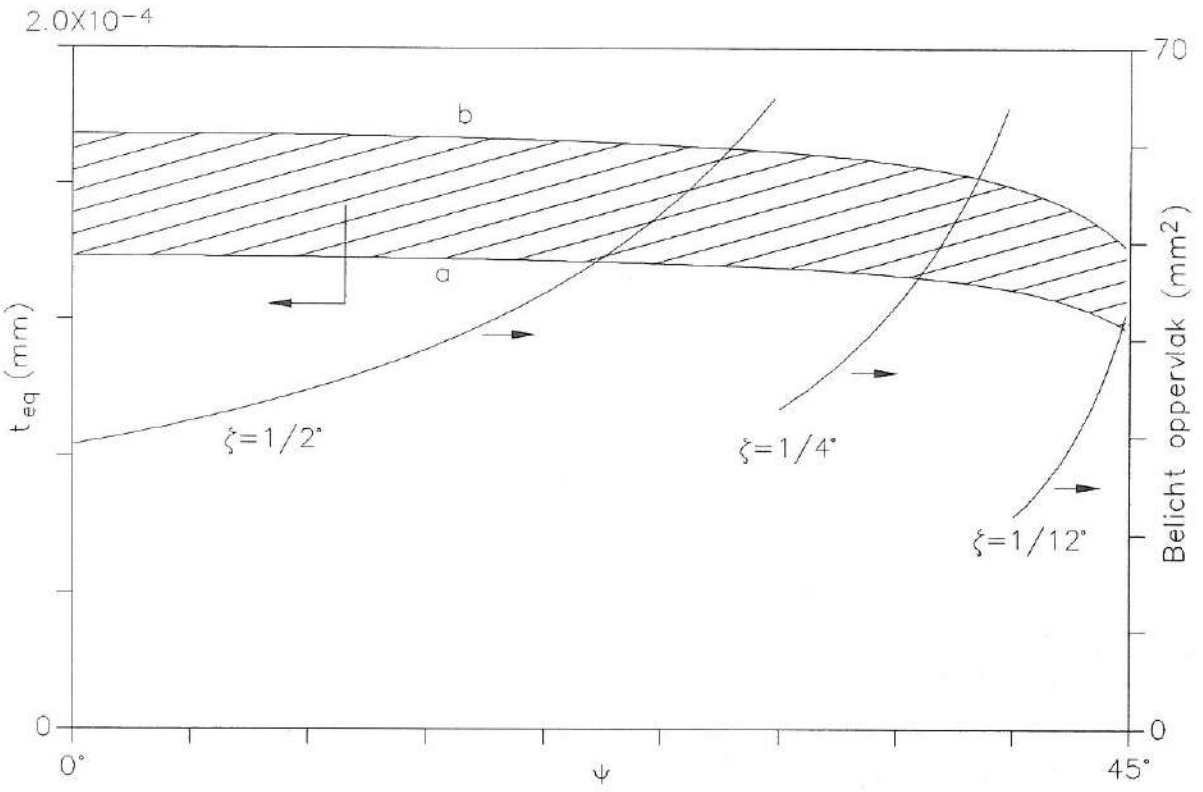


Fig.4.3
Ekwivalente dikte t_{eq} (linkerordinaat) en belicht oppervlak (rechterordinaat) die horen bij de meting van de preferentiële oriëntatie van de (220)-roostervlakreflektie van de TiN-deklaag met dikte tussen 145nm (a) en 185nm (b) in het Ψ-interval [0,45°]. ζ: divergentiehoek.

Berekent men de relatieve $s_{hkl}(\omega)$-waarden uit de preferentiële-oriëntatiefaktoren van de (220)-roostervlakreflektie in het Ψ-interval [0,45°] dan bekomt men 0,071 (N=22) en 0,060 (N=22) voor de TiN-deklaag afgezet op AISI H13 met S_E respektievelijk gelijk aan 2,5±1,0 MJ.cm^{-3} (V=V_b-V_{pl}=-160V) en 0,9±0,4 MJ.cm^{-3} (V=V_b-V_{pl}=-60V). Hieruit volgt dat op een preferentieel-oriëntatievrij substraatmateriaal met een martensitische matrix TiN-deklagen preferentieel-oriëntatievrij groeien binnen de grenzen bepaald door S_E.

• Preferentiële oriëntatie van TiN-deklagen op AISI 304 met laagdikte < 200nm

De (220)-roostervlakreflektie van de dunne TiN-deklaag afgezet op AISI 304 met S_E gelijk aan 2,5±1,0 MJ.cm^{-3} en 0,9±0,4 MJ.cm^{-3} (zie tabel 4.4) wordt in diskrete stappen van 2° gemeten in het Ψ-interval [0,45°]. Berekent men uit de preferentiële-oriëntatiefaktoren de relatieve $s_{hkl}(\omega)$-waarden voor de dunne TiN-deklagen dan bekomt men voor de TiN-deklaag afgezet met S_E=2,5±1,0 MJ.cm^{-3} (V=V_b-V_{pl}=-160V) de waarde 0,52 (N=24) en voor de TiN-deklaag afgezet met S_E=0,9±0,4 MJ.cm^{-3} (V=V_b-V_{pl}=-60V) de waarde 0,56 (N=24). Voor beide depositievoorwaarden wordt de grenswaarde op de relatieve $s_{hkl}(\omega)$-waarde dan ook overschreden. Daar de korrelgrootte van de TiN-deklagen aangebracht op AISI 304 kleiner is dan 27μm (zie hoger) en de ekwivalente dikte en het belicht oppervlak, overeenkomen met de waarden voor de dunne TiN-deklagen op AISI H13 (zie figuur 4.3), volgt dat het ekwivalent aantal reflekterende korrels groter is dan 4.10^4. Hieruit volgt dat de hoger berekende $s_{hkl}(\omega)$-waarden bepaald werden met een statistisch-representatief-set ekwivalent aantal

reflekterende korrels. De overschrijding van de grenswaarde op $s_{hkl}(\omega)$ (zie paragraaf 4.2.3) toont de aanwezigheid van een preferentiële oriëntatie aan in de dunne TiN-deklaag op AISI 304.

De preferentiële-oriëntatiefactoren van de (220)- en (200)-roostervlakreflekties van de TiN-deklagen afgezet met S_E=2,5±1,0 MJ.cm^{-3} (V=V_b-V_{pl}=-160V) en S_E=0,9±0,4 MJ.cm^{-3} (V=V_b-V_{pl}=-60V) worden respektievelijk in figuren 4.4a en 4.4b voorgesteld. In beide figuren worden de preferentiële-oriëntatiefactoren genormalizeerd op de maximale waarde van $p_{200}(\Theta_{1i},\omega=0)$.

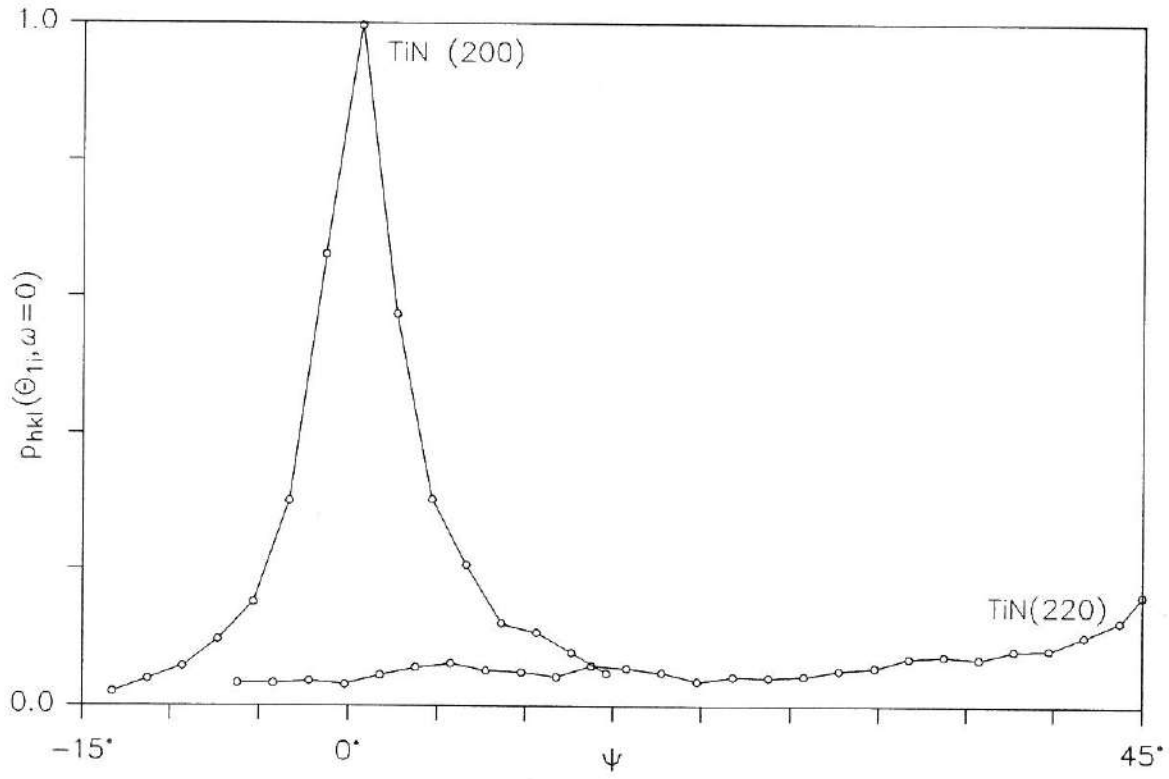


Fig. 4.4a
Genormaliseerde $p_{hkl}(\Theta_{1i},\omega=0)$ van de (220)- en de (200)-roostervlakreflekties van de TiN-deklaag op AISI 304 (S_E=2,5±1,0 MJ.cm^{-3}, V=V_b-V_{pl}=-160V, laagdikte:160 ± 15nm).

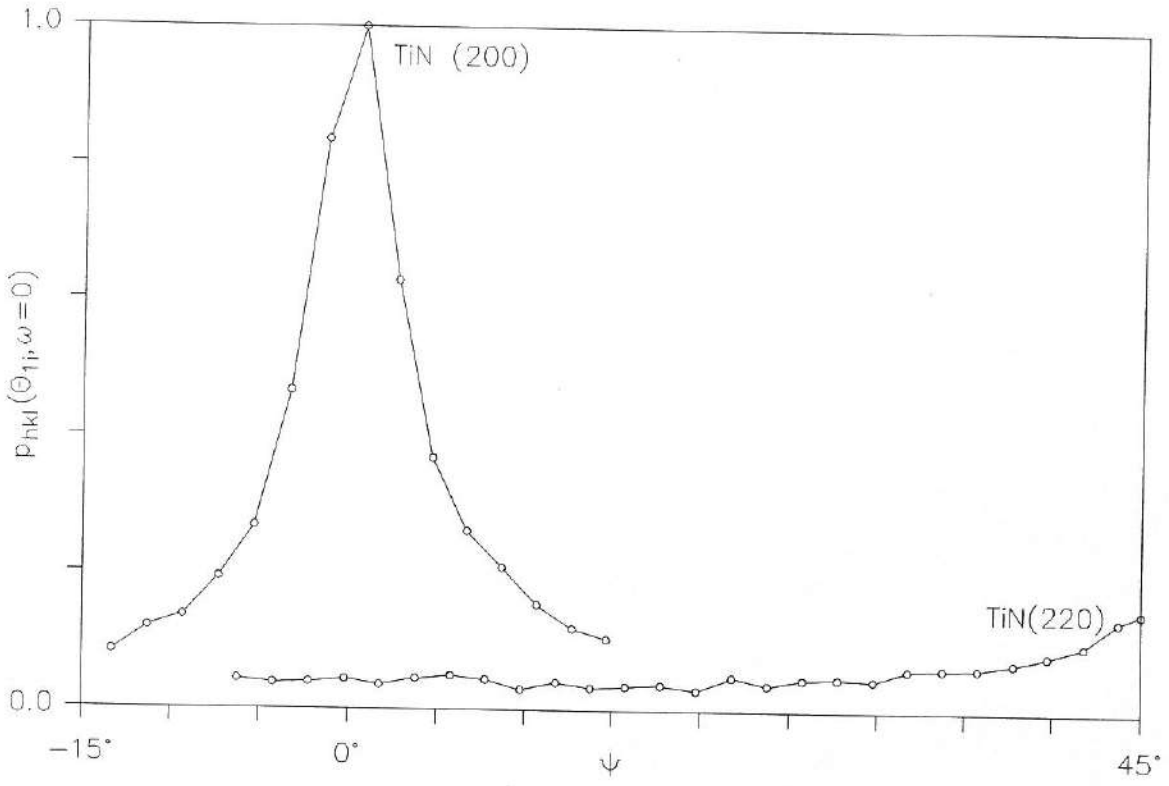


Fig. 4.4b
Genormaliseerde $p_{hkl}(\Theta_{1i},\omega=0)$ van de (220)- en de (200)-roostervlakreflekties van de TiN-deklaag op AISI 304 (S_E=0,9±0,4 MJ.cm^{-3}, $V=V_b-V_{pl}$=-60V, laagdikte:170 ± 15nm).

Figuren 4.4a en 4.4b tonen een toename van de preferentiële-oriëntatiefaktoren van de (220)-roostervlakreflektie naar Ψ=45 ± 1° toe. Daar de (220)- en (200)-roostervlakken hoeken insluiten van 45 ± 1° (zie paragraaf 4.2.2) volgt hieruit dat de toename in $p_{220}(\Theta_{1i},\omega=0)$ naar Ψ=45 ± 1° toe overeenkomt met een preferentiële groei van kristallieten waarvan de (200)-roostervlakken evenwijdig georiënteerd zijn met het substraatoppervlak. Dit wordt bevestigd in de meting van de preferentiële-oriëntatiefaktoren van de (200)-roostervlakken (zie figuren 4.4a en b).

De mozaïekspreiding wordt gedefinieerd als de volle breedte bij halve hoogte (FWHM) van een maximum van de preferentiële-oriëntatiefaktoren. In tabel 4.6 vindt men de mozaïekspreiding terug van de metingen uit figuren 4.4a en 4.4b.

Tabel 4.6
Mozaïekspreiding op de preferentiële-oriëntatiefaktoren van de (200)- en (220)-roostervlakreflekties uit figuren 4.4a en b.

S_E (MJ.cm^{-3})	$V=V_b-V_{pl}$	laagdikte	roostervlak-reflektie	Ψ	mozaïekspreiding
2,5 ± 1,0	- 160 V	160 ± 15 nm	(200) (220)	0 ± 1° 45 ± 1°	5 ± 1° 5 ± 1°
0,9 ± 0,4	- 60 V	170 ± 15 nm	(200) (220)	0 ± 1° 45 ± 1°	6 ± 1° 6 ± 1°

Daar een meting van de preferentiële-oriëntatiefaktoren van de (200)- en (220)-roostervlakreflekties dezelfde informatieinhoud hebben, dient de mozaïekspreiding op beide $p_{hkl}(\Theta_{1i},\omega=0)$-metingen aan elkaar gelijk te zijn. Dit wordt bevestigd in tabel 4.6.

4.5.4 Bepaling van de preferentiële oriëntatie van TiN-deklagen met laagdikte tussen 1400nm en 1600nm

• Inleiding

De (220)-roostervlakreflekties van de TiN-deklagen met laagdikte tussen 1400nm en 1600nm worden steeds gemeten in het Ψ-interval [0,45°] (zie paragraaf 4.5.2). Het belicht oppervlak bij deze metingen is gelijk aan het belicht oppervlak bij de metingen op de dunne TiN-deklagen (zie figuur 4.3). Daar de doormeter van de TiN-korrels van de dikke deklagen kleiner is dan 27µm (zie paragraaf 4.5.3) en t_{eq} toeneemt in vergelijking tot de t_{eq}-waarde voor de dunne TiN-deklagen, is het ekwivalent aantal reflekterende korrels in de 1400nm en 1600nm dikke TiN-deklagen groter dan of minstens gelijk aan n_{eq} voor de dunne TiN-deklagen.

$s_{220}(\omega)$ kan dan bepaald worden in het Ψ-interval [0,45°], in diskrete Ψ-stappen van 2°. We herinneren er aan dat de grenswaarde op de relatieve $s_{220}(\omega)$-waarde 0,1 bedraagt (zie paragraaf 4.2.4).

• Preferentiële oriëntatie van de TiN-deklaag met laagdikte tussen 1400nm en 1600nm op AISI H13

Voor TiN-deklagen met een laagdikte tussen 1400nm en 1600nm afgezet op AISI H13 met S_E gelijk aan 2,8 ± 1,1 MJ.cm^{-3} en 1,0 ± 0,4 MJ.cm^{-3} levert de berekening van de relatieve $s_{220}(\omega)$-waarde in het Ψ-interval [0,45°] de waarden 0,81 en 0,36 op. Hieruit volgt dat beide deklagen een preferentiële oriëntatie hebben.

In figuren 4.4a en 4.4b worden de preferentiële-oriëntatiefaktoren (genormalizeerd op de maximale waarde van $p_{111}(\Theta_{1i},\omega=0)$) voorgesteld van de (220)- en (111)-roostervlakreflekties van de TiN-deklaag, afgezet met S_E=2,8 ± 1,1 MJ.cm^{-3} ($V=V_b-V_{pl}$=-160V, laagdikte 1460 ± 170 nm) en S_E=1,0 ± 0,4 MJ.cm^{-3} ($V=V_b-V_{pl}$=-60V, laagdikte 1590 ± 150 nm).

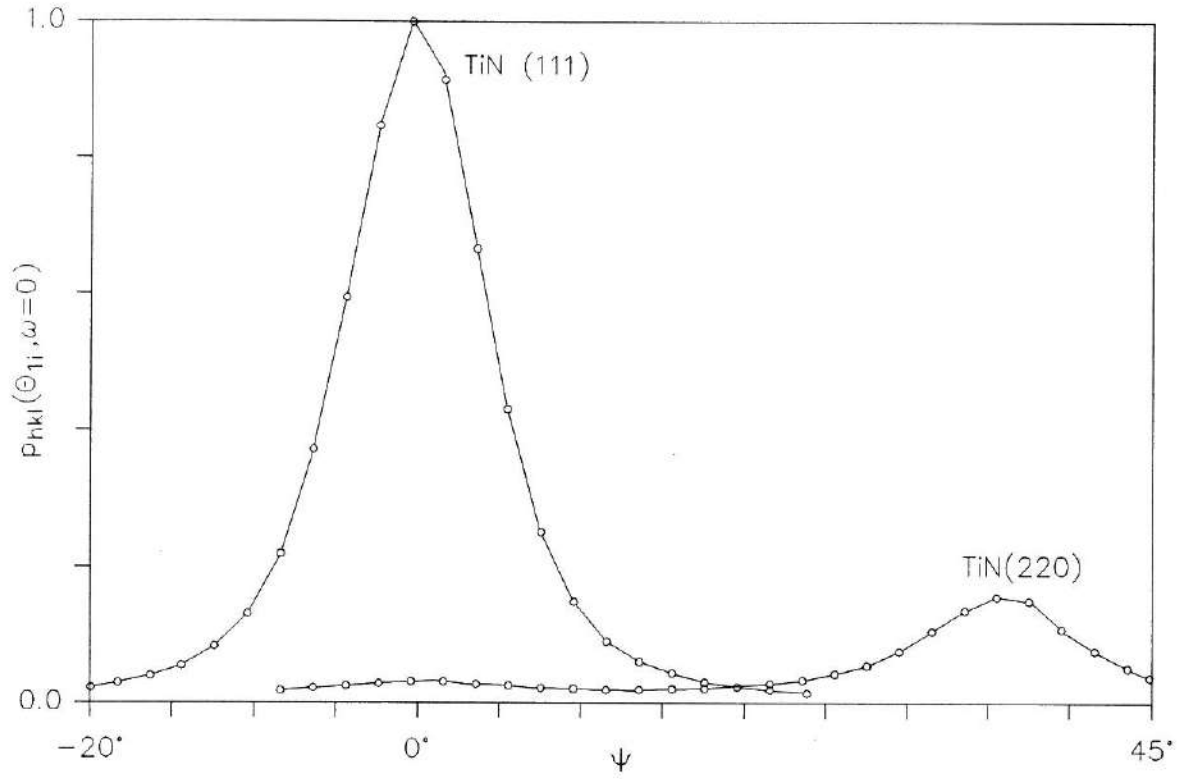


Fig. 4.5a
Genormaliseerde $p_{hkl}(\Theta_{1i},\omega=0)$ van de (111)- en (220)-roostervlakreflekties van de TiN-deklaag afgezet op AISI H13 ($2,8 \pm 1,1$ MJ.cm^{-3}, $V=V_b-V_{pl}$=-160V, laagdikte:1460 ± 170nm).

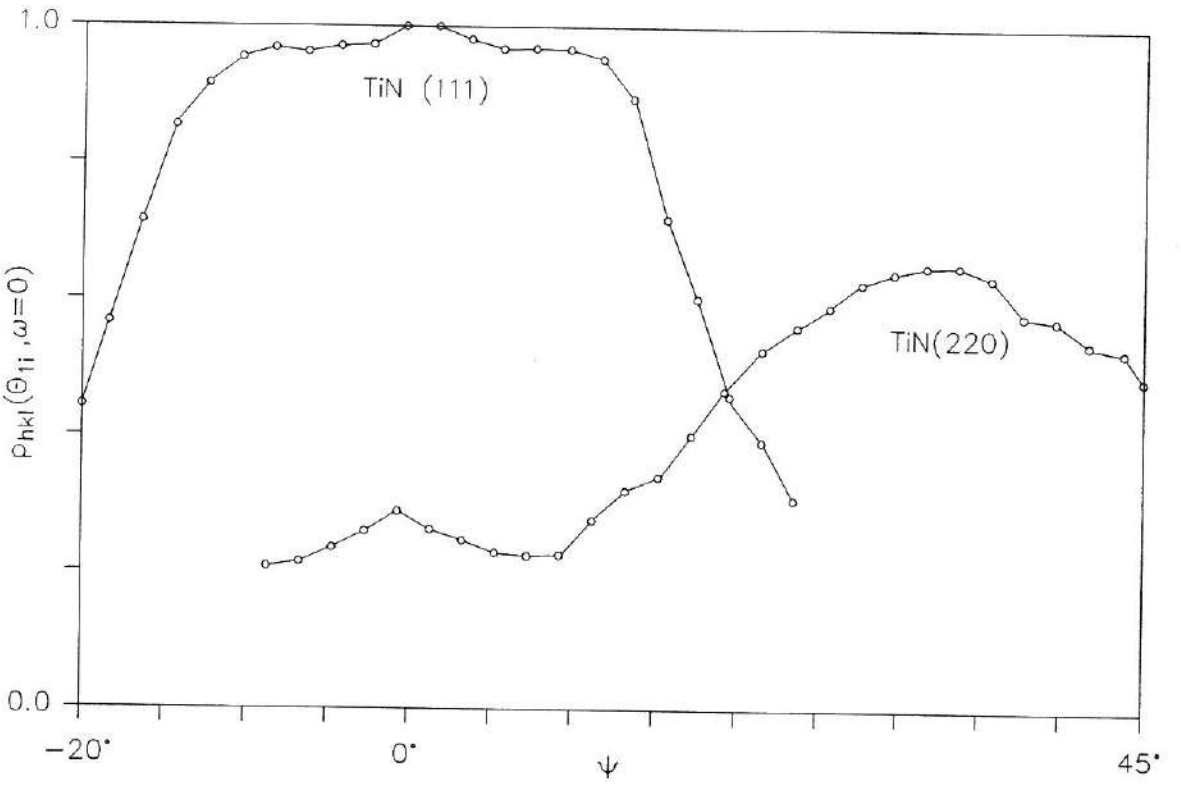


Fig. 4.5b
Genormaliseerde $p_{hkl}(\Theta_{1i},\omega=0)$ van de (111)- en de (220)-roostervlakreflekties van de TiN-deklaag afgezet op AISI H13 ($1,0 \pm 0,4$ MJ.cm^{-3}, $V=V_b-V_{pl}$=-60V, dikte:1590 ± 150nm).

Uit figuren 4.5a en 4.5b blijkt onmiddellijk dat de preferentiële-oriëntatiefaktoren van de (220)-roostervlakreflektie maximaal zijn voor $\Psi=0 \pm 1°$ en $\Psi=35 \pm 1°$. De hoek die ingesloten wordt tussen de (111)- en (220)-roostervlakken van TiN wordt berekend uit formule 4.2 en bedraagt 35,27°. Het maximum in de $p_{220}(\Theta_{1i},\omega=0)$-curve voor $\Psi=35 \pm 1°$ komt dan ook overeen met het maximum in de $p_{111}(\Theta_{1i},\omega=0)$-curve voor $\Psi=0$.

In tabel 4.7 wordt van de verschillende maxima in figuren 4.5a en 4.5b de mozaïekspreiding getabelleerd.

Tabel 4.7
Mozaïekspreiding op de preferentiële-oriëntatiefaktoren van de (111)- en (220)-roostervlakreflekties uit figuren 4.5a en 4.5b.

S_E (MJ.cm^{-3})	$V=V_b-V_{pl}$	laagdikte	roostervlak-reflektie	Ψ	mozaïekspreiding
2,8 ± 1,1	- 160 V	1460 ± 170 nm	(111) (220)	0 ± 1° 35 ± 1°	10 ± 1° 11 ± 1°
			(220)	0 ± 1°	9 ± 1°
1,0 ± 0,4	- 60 V	1590 ± 150 nm	(111) (220)	0 ± 1° 35 ± 1°	34 ± 1° 33 ± 1°
			(220)	0 ± 1°	8 ± 1°

Uit tabel 4.7 blijkt dat afhankelijk van de depositievoorwaarden een andere mozaïekspreiding waargenomen wordt. De metingen (zie figuren 4.5a en 4.5b) tonen voor beide depositievoorwaarden twee groepen kristallieten. Een eerste groep bestaat uit kristallen waarvan de (111)-roostervlak preferentieel evenwijdig geöriënteerd zijn met het substraatoppervlak; een tweede doch opmerkelijk kleinere groep kristallen heeft het (220)-roostervlak preferentieel evenwijdig geöriënteerd met het substraatoppervlak. Het maximum in de $p_{220}(\Theta_{1i},\omega=0)$-metingen voor $\Psi=35 \pm 1°$ heeft een mozaïekspreiding die gelijk is aan de mozaïekspreiding van het maximum in de $p_{220}(\Theta_{1i},\omega=0)$-metingen voor $\Psi=0$. Dit is logisch daar de (111)- en (220)-roostervlakken voor de aangegeven Ψ-hoeken dezelfde informatieinhoud hebben.

• Preferentiële oriëntatie van de TiN-deklaag met laagdikte tussen 1400nm en 1600nm op AISI 304

Voor TiN-deklagen met een laagdikte tussen 1400nm en 1600nm afgezet op AISI 304 met S_E gelijk aan 2,8 ± 1,1 MJ.cm^{-3} en 1,0 ± 0,4 MJ.cm^{-3} levert de berekening van de relatieve $s_{220}(\omega)$-waarde in het Ψ-interval [0,45°] de waarden 0,21 en 0,61 op. Hieruit kan men besluiten dat beide deklagen een preferentiële oriëntatie hebben.

In figuur 4.6a vindt men de preferentiële-oriëntatiefaktoren (genormalizeerd op de maximale waarde van $p_{111}(\Theta_{1i},\omega=0)$) van de (111)- en (220)-roostervlakreflekties van de 1460 ± 170nm dikke TiN-deklaag afgezet op AISI 304 (S_E=2,8 ± 1,1MJ.cm^{-3}, $V=V_b-V_{pl}$=-160V).

Figuur 4.6b geeft een voorstelling van de preferentiële-oriëntatiefaktoren (genormalizeerd op de maximale waarde van $p_{200}(\Theta_{1i},\omega=0)$) van de (200)- en (220)-roostervlakreflekties van de 1590 ± 150nm dikke TiN-deklaag afgezet op AISI 304 (S_E=1,0 ± 0,4MJ.cm^{-3}, $V=V_b-V_{pl}$=-60V).

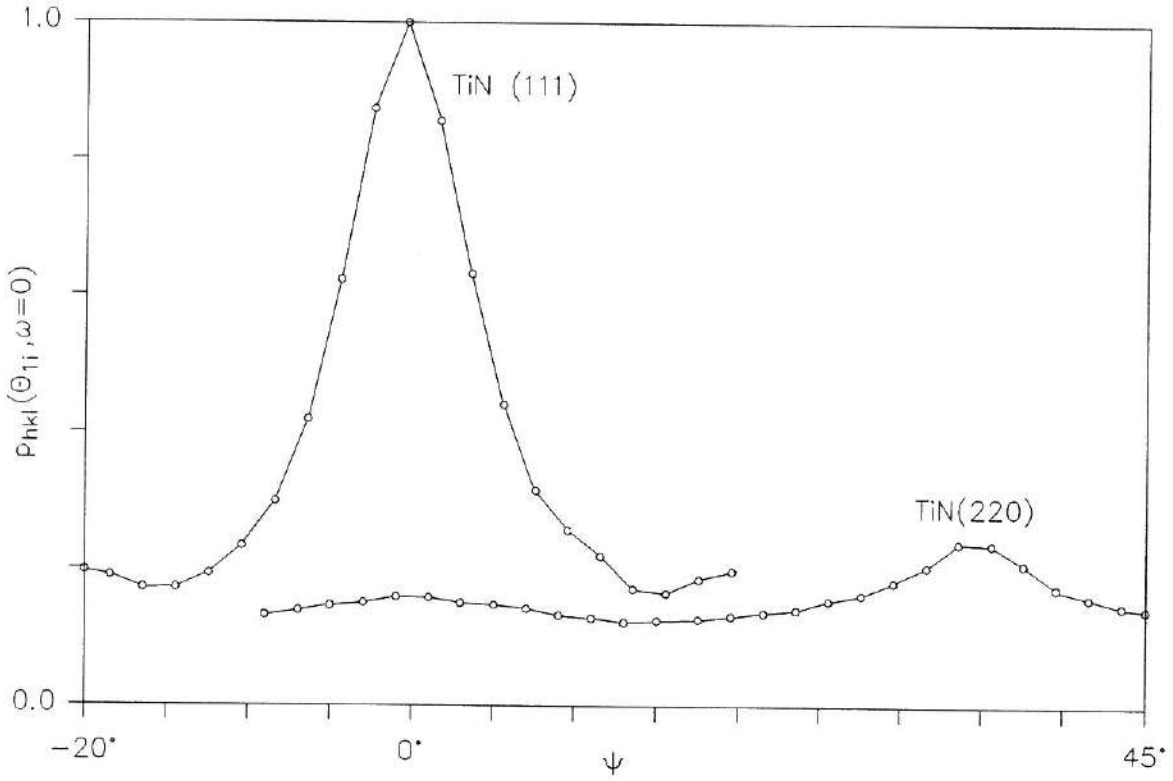


Fig. 4.6a
Genormaliseerde $p_{hkl}(\Theta_{1i},\omega=0)$ voor de (111)- en (220)-roostervlakreflekties van de TiN-deklaag op AISI 304 (S_E=2,8 ± 1,1MJ.cm^{-3}, $V=V_b-V_{pl}$=-160V, dikte:1460 ± 170nm).

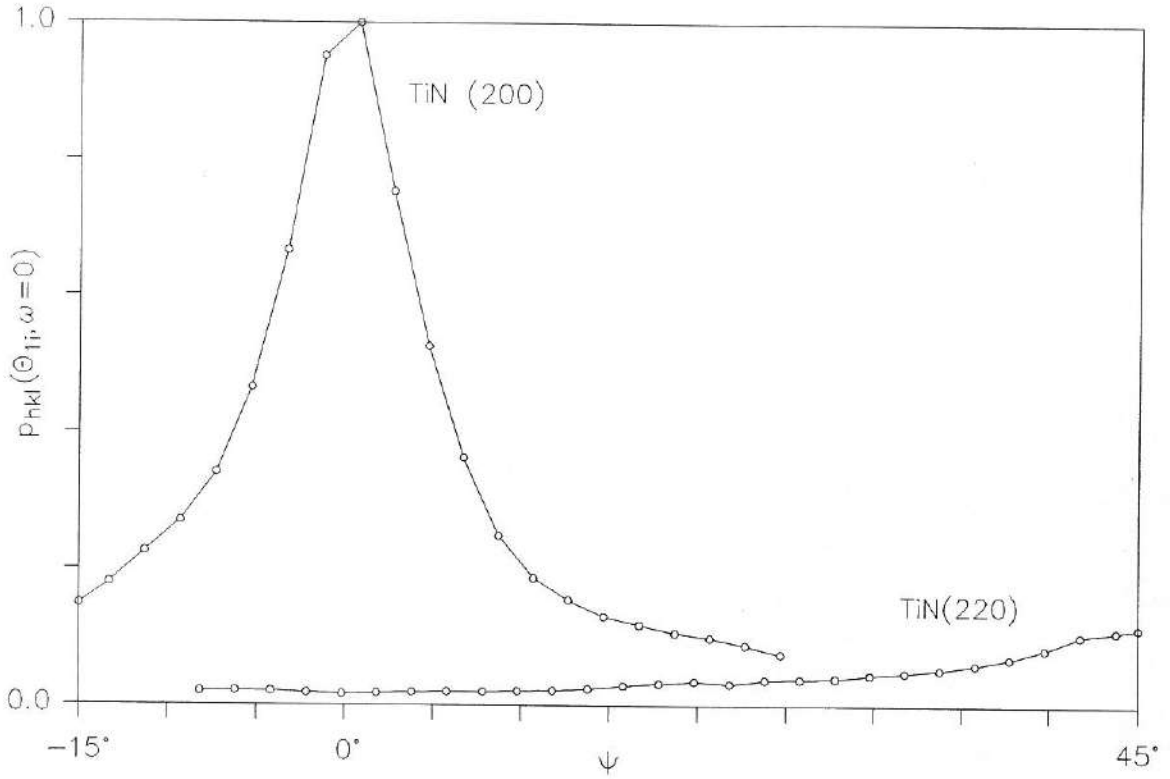


Fig. 4.6b
Genormaliseerde $p_{hkl}(\Theta_{1i},\omega=0)$ voor de (200)- en (220)-roostervlakreflekties van de TiN-deklaag op AISI 304 (S_E=1,0 ± 0,4MJ.cm^{-3}, V=V_b-V_{pl}=-60V, dikte:1590 ± 150nm).

Uit figuren 4.6a blijkt onmiddellijk dat de preferentiële-oriëntatiefaktoren van de (220)-roostervlakreflektie maximaal is voor $\Psi=0 \pm 1°$ en $\Psi=35 \pm 1°$. Daar de hoek die ingesloten wordt tussen de (111)- en (220)-roostervlakken van TiN 35,27° bedraagt (zie formule 4.2), komt het maximum in de $p_{220}(\Theta_{1i},\omega=0)$-curve voor $\Psi=35 \pm 1°$ overeen met het maximum in de $p_{222}(\Theta_{1i},\omega=0)$-curve voor $\Psi=0 \pm 1°$.

Uit figuren 4.6b blijkt onmiddellijk dat de preferentiële-oriëntatiefaktoren van de (220)-roostervlakreflektie naar een maximum toegaat voor $\Psi=45 \pm 1°$. Daar de hoek die ingesloten wordt tussen de (111)- en (220)-roostervlakken van TiN 45° bedraagt (zie paragraaf 4.2.2), komt het maximum in de $p_{220}(\Theta_{1i},\omega=0)$-curve voor $\Psi=45 \pm 1°$ overeen met het maximum in de $p_{200}(\Theta_{1i},\omega=0)$-curve voor $\Psi=0 \pm 1°$.

In tabel 4.8 wordt van de verschillende maxima in figuren 4.6a en b de mozaïekspreiding getabelleerd.

Tabel 4.8
Mozaïekspreiding op de preferentiële-oriëntatiefaktoren van de (111)-, (200)- en (220)-roostervlakreflekties uit figuren 4.6a en b.

S_E (MJ.cm^{-3})	$V=V_b-V_{pl}$	laagdikte	roostervlak-reflektie	Ψ	mozaïekspreiding
2,8 ± 1,1	- 160 V	1460 ± 170 nm	(111) (220)	0 ± 1° 35 ± 1°	9 ± 1° 9 ± 1°
			(220)	0 ± 1°	10 ± 1°
1,0 ± 0,4	- 60 V	1590 ± 150 nm	(200)	0 ± 1°	9 ± 1°
			(220)	45 ± 1°	9 ± 1°

De metingen (zie figuren 4.5a en 4.5b) tonen voor beide depositievoorwaarden twee verschillende preferentiële oriëntaties. Voor de TiN-deklaag afgezet met een spanningsverschil van -160V worden twee groepen kristallieten waargenomen: een eerste groep heeft de (111)- roostervlakken preferentieel evenwijdig georiënteerd met het substraatoppervlak en een tweede groep waarvan de (220)-roostervlakken evenwijdig zijn met het substraatoppervlak. Daar de (111)- en (220)-roostervlakken voor de respektievelijke Ψ-hoeken 0 en 35,27° dezelfde informatieinhoud hebben, is de mozaïekspreiding op $p_{111}(\Theta_{1i},\omega=0)$ voor $\Psi=0$ gelijk aan de mozaïekspreiding op $p_{220}(\Theta_{1i},\omega=0)$ voor $\Psi=35 \pm 1°$. Daarentegen groeien de (200)-roostervlakken preferentieel evenwijdig met het substraatoppervlak indien de TiN-deklaag afgezet wordt met een spanningsverschil van -60V. Daar de (200)- en (220)-roostervlakken voor de respektievelijke Ψ-hoeken 0 en 45° dezelfde informatieinhoud hebben, is de mozaïekspreiding op $p_{200}(\Theta_{1i},\omega=0)$ voor $\Psi=0$ gelijk aan de mozaïekspreiding op $p_{220}(\Theta_{1i},\omega=0)$ voor $\Psi=45°$.

4.5.5 Bespreking

• **Intensiteitsverschillen tussen de $p_{hkl}(\Theta_{1i},\omega=0)$-curven**

Na normalizatie neemt de verhouding van de intensiteit van $p_{111}(\Theta_{1i},\omega=0)$, voor $\Psi=0 \pm 1°$, tot de intensiteit van $p_{220}(\Theta_{1i},\omega=0)$, voor $\Psi=35 \pm 1°$, toe indien de mozaiëkspreiding op de preferentiële oriëntatie kleiner wordt (zie figuren 4.5a en 4.6a ten op zichte van figuur 4.5b). Analoog verwacht men na normalizatie een lage intensiteit van het maximum van $p_{220}(\Theta_{1i},\omega=0)$ voor $\Psi=45 \pm 1°$ daar de mozaiëkspreiding op $p_{200}(\Theta_{1i},\omega=0)$ voor $\Psi=0 \pm 1°$ klein is (<10°). Dit is in overeenstemming met de experimentele waarneming in figuren 4.4a, 4.4b en 4.6b.

Veronderstel dat een bepaalde roostervlakfamilie (hkl), met een mozaïekspreiding van 0, preferentieel evenwijdig georiënteerd is met het specimenoppervlak. De hoek die ingesloten wordt tussen de (hkl)- en de (220)-roostervlakken wordt gegeven door β (zie formule 4.2) zodanig dat de normale op de (220)-roostervlakken een kegel beschrijft met openingshoek 2β omheen de normale op de (hkl)-roostervlakken. In figuur 4.7 wordt dit grafisch voorgesteld. In deze figuur vormt de doorsnede tussen bol en kegel de basiscirkel. Door de beperking van de X-stralenbundel in de axiale richting en door de beperkte axiale detektoropening bij de GXRD-geometrie kunnen enkel die (220)-roostervlakken waargenomen worden waarvan de normaal gelegen is op de doorsnede van de basiscirkel met de diffraktiecirkel. In figuur 4.7 komt het bolsegment AB-CD overeen met de driedimensionale voorstelling van de diffraktiecirkel. In figuur 4.7 kan de gediffrakteerde bundel enkel waargenomen worden indien de normalen op de roostervlakken die aan de Bragg-wet voldoen binnen het bolsegment AB-CD gelgen zijn. Al de (hkl)-roostervlakken voldoen aan deze voorwaarde daar hun normalen gelegen zijn binnen het bolsegment AB-CD. Echter zoals blijkt uit figuur 4.7 voldoen slechts een beperkt aantal (220)-roostervlakken aan deze voorwaarde. Binnen hetzelfde tijdsinterval is de geregistreerde gediffrakteerde intensiteit van de (220)-roostervlakken dan ook beduidend lager dan deze van de (hkl)-roostervlakken.

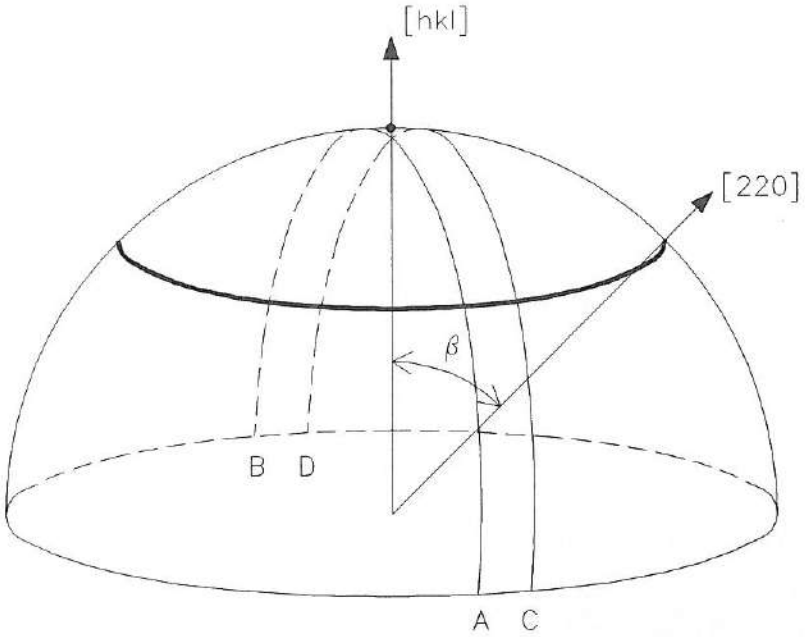


Fig. 4.7
Grafische voorstelling van de meetkundige plaats van de gediffrakteerde bundels. De (hkl)-roostervlakken zijn preferentieel evenwijdig met het specimenoppervlak, de mozaïekspreiding bedraagt 0°. [220] beschrijft een kegel omheen [hkl] met openingshoek 2β. De (hkl)- en (220)-roostervlakreflekties kunnen enkel waargenomen worden indien hun normalen gelegen zijn binnen het bolsement AB-CD.

Zijn de (hkl)-roostervlakken preferentieel evenwijdig georiënteerd met het specimenoppervlak, met een mozaïekspreiding die veel groter is dan 0, dan liggen de eindpunten van de normale op de (hkl)-roostervlakken op een bolkap (zie figuur 4.8). Door de beperking van de X-stralenbundel in de axiale richting en door de beperkte axiale detektoropening bij de GXRD-geometrie kunnen enkel die (hkl)-roostervlakken waargenomen worden waarvan de normaal gelegen is op de doorsnede van de bolkap met de diffraktiecirkel (aangeduid door het bolsegment AB-CD). In vergelijking tot de situatie beschreven in figuur 4.7 neemt de intensiteit van de (hkl)-roostervlakreflektie sterk af met toenemende mozaïekspreiding. Daar de (220)-roostervlakken een hoek β insluiten met de korresponderende (hkl)-roostervlakken is de normaal op de (220)-roostervlakken eveneens op een bolkap gelegen en niet enkel op de basiscirkel. Daar een beperkt deel van de gediffrakteerde intensiteit voor beide roostervlakreflekties gelegen is in het bolsegment AB-CD wordt nu een minder uitgesproken verschil verwacht tussen de intensiteit van de (hkl)-roostervlakreflektie en de intensiteit van de korresponderende (220)-roostervlakreflektie. Deze kwalitatieve argumentatie is in overeenstemming met de waarnemingen.

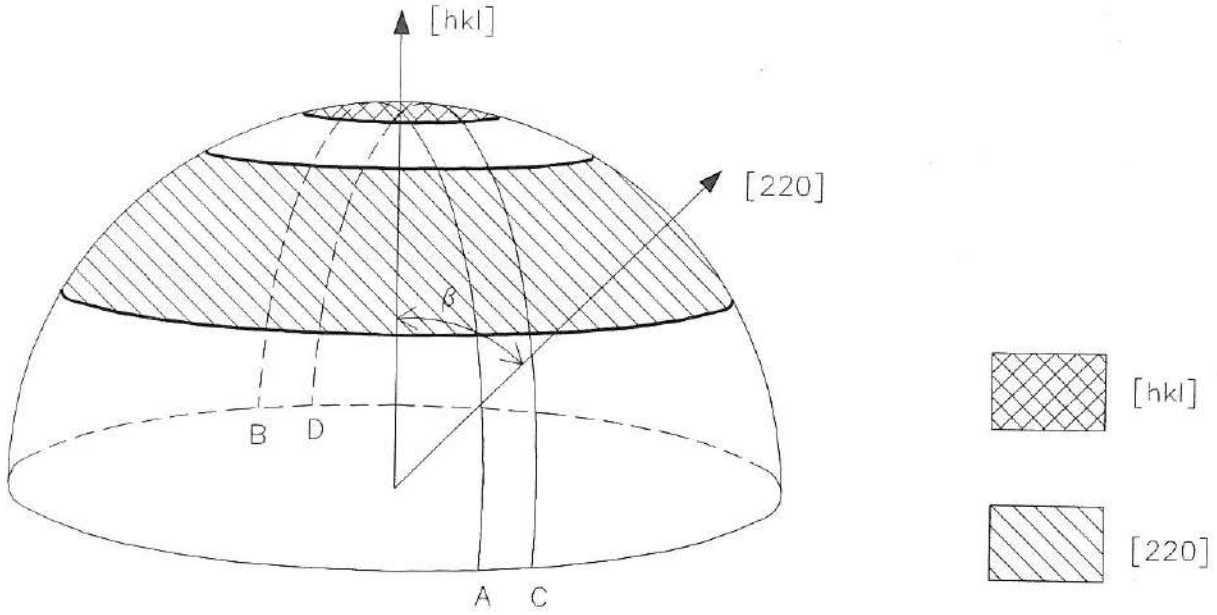


Fig. 4.8
Grafische voorstelling van de meetkundige plaats van de gediffrakteerde bundels. De (hkl)-roostervlakken zijn preferentieel evenwijdig met het specimenoppervlak met een mozaïekspreiding die veel groter is dan 0°. De eindpunten van [hkl] en [220] kunnen beschreven worden door bolkappen. De (hkl)- en (220)-roostervlakreflekties kunnen enkel waargenomen worden indien hun normalen gelegen zijn binnen het bolsegment AB-CD: dit is de doorsnede van de respektievelijke bolkappen met het bolsegment AB-CD.

- **Groei van de TiN-deklaag**

(i) Uit de preferentiële-oriëntatiemetingen op TiN-deklagen met een laagdikte kleiner dan 200nm (zie paragraaf 4.5.3) blijken twee groeimodes. Groeit de TiN-deklaag op preferentieel-oriëntatievrij AISI H13 dan vertoont ze geen voorkeursoriëntatie. Is het substraatmateriaal preferentieel-oriëntatievrij AISI 304 dan heeft de TiN-deklaag een (200)-preferentiële oriëntatie. Deze resultaten op beide substraatmaterialen zijn onafhankelijk van S_E, de energie per volume eenheid die gedissipeerd wordt in de groeiende deklaag.

Wegens de overeenkomst met de Field-Merchant-reflektiegeometrie worden met de GXRD-metode de preferentiële-oriëntatiefaktoren bepaald van een statistisch representatief aantal reflekterende korrels. Uit de beschrijving van de TEM resultaten in de literatuurstudie (zie paragraaf 4.3.2) bleek dat tussen TiN-korrels en de korrels van het substraatmateriaal epitaxiale relaties kunnen bestaan. De korrelgrootte van het substraatmateriaal en de deklaag blijkt een bepalende faktor te zijn voor het waarnemen van deze epitaxiale groeirelaties. Deze worden niet alleen bepaald door de kristalstruktuur en de roostervlakafstanden van het substraatmateriaal en de deklaag, maar ze zijn tevens funktie van de depositievoorwaarden. Daar de substraatmaterialen AISI H13 en AISI 304 beide respektievelijk een preferentieel-oriëntatievrije martensitische en austenitische struktuur hebben, kan het meten van een preferentieel-oriëntatievrije TiN-deklaag zowel duiden op een random

groei van de TiN-kristallieten op de korrels van het substraatmateriaal als op de aanwezigheid van epitaxiale groeirelaties. Enkel TEM-studies kunnen hier uitsluitsel brengen, maar toonden reeds dat beide groeimodes voorkomen [HUL85] [HEL86] [HUL91] en [SCH89].

Ondanks de epitaxiale relaties tussen AISI 304 en TiN [SCH89] blijkt uit de preferentiële-oriëntatiemetingen dat de TiN-kristallieten op AISI 304 groeien met hun (200)-roostervlakken preferentieel evenwijdig georiënteerde aan het specimenoppervlak. De mozaiëkspreiding op deze preferentiële oriëntatie bedraagt 5 tot 6 graden. De epitaxiale relaties in de studie van De Schepper et al. [SCH89] werden echter waargenomen op specimens met een preferentiële oriëntatie waarop een TiN-deklaag aangebracht werd volgens een type III-depositie (zie paragraaf 3.3.3). Dit laatste houdt in dat het substraatoppervlak vermoedelijk plasma genitreerd werd [QUA91B][QUAC91C] zodat de groei van TiN werd bestudeerd op een defektrijk substraatoppervlak [DHA91B].

Uit de preferentiële-oriëntatieresultaten op TiN-deklagen, aangebracht op AISI 304 en AISI H13, kan men besluiten dat de preferentiële oriëntatie van een TiN-deklaag met een laagdikte kleiner dan 200nm (zie paragraaf 4.5.3) bepaald wordt door het substraatmateriaal. Dit resultaat is onafhankelijk van de energiedissipatie per volumeeenheid in de groeiende deklaag in het S_E-interval van $0,9 \pm 0,4$ MJ.cm^{-3} tot $2,5 \pm 1,0$ MJ.cm^{-3}.

Er kunnen ondermeer twee aspekten onderscheiden worden die de groei van een deklaag op een substraatoppervlak bepalen: (i) het fysisch op mekaar passen van de atomen tussen de verschillende roostervlakken van de deklaag en het substraatmateriaal en (ii) de chemische bindingen tussen de atomen van de deklaag en het substraatoppervlak. Tevens zal de groeiende deklaag streven naar een minimale energieinhoud.

Beschouwen we het fysisch op mekaar passen van de atomen van het substraatmateriaal en de TiN-deklaag dan merken we op dat wegens de verschillende kristalstrukturen van het austenitisch AISI 304 en de martensitische matrix van AISI H13 een verschillend resultaat bekomen kan worden. Immers de atoomposities in de (001)-, (011)- en (112)-roostervlakken van de martensitische matrix van AISI H13 komen respektievelijk goed overeen met de atoomposities in de (002)-, (220)- en (220)-roostervlakken van TiN. De oriëntatie van de kristallieten in de martensitische AISI H13 matrix kunnen dan ook de oriëntatie van de kristallieten in de TiN-deklaag bepalen. Dit is in overeenstemming met de waarnemingen van Hultman et al.[HUL91] die een epitaxiale groeirelatie vaststelt tussen de (200)-roostervlakken van de deklaag en het substraatmateriaal. Daarentegen komen de atoomposities in de roostervlakken van het austenitisch AISI 304 slecht overeen met de atoomposities in de roostervlakken van de TiN-deklaag. Om een mogelijke verklaring te formuleren voor de (200)-preferentiële oriëntatie van de kristallieten van de TiN-deklaag merken we op

dat de (200)-roostervlakken in vergelijking tot de andere roostervlakken de grootste densiteit aan atomen hebben. Hierdoor zijn per oppervlakte eenheid meer chemische bindingen mogelijk met het austenitisch AISI 304 waarbij stikstof eventueel bijdraagt tot een sterkere chemische binding tussen de TiN-deklaag en het substraatmateriaal.

(ii) De preferentiële-oriëntatiemetingen op TiN-deklagen met een laagdikte tussen 1400nm en 1600nm (zie paragraaf 4.5.4), afgezet op AISI H13 en AISI 304 met S_E=2,8 ± 1,1 MJ.cm^{-3}, tonen een (111)-(220)-bimodale verdeling. Het merendeel van de kristallieten hebben (111)-roostervlakken die evenwijdig georiënteerd zijn met het specimenoppervlak. De mozaïekspreiding op beide preferentiële-oriëntaties bedraagt 10 ± 1°. Houdt men rekening met de resultaten bekomen op dunne TiN-deklagen dan blijkt dat onafgezien van een verschillende initiële preferentiële groei de dikkere TiN-deklagen dezelfde preferentiële oriëntatie vertonen.

De preferentiële-oriëntatiemetingen op TiN-deklagen met een laagdikte tussen 1400nm en 1600nm (zie paragraaf 4.5.4) afgezet op AISI H13 en AISI 304 met S_E=1,0 ± 0,4 MJ.cm^{-3} tonen echter een ander resultaat. Enerzijds blijft op AISI 304 de (200) preferentiële oriëntatie behouden met een mozaiëkspreiding die 9 ± 1° bedraagt. Anderzijds evolueert op AISI H13 de aanvankelijk preferentieel-oriëntatievrije deklaag naar een (111)-(220)-bimodale verdeling. De kristallieten waarvan de (111)-roostervlakken evenwijdig zijn aan het substraatoppervlak hebben een mozaiëkspreiding van 34 ± 1° en de kristallieten waarvan de (220)-roostervlakken evenwijdig zijn aan het substraatoppervlak hebben een mozaiëkspreiding van 8 ± 1°.

De preferentiële oriëntatie van de TiN-deklaag wordt volgens Burke et al. [BUR52] bepaald door: (i) de oppervlakteënergie en (ii) de spanningsenergie. Zowel de oppervlakteënergie als de spanningsenergie zijn funktie van de preferentiële oriëntatie van de deklaag. De oppervlakteënergie wordt bepaald door het aantal gebroken bindingen aan het oppervlak. Voor een TiN-deklaag is de oppervlakteënergie het laagst indien de (200)-roostervlakken preferentieel evenwijdig groeien met het specimenoppervlak. Verder neemt de oppervlakteënergie in volgorde toe voor de (220)- en de (111)-roostervlakken [PEL91]. Naar men aanneemt is de spanningsenergie het kleinst indien de (111)-roostervlakken preferentieel evenwijdig georiënteerd zijn met het specimenoppervlak en neemt deze energie in volgorde toe voor de (220)- en (200)-roostervlakken [PEL91]. Merken we nogmaals op dat de deklaag streeft naar een minimale energieïnhoud.

Uit de beschouwingen over de spanningsenergie in TiN-deklagen volgt dat indien de restspanningen in de deklaag toenemen de kristallieten met dalende waarschijnlijk zullen groeien met (111)-, (220)- en (200)-roostervlakken preferentieel evenwijdig georiënteerd met het specimenoppervlak. Het is intuïtief duidelijk dat indien de makroskopische-restspanningen toenemen de waarschijnlijkheid voor een (111)-preferentiële oriëntatie zal toenemen wat inhoudt dat de mozaïekspreiding dient

af te nemen. Groeien de kristallieten met (111)-roostervlakken preferentieel evenwijdig met het specimenoppervlak dan neemt de oppervlakteënergie echter wel toe.

In hoofdstuk 5 wordt de makroskopische-restspanning bepaald in de TiN-deklaag met een dikte tussen 1400nm en 1600nm aangebracht op AISI H13. De makroskopishe-restspanning in de TiN-deklaag afgezet met S_E gelijk aan $1,0 \pm 0,4$ $MJ.cm^{-3}$ bedraagt ongeveer de helft van de makroskopishe-restspanning in de TiN-deklaag afgezet met S_E gelijk aan $2,8 \pm 1,1$ $MJ.cm^{-3}$. De energieïnhoud van een deklaag streeft naar een minimum dat voor een dikkere TiN-deklaag naar alle waarschijnlijkheid voornamelijk bepaald wordt door de spanningsenergie. We verwachten dan ook een TiN-deklaag met een (111)-preferentiële oriëntatie waarvan de mozaïekspreiding kleiner is indien de deklaag aangebracht wordt met de grootste energiedissipatie per volume-eenheid. Het experimentele resultaat op AISI H13 is hiermee in overeenstemming. Tevens blijkt de makroskopische-restspanning in de TiN-deklaag aangebracht op AISI 304 met S_E gelijk aan $2,8 \pm 1,1$ $MJ.cm^{-3}$ voldoende groot om de (111)-roostervlakken preferentieel evenwijdig te laten groeien met het specimenoppervlak. Wordt de TiN-deklaag aangebracht op AISI 304 met S_E gelijk aan $1,0 \pm 0,4$ $MJ.cm^{-3}$ dan blijken de makroskopische-restspanningen onvoldoende groot te zijn om de kristallieten die initieel groeien met (200)-roostervlakken preferentieel evenwijdig georiënteerd aan het specimenoppervlak door te laten groeien met hun (111)-roostervlakken preferentieel evenwijdig georiënteerd aan het specimenoppervlak. Hierdoor behoudt deze deklaag haar minimale oppervlakteënergie.

We merken echter op dat uit de experimentele resultaten volgt dat indien de kristallieten met hun (111)-roostervlakken preferentieel evenwijdig georiënteerd zijn met het specimenoppervlak er steeds kristallieten aanwezig zijn waarvan de (220)-roostervlakken preferentieel evenwijdig georiënteerd zijn met het specimenoppervlak. Hoger stelden we reeds dat indien de (220)-roostervlakken preferentieel evenwijdig georiënteerd zijn met het specimenoppervlak dit de tweede gunstigste oriëntatie is om de spanningsenergie te minimalizeren. We merken op dat in het experiment de mozaïekspreiding op de preferentieel met het specimenoppervlak georiënteerde (111)-roostervlakken groter of gelijk is aan de mozaïekspreiding op de preferentieel met het specimenoppervlak georiënteerde (220)-roostervlakken. Tevens is in tegenstelling tot de mozaïekspreiding op de (111)-roostervlakken de mozaïekspreiding op de (220)-roostervlakken onafhankelijk van de energie die per volume-eenheid gedissipeerd wordt in de groeiende TiN-deklaag. Dit kan mogelijk als volgt worden begrepen. De spanningsenergie is minimaal indien de mozaïekspreiding op de (111)-roostervlakken, die preferentieel evenwijdig georiënteerd zijn met het specimenoppervlak, gelijk is aan nul. Hetzelfde geldt voor de andere roostervlakken, doch de korresponderende minima voor de spanningsenergie zijn groter dan het minimum voor de spanningsenergie van de

(111)-roostervlakken. Neemt men aan dat slechts die preferentiële oriëntaties voorkomen waarvoor de spanningsenergie beneden een bepaalde waarde ligt, dan verwacht men dat de toegelaten mozaïekspreiding op de (111)-roostervlakken groter kan zijn dan de mozaïekspreiding op andere roostervlakken die ongeveer evenwijdig georiënteerd zijn met het specimenoppervlak. Inderdaad, eist men bijvoorbeeld dat de spanningsenergie kleiner of gelijk is aan de minimale spanningsenergie voor het preferentieel voorkomen van de (220)-roostervlakken met een mozaïekspreiding die gelijk is aan nul, dan kunnen buiten de ideaal georiënteerde (220)-roostervlakken enkel nog (111)-roostervlakken waargenomen worden die binnen eindige afwijkingen ook evenwijdig aan het specimenoppervlak zullen zijn [PEL91]. Daar de minimale spanningsenergie voor een (111)-preferentiële oriëntatie kleiner is dan voor een (220)-preferentiële oriëntatie verwacht men dat de mozaïekspreiding op de (111)-preferentiële oriëntatie groter zal zijn dan voor de (220)-preferentiële oriëntatie. De hoger in deze paragraaf beschreven experimentele vaststellingen zijn hiermee in overeenstemming.

(iii) Vergelijkt men de resultaten van de preferentiële-oriëntatiemetingen, uitgevoerd met de GXRD-geometrie, met de textuurkoëfficiënten uit tabel 4.5, berekend uit metingen met de Bragg-Brentanogeometrie, dan blijken de besluiten uit beide metoden konsistent te zijn met elkaar. De preferentiële-oriëntatiemetingen uitgevoerd met de GXRD-geometrie leveren echter meer informatie. Het preferentieel-oriëntatievrij zijn van TiN-deklagen met laagdikte kleiner dan 200nm afgezet op AISI H13 kon slechts ondubbelzinnig aangetoond worden met de metode gebaseerd op de GXRD-geometrie. Tevens kon met de GXRD-geometrie aangetoond worden dat TiN-deklagen met een laagdikte tussen 1400nm en 1600nm zowel (111)- als (220)-roostervlakken hebben die preferentieel evenwijdig georiënteerd zijn met het substraatoppervlak indien afgezet op AISI H13 met S_E gelijk aan $2,8 \pm 1,1$ MJ.cm^{-3} en $1,0 \pm 0,4$ MJ.cm$_{-3}$ en afgezet op AISI 304 met S_E gelijk aan $2,8 \pm 1,1$ MJ.cm^{-3}. Deze bimodaalverdeling is moeilijk uit de textuurkoëfficiënten af te leiden. Tevens laat enkel de metode gebaseerd op de GXRD-geometrie een bepaling van de mozaïekspreiding toe.

4.6 Besluit

Wegens de overeenkomst tussen de Field-Merchant-reflektiegeometrie en de GXRD-geometrie kunnen met de GXRD preferentiële-oriëntatiemetingen uitgevoerd worden op voorwaarde dat het ekwivalent aantal reflekterende korrels voldoende groot is. De intensiteit van de gediffrakteerde bundel is dan afkomstig van een representatief aantal reflekterende korrels. De spreidingsmaat op de preferentiële-oriëntatiefaktoren kan dan berekend worden. De grootte van de spreidingsmaat bepaalt of het specimen een preferentiële oriëntatie heeft. Metingen van de preferentiële-oriëntatiefaktoren van de (220)-roostervlakreflektie in het Ψ-interval [0,45°] volstaan om de preferentiële oriëntatie te bepalen van een materiaal met kubische symmetrie op voorwaarde dat het materiaal geen ω preferentiële oriëntatie vertoont.

Zoals getoond werd is het bepalen van de preferentiële oriëntatie met de hoger beschreven meetmetode performanter dan het bepalen van de preferentiële oriëntatie uit de textuurkoëfficiënten.

Het uitvoeren van preferentiële-oriëntatiemetingen met de GXRD-metode biedt ten opzichte van TEM het voordeel dat informatie bekomen wordt van een statistisch representatief set reflekterende korrels. Tevens kan de mozaïekspreiding op de preferentiële oriëntatie bepaald worden. TEM elektronen-diffraktiepatronen lenen zich hier minder toe door het niet lineaire karakter van filmzwarting. Daarentegen kunnen epitaxiale relaties tussen korrels van het substraatoppervlak en de deklaag met de GXRD-metode moeilijk bepaald worden. TEM is daarentegen geschikt om de korrelgroei van de individuele kristallieten op het substraatmateriaal te karakterizeren.

Metingen op de substraatmaterialen toonden aan dat AISI H13 en AISI 304 preferentieel-oriëntatievrij zijn. TiN-deklagen met een laagdikte kleiner dan 200nm aangebracht op AISI H13 groeien preferentieel-oriëntatievrij. Dit resultaat is onafhankelijk van de energiedissipatie per volumeeenheid tijdens de afzetting. TiN-deklagen met een laagdikte kleiner dan 200nm afgezet op AISI 304 blijken een uitgesproken (200)-preferentiële oriëntatie te vertonen met een mozaïekspreiding van 5 á 6 ± 1°. Dit resultaat is onafhankelijk van de energiedissipatie per volumeeenheid in de groeiende deklaag. Onafhankelijk van de energiedissipatie per volumeeenheid groeit de TiN-deklaag op AISI H13 met laagdikte kleiner dan 200nm preferentieel-oriëntatievrij. De preferentiële-oriëntatieresultaten bekomen op TiN-deklagen met laagdikte kleiner dan 200nm afgezet op AISI H13 en AISI 304 tonen de invloed van het substraatmateriaal op de preferentiële oriëntatie van de deklaag.

Deze experimentele resultaten werden verklaard door rekening te houden met de verschillen tussen de kristalroosters van beide substraatmaterialen en de TiN-deklaag. Enerzijds komen voor een aantal roostervlakken de atoomposities van de martensitische AISI H13 matrix en de TiN-deklaag tamelijk goed overeen. Anderzijds is dit niet het geval tussen het austenitisch AISI 304 en de TiN-deklaag. De groei van de TiN-deklaag op AISI 304 met de (200)-roostervlakken preferentieel evenwijdig aan het specimenoppervlak levert echter de grootste densiteit aan atomen per oppervlakte eenheid zodat meer chemische bindingen tussen de atomen van de deklaag en het substraatoppervlak kunnen voorkomen.

De TiN-deklagen met een laagdikte tussen 1400nm en 1600nm vertonen een (111)-(220)-bimodale preferentiële oriëntatie indien ze afgezet worden met een energiedissipatie per volumeeenheid S_E van 1,0 ± 0,4 MJ.cm^{-3} ($V=V_b-V_{pl}$=-60V) en 2,8 ± 1,1 MJ.cm^{-3} op AISI H13. De mozaïekspreiding op de $p_{111}(\Theta_{1i},\omega=0)$-kurve voor $\Psi=0$ is het grootst en is gelijk aan 34 ± 1° voor de TiN-deklaag afgezet met S_E=1,0 ± 0,4 MJ.cm^{-3}. Is S_E=2,8 ± 0,4 MJ.cm^{-3} dan bedraagt de mozaïekspreiding op de $p_{111}(\Theta_{1i},\omega=0)$-kurve ongeveer 10°. De mozaïekspreiding op de $p_{220}(\Theta_{1i},\omega=0)$-kurve voor $\Psi=0$ is daarentegen onafhankelijk van de energiedissipatie per volumeeenheid in de groeiende deklaag en bedraagt ongeveer 9°. De TiN-deklagen met een laagdikte tussen 1400nm en 1600nm afgezet met dezelfde depositievoorwaarden op AISI 304 tonen een (200)-preferentiële oriëntatie indien S_E=1,0 ± 0,4

MJ.cm^{-3} de mozaïekspreiding op de $p_{200}(\Theta_{ii},\omega=0)$-kurve voor $\Psi=0$ is gelijk aan $9 \pm 1°$. Is $S_E=2,8 \pm 1,1$ MJ.cm^{-3} dan zijn de (111)- en (220)-roostervlakken preferentieel evenwijdig met het substraatoppervlak. De mozaïekspreiding op deze (111)-(220)-bimodale verdeling is gelijk aan de mozaïekspreiding op de (111)-(220)-bimodale verdeling van de TiN-deklaag met dezelfde laagdikte afgezet op AISI H13 . De preferentiële-oriëntatiemetingen op de TiN-deklagen met laagdikte tussen 1400nm en 1600nm toonden de invloed van de energiedissipatie per volumeeenheid op de preferentiële oriëntatie van de TiN-deklaag. Is de energiedissipatie per volumeeenheid laag en heeft de TiN-deklaag bij het begin van de groei een preferentiële oriëntatie, die opgelegd wordt door het substraatmateriaal, dan blijft het substraatmateriaal de preferentiële oriëntatie van de TiN-deklaag bepalen.

De verklaring van de preferentiële-oriëntatieresultaten op de TiN-deklagen met een laagdikte tussen 1400nm en 1600nm steunt op het streven van de TiN-deklaag naar een minimale energieinhoud. Deze energieinhoud wordt bepaald door de spanningsenergie en de oppervlakteenergie. De spanningsenergie wordt minimaal voor de TiN-deklaag indien de (111)-roostervlakken preferentieel evenwijdig georiënteerd zijn met het specimenoppervlak. De aanwezigheid van aanzienlijke makroskopische-restspanningen (zie hoofdstuk 5) in de TiN-deklagen afgezet met $S_E=2,8 \pm 1,1$ MJ.cm^{-3} verklaart de (111)-preferentiële oriëntatie van de deklaag. Worden TiN-deklagen aangebracht met $S_E=1,0 \pm 0,4$ MJ.cm^{-3} dan is de makroskopische-restspanning lager dan wanneer deze deklaag aangebracht werd met $S_E=2,8 \pm 1,1$ MJ.cm^{-3}. Voor de TiN-deklaag aangebracht op AISI H13 verklaart dit de grote mozaïekspreiding op de (111)-roostervlakken die preferentieel evenwijdig georiënteerd zijn met het specimenoppervlak. De TiN-deklaag afgezet op AISI 304 met $S_E=1,0 \pm 0,4$ MJ.cm^{-3} behoudt de (200)-preferentiële oriëntatie. Blijkbaar is de spanningsenergie onvoldoende groot om de (111)-roostervlakken preferentieel evenwijdig te laten groeien met het specimenoppervlak en bepaalt een minimale oppervlakteënergie de preferentiële oriëntatie van de TiN-deklaag. Het optreden van een bimodale (111)-(220)-preferentiële oriëntatie kan mogelijk als volgt worden verklaard: na de (111)-roostervlakken vormen de preferentieel met het specimenoppervlak georiënteerde (220)-roostervlakken de tweede gunstigste oriëntatie om de spanningsenergie te minimalizeren. Neemt men aan dat slechts die preferentiële oriëntaties voorkomen waarvoor de spanningsenergie beneden een bepaalde waarde ligt, dan kan een (111)-(220)-bimodale preferentiële oriëntatie inderdaad verwacht worden. Volgens dezelfde gedachtengang is het logisch dat de hoekspreiding op de preferentieel evenwijdig met het specimenoppervlak georiënteerde (111)-roostervlakken groter zal zijn dan de hoekspreiding voor de (220)-roostervlakken.

5 Makroskopische-restspanningsanalyse aan TiN-deklagen

Wegens de overeenkomst met de Field-Merchant-reflektiegeometrie is de GXRD-geometrie geschikt is voor het uitvoeren van preferentiële-oriëntatiemetingen (zie hoofdstuk 4). Immers met deze geometrie kan de intensiteit van een roostervlakreflektie gemeten worden als funktie van de hoek Ψ (zie formule 1.7). Ψ is de hoek die ingesloten wordt tussen het diffrakterend roostervlak en het specimenoppervlak. Daar met de GXRD-geometrie het maximum van een roostervlakreflektie $2\Theta_{obs}$ bepaald kan worden met een nauwkeurigheid van 0,03° (zie paragraaf 3.1.4), kan een nauwkeurige bepaling van de roostervlakafstand als funktie van Ψ uitgevoerd worden.

In dit hoofdstuk wordt met de GXRD-geometrie de roostervlakafstand van TiN-deklagen, met een laagdikte tussen 1400nm en 1600nm, bestudeerd als funktie van de energie die gedissipeerd wordt per volume-eenheid in de groeiende deklaag S_E (zie formule 1.2). S_E wordt gewijzigd door het varieren van het spanningsverschil V tussen de biasspanning V_b die aangelegd wordt aan de substraten en de plasmapotentiaal V_{pl}. Als substraatmateriaal wordt AISI H13 gebruikt. In tabel 1.1 vindt men de samenstelling van het substraatmateriaal terug. De metingen vormen de basis voor een makroskopische-restrekanalyse en leveren informatie over de makroskopische-restspanningen die aanwezig zijn in de TiN-deklagen.

In dit hoofdstuk zal met de benaming rek en spanning steeds de makroskopische-restrek en de makroskopische-restspanning bedoeld worden.

5.1 Bepaling van het maximum van een roostervlakreflektie

De in n-diskrete stappen opgemeten intensiteitswaarden van een roostervlakreflektie worden gekorrigeerd alvorens $2\Theta_{obs}$ bepaald wordt. Voor de bepaling van het maximum van een roostervlakreflektie dienen de intensiteitswaarden enkel gekorrigeerd te worden met de korrektiefaktoren die funktie zijn van 2Θ. Dit zijn de Lorentzfaktor $L(2\Theta)$ (zie paragraaf 2.3.2), de polarizatiefaktor $P(2\Theta,\Theta_{mon})$ (zie paragraaf 2.3.3) en de volumekorrektie $V_j(2\Theta,\Theta_1)$ (zie paragraaf 2.3.4). Daar in dit hoofdstuk enkel de roostervlakafstand van TiN-deklagen bestudeerd wordt, wordt de volumekorrektie gegeven door $V_l(2\Theta,\Theta_1)$ (zie formule 2.10a). Uit formule 2.11b volgt de uitdrukking voor de gekorrigeerde intensiteitswaarde:

$$I_{hkl}^{kor}(2\Theta_i,\Theta_1,\omega)=\frac{I_{hkl}(2\Theta_i,\Theta_1,\omega)}{L(2\Theta_i).P(2\Theta_i,\Theta_{MON}).V_l(2\Theta_i,\Theta_1)} \qquad 1\le i\le n \quad 5.1$$

Na het uitvoeren van deze korrektie wordt $2\Theta_{obs}$ bepaald. Het volstaat een parabool aan te passen aan de $I_{hkl}^{kor}(2\Theta_i,\Theta_1,\omega)$-waarden (zie paragraaf 3.1.2).

Daar de nauwkeurigheid waarmee de roostervlakafstand bepaald kan worden toeneemt met toenemende 2Θ (zie formule 1.3b) lenen roostervlakreflekties met een maximum bij grote 2Θ-waarden zich beter voor een analyse van de roostervlakafstand als funktie van Ψ.

5.2 Verband tussen $2\Theta_{obs}$ de rek en de spanning

In figuur 5.1a worden twee ortonormale assenstelsels gedefinieerd. Een assenstelsel met basis $(0,\bar{e}_i')$ is verbonden aan het diffrakterende roostervlak, het andere assenstelsel met basis $(0,\bar{e}_i)$ is verbonden aan het specimenoppervlak. $\bar{e}_3'$ en $\bar{e}_3$ staan respektievelijk loodrecht op het diffrakterend roostervlak en het specimenoppervlak. Is $d_{hkl}(\Psi,\omega)$ de roosterparameter die berekend wordt uit $2\Theta_{obs}$ dan is de rek, uitgedrukt in het ortonormale assenstelsel met basis $(0,\bar{e}_i')$ gegeven door [NOY87B]:

$$\varepsilon_{33}'(\Psi,\omega)=\frac{d_{hkl}(\Psi,\omega)-d_{hkl}^0}{d_{hkl}^0} \qquad 5.2$$

met d_{hkl}^0 de roostervlakafstand in het rekvrije rooster en $\varepsilon_{33}'(\Psi,\omega)$ een rektensorkomponent. Het accent duidt erop dat de tensorkomponent hoort bij het ortonormale assenstelsel met basis $(0,\bar{e}_3')$. Tensorkomponenten die uitgedrukt worden in het ortonormale assenstelsel met basis $(0,\bar{e}_3)$ worden zonder aksent aangeduid. In figuur 5.1b wordt de nomenclatuur van de indices van de tensorkomponenten verklaard.

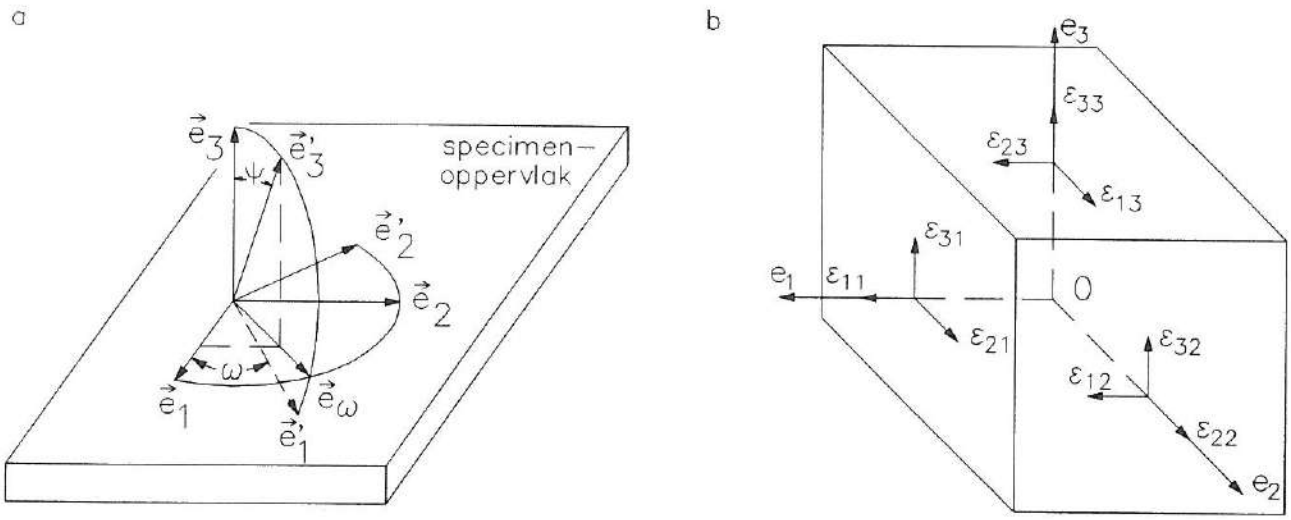


Fig. 5.1
Definitie van twee ortonormale assenstelsels met basis $(0,\bar{e}_3')$ en $(0,\bar{e}_3)$ respektievelijk verbonden aan het diffrakterende roostervlak en aan het specimenoppervlak (a). Verklaring van de nomenklatuur van de tensorkomponenten (b).

ε_{33}' kan na het uitvoeren van een tensortransformatie geschreven worden in het ortonormale assenstelsel met basis $(0,\bar{e}_3)$:

$$\varepsilon_{33}'=a_{3k}a_{3l}\varepsilon_{kl} \qquad 5.3$$

met a_{3k} de richtingscosinus tussen $(0,\bar{e}_3')$ en $(0,\bar{e}_3)$ gegeven door:

$$a_{3k} = \begin{vmatrix} \cos\omega\cos\Psi & \sin\omega\cos\Psi & -\sin\Psi \\ -\sin\omega & \cos\omega & 0 \\ \cos\omega\sin\Psi & \sin\omega\sin\Psi & \cos\Psi \end{vmatrix}$$

Door substitutie van formule 5.3 in formule 5.2 bekomen we [NOY87B]:

$$\varepsilon_{33}^{'}(\Psi,\omega) = \frac{d_{hkl}(\Psi,\omega) - d_{hkl}^{0}}{d_{hkl}^{0}} = (\varepsilon_{11}\cos^2\omega + \varepsilon_{12}\sin 2\omega + \varepsilon_{22}\sin^2\omega - \varepsilon_{33})\sin^2\Psi$$

$$+\varepsilon_{33} + (\varepsilon_{13}\cos\omega + \varepsilon_{23}\sin\omega)\sin 2\Psi \qquad 5.4$$

Experimenteel wordt $d_{hkl}(\Psi,\omega)$ gemeten wat $\varepsilon_{33}^{'}(\Psi,\omega)$ oplevert (zie formule 5.2). De rek dient echter bepaald te worden in het ortonormale assenstelsel met basis $(0,\bar{e}_3)$. Na het uitvoeren van de tensortransformatie (zie formule 5.3) levert formule 5.4 de fundamentele vergelijking voor het uitvoeren van rekanalyses.

Daar het eerste deel van het rechterlid van formule 5.4 een $\sin^2\Psi$ afhankelijkheid toont wordt $d_{hkl}(\Psi,\omega)$ meestal als funktie van $\sin^2\Psi$ voorgesteld. Een curve waarin de roostervlakafstand als funktie van $\sin^2\Psi$ wordt voorgesteld wordt een $d_{hkl}(\sin^2\Psi)$-curve genoemd. Drie karakteristieke funktieverlopen van de $d_{hkl}(\sin^2\Psi)$-curven worden in de literatuur beschreven. Zijn ε_{13} en ε_{23} gelijk aan nul dan voorspelt vergelijking 5.4 een lineair gedrag van de $d_{hkl}(\sin^2\Psi)$-curve. Indien één van de tensorkomponenten ε_{13}, ε_{23} of beide verschillend zijn van nul splitst de $d_{hkl}(\sin^2\Psi)$-curve op als gevolg van de $\sin 2\Psi$-term in formule 5.4. Men bekomt dan twee curven één voor Ψ-waarden groter dan nul (Ψ_+-tak) en één voor Ψ-waarden kleiner dan nul (Ψ_--tak). Een derde funktieverloop wordt in de literatuur beschreven waarbij de $d_{hkl}(\sin^2\Psi)$-curven een oscillerend karakter vertonen [NOY87B].

In de lineaire elasticiteitsteorie wordt het verband tussen rek ε_{ij} en spanning σ_{kl} gegeven door [NOY87B]:

$$\varepsilon_{ij} = s_{ijkl}\sigma_{kl} \qquad 5.5$$

waarbij de komponenten van de s_{ijkl}-tensor de elasticiteitskonstanten zijn.

Indien het onderzochte materiaal isotroop verondersteld kan worden, wordt kan formule 5.5 geschreven worden als [NOY87B]:

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1+\nu}{E}\sigma_{ij} - \delta_{ij}\frac{\nu}{E}\Sigma_{k=1}^{3}\sigma_{kk} \qquad 5.6$$

Na substitutie van formule 5.6 in formule 5.4 bekomen we:

$$\frac{d_{hkl}(\Psi,\omega) - d_{hkl}^{0}}{d_{hkl}^{0}} = \frac{1+\nu}{E}(\sigma_{11}\cos^2\omega + \sigma_{12}\sin 2\omega + \sigma_{22}\sin^2\omega - \sigma_{33})\sin^2\Psi$$

$$+\frac{1+\nu}{E}\sigma_{33} - \frac{\nu}{E}(\sigma_{11}+\sigma_{22}+\sigma_{33}) + (\sigma_{13}\cos\omega + \sigma_{23}\sin\omega)\sin 2\Psi \qquad 5.7$$

Uit formule 5.7 blijkt dat de Ψ- en ω-hoekafhankelijkheden van formule 5.4 blijven gelden. De $d_{hkl}(\sin^2\Psi)$-curve is lineair indien $\sigma_{13}=\sigma_{23}=0$. Zijn de schuifspanningen σ_{13} en σ_{23} verschillend van nul dan wordt een Ψ_+-Ψ_--splitsing van de $d_{hkl}(\sin^2\Psi)$-curven waargenomen. Daarentegen wordt in de literatuur ook een oscillerend gedrag van de $d_{hkl}(\sin^2\Psi)$-curven besproken. Dit gedrag wordt toegeschreven aan volgende oorzaken: spannings-oscillaties, spannings-gradiënten, afschuifspanningen en variaties in de rektensorkomponenten [DOL79].

Met een biaxiale-spanningtoestand wordt bedoeld dat de spanningen inwerken volgens $\bar{e}_1$ en $\bar{e}_2$. Werkt er tevens een spanning in volgens $\bar{e}_3$ dan spreekt men van een triaxiale-spanningstoestand.

De overgang van rek naar spanning vereist kennis van de elasticiteitskonstanten. Voor een deklaag zijn de elasticiteitskonstanten meestal niet gekend. Als benadering worden meestal de waarden voor het bulkmateriaal genomen.

5.3 Probleemstelling

5.3.1 Rek en spanning in TiN-deklagen: een literatuurstudie

Beperken we ons in deze literatuurstudie tot de evaluatie van de $d_{hkl}(\sin^2\Psi)$-curven van verschillende roostervlakreflekties van TiN-deklagen afgezet met plasma ondersteunde technieken op metallische substraten.

Een van de eerste spanningsstudies op verdampingsionengeplateerde TiN-deklagen werd uitgevoerd door Chollet et al.[CHO85]. Voor deze analyse werd een biaxiale-spanningstoestand verondersteld niettegenstaande een Ψ_+-Ψ_--splitsing van de $d_{hkl}(\sin^2\Psi)$-curven wordt waargenomen.

Wegens het beperkt aantal metingen benadert Rickerby et al. [RIC87B] de $d_{hkl}(\sin^2\Psi)$-curven, voor TiN-deklagen afgezet op verschillende substraatmaterialen (depositietemperatuur 500°C), door een rechte (biaxiale-spanningstoestand) waarvan de richtingskoëfficiënt funktie blijkt te zijn van het substraatmateriaal. Hieruit volgt dat de spanning in de TiN-deklaag aangebracht onder identieke experimentele voorwaarden op verschillende substraatmaterialen verschillend is. Deze waarneming wordt enerzijds in verband gebracht met verschillen in termische uitzettingskoëfficiënten tussen de substraatmaterialen en de TiN-deklaag (termische restspanning) en anderzijds met groeiverschillen van de deklaag op de verschillende substraatmaterialen (intrinsieke restspanningen). Verschillen in intrinsieke restspanning worden door deze auteurs in verband gebracht met de preferentiële oriëntatie van de TiN-deklaag die afhangt van het substraatmateriaal en de procesparameters. Preferentiële-oriëntatiemetingen werden door deze auteurs niet gerapporteerd waardoor hun uitspraken over een mogelijke relatie met de intrinsieke restspanningen tamelijk spekulatief zijn. In een latere publikatie rapporteren dezelfde auteurs [RIC88A] een aanpassing op het hoger beschreven lineaire verloop van de $d_{hkl}(\sin^2\Psi)$-curven voor TiN-deklagen die met vergelijkbare procesparameters worden afgezet op identieke substraatmaterialen. Voor de

analyse dient een triaxiale-spanningstoestand verondersteld te worden om de Ψ_+-Ψ_--splitsing van de $d_{hkl}(\sin^2\Psi)$-curven te beschrijven. Tevens wordt een kromming van de $d_{hkl}(\sin^2\Psi)$-curven gemeten op dikke TiN-deklagen (laagdikte=12μm). Deze kromming wordt verklaard door het inrekening brengen van een exponentiële variatie van σ_{33} als funktie van de deklaagdikte.

Valvoda et.al [VAL88A] [VAL88B] [VAL90] beschrijft $d_{hkl}(\sin^2\Psi)$-curven van TiN-deklagen die afgezet zijn met magnetron katodeverstuiving-ionenplateertechniek. Uit de studies van deze auteurs blijkt enerzijds een oscillerend gedrag waarbij de invloed van de preferentiële oriëntatie op het verloop van de $d_{hkl}(\sin^2\Psi)$-curven als literatuur gegeven aangehaald wordt. Een korrelatie tussen spanning en preferentiële oriëntatie wordt echter niet aangetoond. Anderzijds blijkt de laagdikte van de deklaag een invloed op de spanningsresultaten te hebben.

Een spanningsanalyse op TiN-deklagen, afgezet met verschillende depositietechnieken, wordt beschreven door Perry [PER90A]. De TiN-deklagen vertonen een gedrag dat zeer afwijkend is van een evenwichtssituatie. Deze auteur stelt dat de mikrostructuur en de preferentiële oriëntatie een invloed hebben op de restspanning van de deklaag. Een toename in preferentiële oriëntatie blijkt samen te gaan met een toename in de restspanning. Afhankelijk van het roostervlak dat opgemeten wordt neemt men een andere $d_{hkl}(\sin^2\Psi)$-curve waar: lineaire curven, Ψ_+-Ψ_--splitsing en kromming. Een meer uitgebreid aantal $d_{hkl}(\sin^2\Psi)$-metingen wordt door dezelfde auteur als funktie van de procesparameters (biasspanning, depositiesnelheid) beschreven op TiN-deklagen [PER90B] afgezet met magnetron katodeverstuiving. Hierbij wordt een analoog $d_{hkl}(\sin^2\Psi)$-gedrag waargenomen. De auteurs stellen dat een invloed van de procesparameters op de spanningen in de deklaag te onderkennen is.

Musil et al.[MUS91] toont eveneens de invloed van de procesparameters op de spanning in deklagen aan. Afhankelijk van de procesparameters kunnen trek- en drukspanningen in deklagen voorkomen.

Net zoals bij de preferentiële-oriëntatiemetingen (zie hoofdstuk 4) worden bij de spanningsanalyses in de literatuur niet alle relevante procesparameters bij het afzetten van de onderzochte deklagen vermeld. De resultaten die tot op heden in de literatuur verschenen zijn dan ook ontoereikend om een algemeen beeld te vormen over de rek en de spanningen in TiN-deklagen. Tevens ontbreekt in al de artikels die in deze literatuurstudie vermeld worden een grondige evaluatie van de preferentiële oriëntatie van het substraatmateriaal en de deklaag.

5.3.2 Besluit

In de literatuurstudie (zie paragraaf 5.3.1) wordt de invloed van de preferentiële oriëntatie van de deklaag-kristallieten op de rek en de spanning aangegeven als een mogelijke verklaring voor het oscillerend gedrag van de $d_{hkl}(\sin^2\Psi)$-curven. Meestal wordt de preferentiële oriëntatie van TiN-deklagen bepaald met de Bragg-Brentano-geometrie. Echter

zoals reeds gesteld werd in vorige hoofdstukken (zie hoofdstukken 1 en 4) zijn de klassieke X-stralendiffraktie-geometriëen (waaronder de Bragg-Brentano-geometrie) minder geschikt voor het uitvoeren van preferentiële-oriëntatiemetingen. Het dient dan ook niet te verbazen dat het verband tussen de preferentiële oriëntatie en de rek en spanning niet grondig bestudeerd kon worden. Tot op heden wordt in de literatuur gewezen op een mogelijk verband tussen de preferentiële-oriëntatie en de spanning om de waargenomen $d_{hkl}(\sin^2\Psi)$-curven te verklaren. Voor deze verklaring ontbreekt echter het experimenteel bewijs.

Echter, wegens de overeenkomst tussen de Field-Merchant-reflektiegeometrie en de GXRD-geometrie is een volledige beschrijving mogelijk van de roostervlakken van de deklaag die preferentieel evenwijdig georiënteerd zijn met het specimenoppervlak. Tevens kan $2\Theta_{obs}$ met de nodige nauwkeurigheid bepaald worden. In volgende paragrafen zal voor de TiN-deklagen het verband onderzocht worden tussen de preferentiële oriëntatie van de deklagen en haar rek en spanning. Metingen zullen uitgevoerd worden op TiN-deklagen die afgezet zijn op preferentieel-oriëntatievrij AISI H13. De TiN-deklaag wordt aangebracht met een verschillende energiedissipatie per volume-eenheid in de groeiende deklaag S_E (zie formule 1.2). De onderzochte TiN-deklagen hebben een laagdikte tussen 1400nm en 1600nm. Zoals besproken werd in hoofdstuk 4 leidt een depositie met een verschillende energiedissipatie per volumeeenheid tot verschillen in de preferentiële oriëntatie van de TiN-deklaag (zie paragraaf 4.5.4).

In de volgende paragrafen zullen de roostervlakafstanden en de preferentiële-oriëntatiemetingen als funktie van $\sin^2\Psi$ uitgezet worden om een eventueel verband tussen beide te karakterizeren.

5.4 Bepaling van de rek (spanning) in TiN-deklagen aangebracht op AISI H13

5.4.1 Inleiding

De rek- en spanningsanalyse wordt uitgevoerd op TiN-deklagen afgezet op preferentieel-oriëntatievrij AISI H13 met een laagdikte tussen 1400nm en 1600nm. De depositieprocedure die gevolgd werd om deze TiN-deklagen aan te brengen is terug te vinden is in paragraaf 4.5.1. Experimenten worden uitgevoerd bij twee S_E-waarden: $2,8 \pm 1,1 MJ.cm^{-3}$ en $1,1 \pm 0,4 MJ.cm^{-3}$ (zie tabel 4.4). De preferentiële oriëntatie van deze deklagen wordt besproken in paragraaf 4.5.4. Uit deze studie bleek dat de TiN-deklagen groeien met een (111)- en (220)-preferentiële oriëntatie. De mozaïekspreiding op de (111)-roostervlakken is funktie van de energiedissipatie per volume-eenheid in de groeiende deklaag S_E (zie formule 1.2). De mozaïekspreiding op de (220)-roostervlakken is echter onafhankelijk van S_E. S_E werd gevarieerd door de biasspanning aangelegd aan de substraten te wijzigen waardoor een verschillend spanningsverschil V tussen de biasspanning V_b en de

plasmapotentiaal V_{pl} wordt bekomen. Wegens de verschillen in de preferentiële oriëntatie tussen beide TiN-deklagen kan het eventueel verband met de rek en spanning gekarakterizeerd worden.

Daar experimenteel de tweede orde roostervlakreflektie van de (111)-roostervlakken waargenomen kan worden, wordt uit de (222)-roostervlakreflektie $2\Theta_{obs}$ bepaald. $2\Theta_{obs}$ van de (222)-roostervlakreflektie kan niet alleen met een hogere nauwkeurigheid bepaald worden dan de $2\Theta_{obs}$-waarde van de (111)-roostervlakreflektie (zie formule 1.3b), maar het verloop van de $d_{hkl}(\sin^2\Psi)$-curven kan tevens in een ruimer Ψ-interval worden gemeten (zie tabel 4.1). Om het verband met de preferentiële oriëntatiemetingen te bestuderen worden in volgende paragrafen $d_{hkl}(\sin^2\Psi)$-metingen uitgevoerd op de (220)- en (222)-roostervlakken.

Daar de preferentiële oriëntatie van het substraatmateriaal en de deklaag onafhankelijk is van ω, is het plausibel te veronderstellen dat de roostervlakafstand eveneens onafhankelijk is van ω. Metingen uitgevoerd op de specimens onderschrijven deze veronderstelling d.w.z. dat bij ω-rotatie van het specimen voor vaste Ψ dezelfde roosterparameter gemeten wordt onafhankelijk van de ω-positie van het specimen. Ook indien een Ψ_+-Ψ_--splitsing wordt waargenomen is de roosterparameter onafhankelijk van ω. De diffrakterende roostervlakken die voor ω=0 aanleiding geven tot de Ψ_+-tak geven voor ω=180° aanleiding tot de Ψ_--tak. Het volstaat dan ook voor een arbitraire ω-positie de $d_{hkl}(\sin^2\Psi)$-curven te meten. Daar de roostervlakafstand onafhankelijk is van ω reduceert formule 5.7 tot

$$\frac{d_{hkl}(\Psi,\omega)-d^0_{hkl}}{d^0_{hkl}}=\frac{1+\nu}{E}(\sigma_{11}-\sigma_{33})\sin^2\Psi+\frac{1+\nu}{E}\sigma_{33}-\frac{\nu}{E}(2\sigma_{11}+\sigma_{33})+\sigma_{13}\sin 2\Psi \qquad 5.8$$

waarbij

$$\sigma_{11}=\sigma_{22} \quad \sigma_{12}=0 \quad \sigma_{13}=\sigma_{23}$$

Volgens formule 5.8 kan een Ψ_+-Ψ_--splitsing enkel waargenomen worden indien σ_{13} verschillend is van nul. Bij een Ψ_+-Ψ_--splitsing bekomt men twee verschillende roosterparameters voor dezelfde absolute Ψ_+- en Ψ_--waarde. De Ψ_+-tak en de Ψ_--tak zijn dan niet meer ekwivalent. Dit is bijvoorbeeld het geval na een mechanische bewerking van een specimenoppervlak [DOL79]: koudvervormen, rollen. Deze mechanische bewerkingen leiden tot het optreden van asymmetische spanningsvelden in het specimenoppervlak.

Daar spanningen bepaald worden van een polykristallijn specimen is de $2\Theta_{obs}$-waarde van de (hkl)-roostervlakken een gemiddelde waarde afkomstig van een groot ekwivalent aantal reflekterende korrels die zodanig georiënteerd zijn dat hun (hkl)-roostervlakken aan de Bragg-voorwaarde voldoen. Schuifspanningen kunnen inwerken op de individuele korrels doch worden uitgemiddeld indien geen asymmetrische spanningsvelden aanwezig zijn. Daar in het substraatmateriaal geen asymmetrische spanningsvelden voorkomen en de ionenplateermetode geen asymmetrische spanningsvelden introduceert in de deklaag worden in de TiN-deklagen enkel makroskopische spanningsvelden verwacht die symmetrisch gelegen zijn omheen $\bar{e}_3$ (de normaal op het specimenoppervlak). σ_{13} is dan gelijk aan 0 waardoor formule 5.8 vereenvoudigt tot:

$$\frac{d_{hkl}(\Psi,\omega)-d^0_{hkl}}{d^0_{hkl}}=\frac{1+\nu}{E}(\sigma_{11}-\sigma_{33})\sin^2\Psi+\frac{1+\nu}{E}\sigma_{33}-\frac{\nu}{E}(2\sigma_{11}+\sigma_{33}) \qquad 5.9$$

Formule 5.9 is de beschrijving een biaxiale-spanningstoestand.

Teneinde met zekerheid te kunnen stellen dat de gemeten $d_{hkl}(\sin^2\Psi)$-curven overeenstemmen met de fysische toestand van het specimen en niet afkomstig zijn van instrumentele fouten, wordt een meting op de TiN-deklaag steeds gekombineerd met een meting van de $d_{hkl}(\sin^2\Psi)$-curve van de (220)- en (222)-roostervlakreflekties van een TiN-poeder. Voor een poeder is de roostervlakafstand onafhankelijk van Ψ. De $d_{hkl}(\sin^2\Psi)$-curve van het poeder, in hetzelfde $[\Psi_+,\Psi_-]$-interval bepaald waarin de roostervlakafstand van de TiN-deklaag wordt gemeten, dient evenwijdig te zijn met de $\sin^2\Psi$-as. Indien aan deze voorwaarde voldaan is wordt de $d_{hkl}(\sin^2\Psi)$-curve van de TiN-deklaag als fysische relevant beschouwd.

5.4.2 $d_{hkl}(\sin^2\Psi)$-curven gemeten op TiN-deklagen

Figuren 5.2a en 5.3a tonen respektievelijk de $d_{222}(\sin^2\Psi)$-curve en de $d_{220}(\sin^2\Psi)$-curve van de 1460 ± 170nm dikke TiN-deklaag afgezet met S_E=2,8 ± 1,0MJ.cm^{-2} (V=V_b-V_{pl}=-160V) op AISI H13. Beide $d_{hkl}(\sin^2\Psi)$-curven tonen een Ψ_+-Ψ_--splitsing. De bijhorende genormaliseerde $p_{111}(\Theta_{1i},\omega=0)$- en $p_{220}(\Theta_{1i},\omega=0)$-waarden vindt men als funktie van $\sin^2\Psi$ respektievelijk terug in figuren 5.2b en 5.3b. Uit deze metingen blijkt dat (111)- en (220)-roostervlakken preferentieel evenwijdig georiënteerd zijn met het substraatoppervlak (zie paragraaf 4.5.4). Zoals in hoofdstuk 4 besproken werd geldt dat een maximum in de $p_{111}(\Theta_{1i},\omega=0)$-curve voor Ψ=0 ($\sin^2\Psi$=0) waargenomen wordt als en slechts als er een maximum in de $p_{220}(\Theta_{1i},\omega=0)$-curve voor Ψ=35,27° ($\sin^2\Psi$=0,333) waargenomen wordt. Voor het aanduiden van de hoek Ψ=35,27° wordt de notatie Ψ_1 gebruikt . De notatie Ψ_0 werd in hoofdstuk 2 ingevoerd en wordt gebruikt indien Ψ=0°. De kenmerken van de $d_{222}(\sin^2\Psi)$-curve en de $d_{220}(\sin^2\Psi)$-curve worden verder besproken.

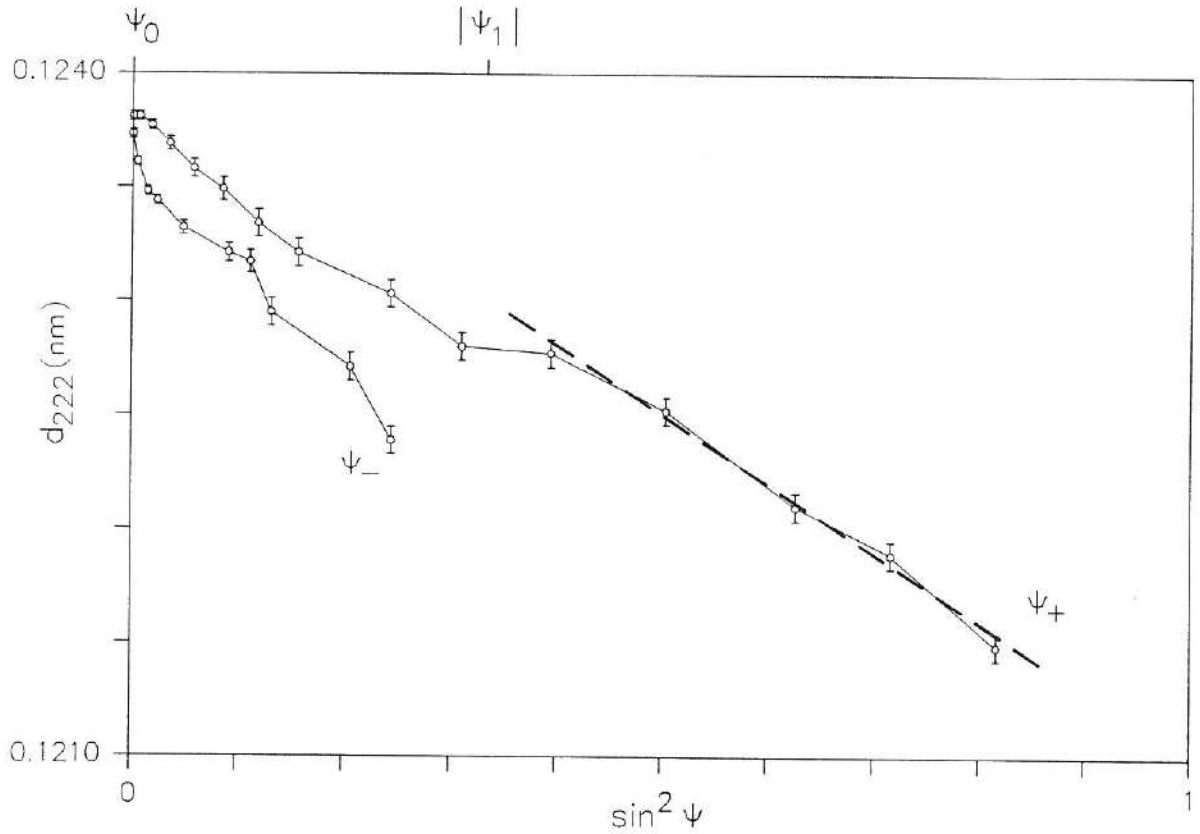


Fig. 5.2a
$d_{222}(\sin^2\Psi)$-curve van de 1460 ± 170nm dikke TiN-deklaag afgezet met S_E=2,8 ± 1,0MJ.cm^{-2} (V=V_b-V_{pl}=-160V) op AISI H13.

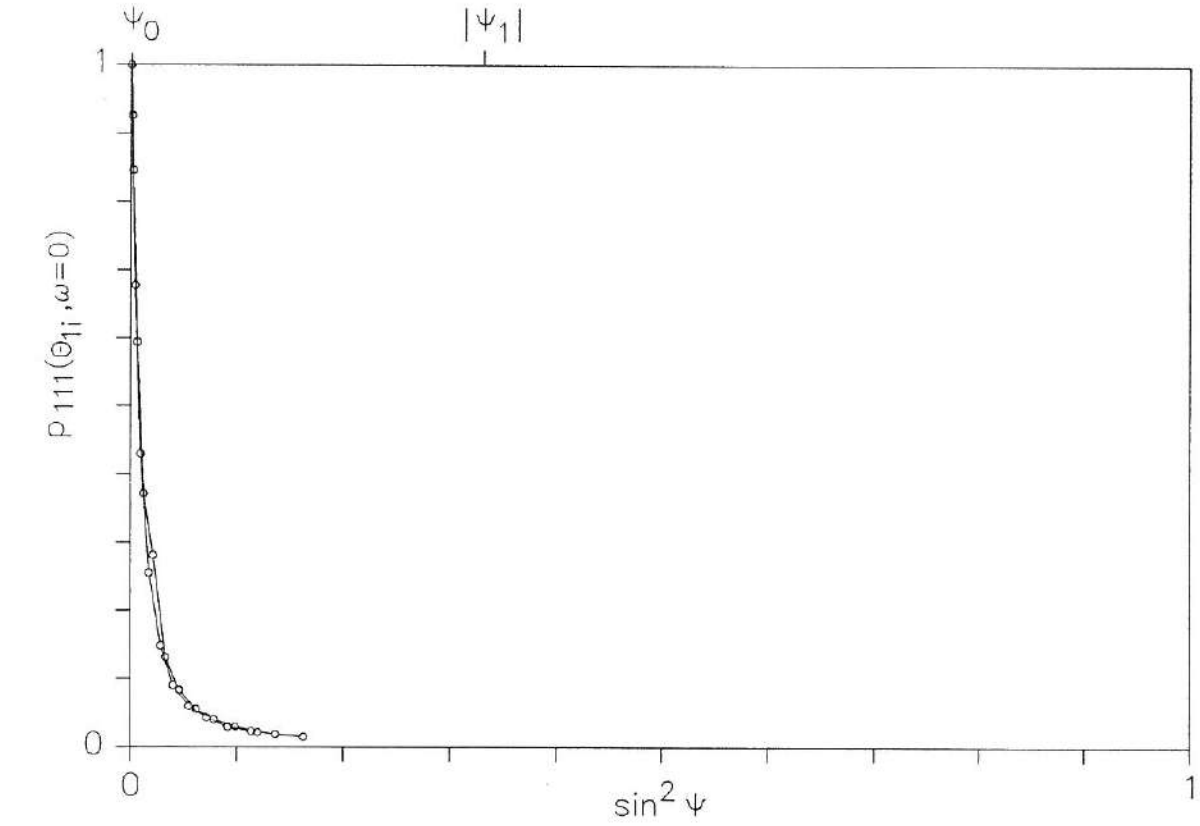


Fig. 5.2b
De genormaliseerde $p_{111}(\Theta_{1i},\omega=0)$-waarden van de TiN-deklaag waarvan de $d_{222}(\sin^2\Psi)$-curve voorgesteld wordt in figuur 5.2a.

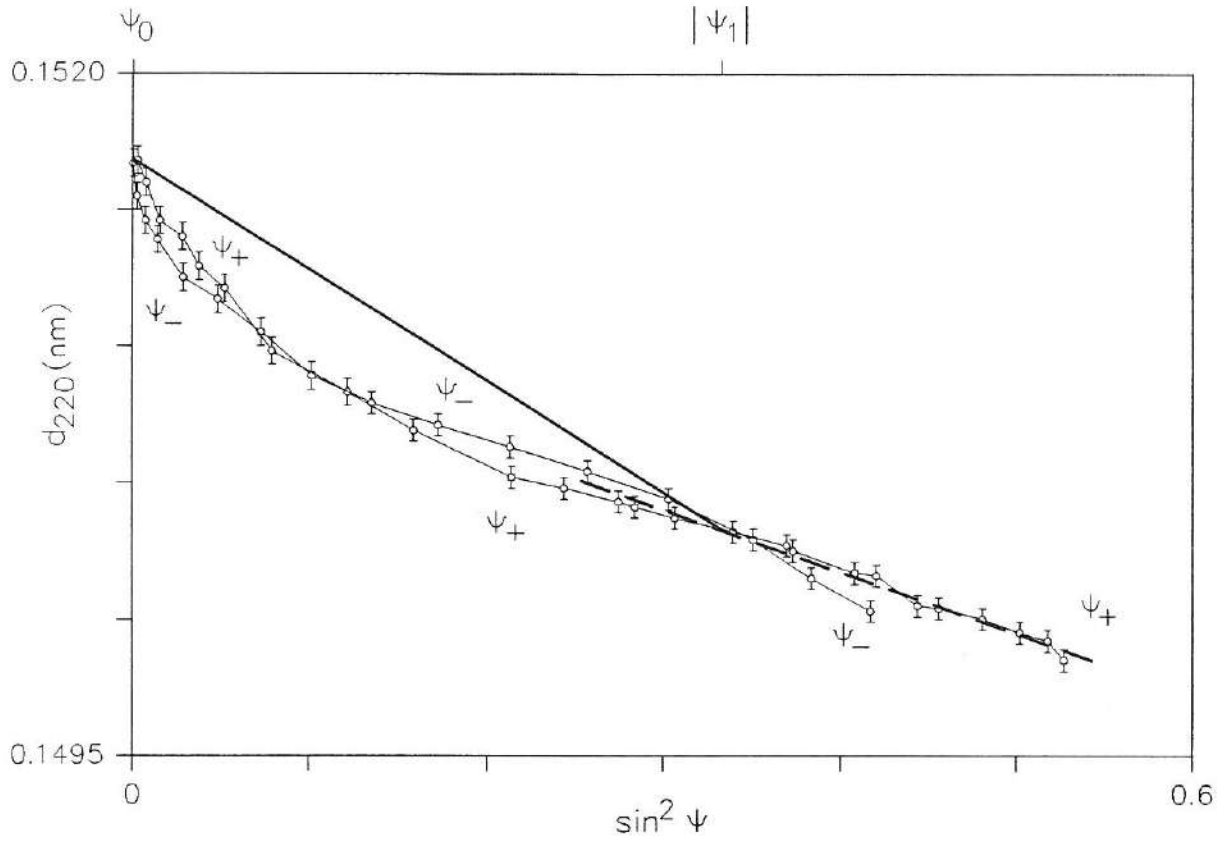


Fig. 5.3a
$d_{220}(\sin^2\Psi)$-curve van de 1460 ± 170 nm dikke TiN-deklaag afgezet met S_E=2,8 ± 1,0MJ.cm^{-2} (V=V_b-V_{pl}=-160V) op AISI H13.

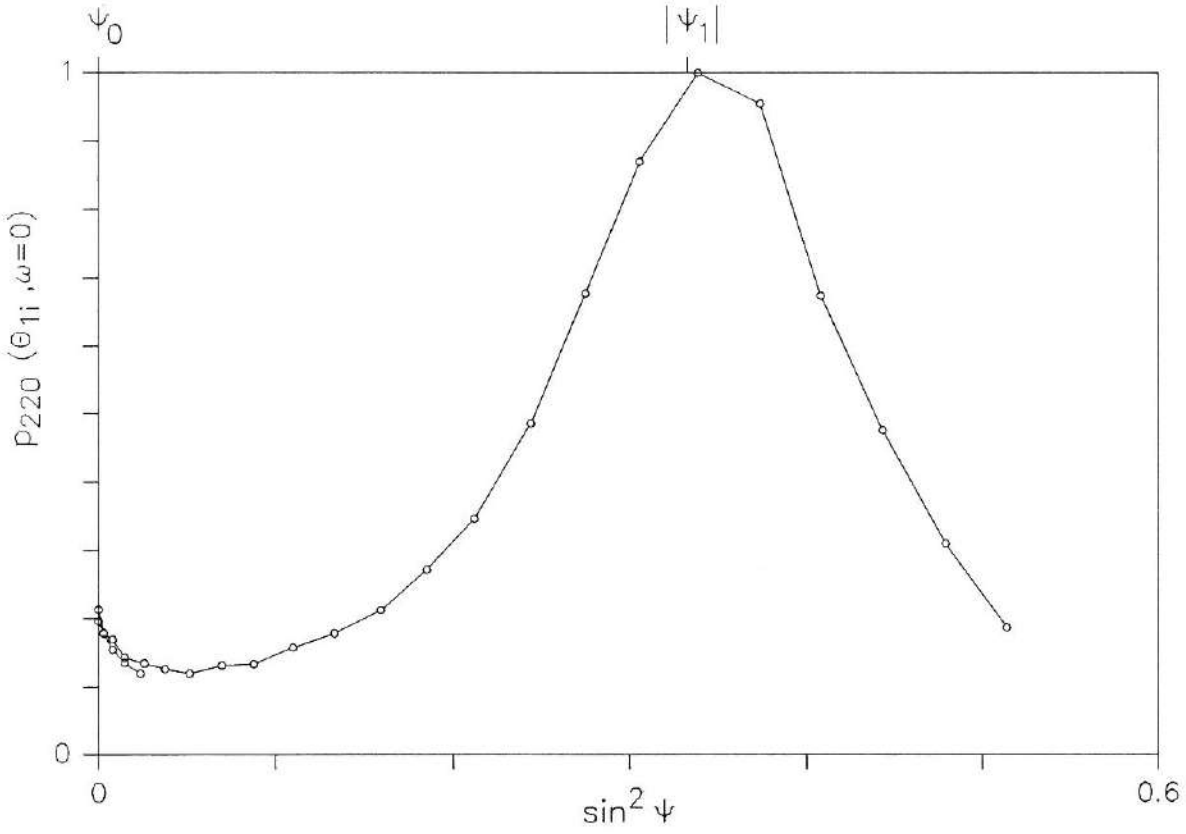


Fig. 5.3b
De genormaliseerde $p_{220}(\Theta_{1i},\omega=0)$-waarden van de TiN-deklaag waarvan de $d_{220}(\sin^2\Psi)$-curve voorgesteld wordt in figuur 5.3a.

Figuren 5.4a en 5.5a tonen respektievelijk de $d_{222}(\sin^2\Psi)$-curve en de $d_{220}(\sin^2\Psi)$-curve van de 1590 ± 150nm dikke TiN-deklaag afgezet op AISI H13 met $S_E=1{,}0 \pm 0{,}4$MJ.cm^{-2} ($V=V_b-V_{pl}=-60$V). Een Ψ_+-Ψ_--splitsing van de $d_{222}(\sin^2\Psi)$-curve wordt waargenomen. De genormaliseerde $p_{111}(\Theta_{1i},\omega=0)$- en $p_{220}(\Theta_{1i},\omega=0)$-waarden vindt men respektievelijk in figuur 5.4b en 5.5b. Uit deze curven blijkt dat de (111)- en (220)-roostervlakken preferentieel evenwijdig georiënteerd zijn met het substraatoppervlak (zie paragraaf 4.5.4). Vergelijkt men figuur 5.4b met figuur 5.2b en figuur 5.5b met figuur 5.3b dan blijkt, zoals besproken werd in hoofdstuk 4, dat de mozaïekspreiding op de kristallieten waarvan de (111)-roostervlakken preferentieel evenwijdig georiënteerd zijn met het specimenoppervlak verschillend is. De mozaïekspreiding op de kristallieten waarvan de (220)-roostervlakken preferentieel evenwijdig georiënteerd zijn met het specimenoppervlak wijzigt daarentegen niet. De kenmerken van de $d_{222}(\sin^2\Psi)$-curve en de $d_{220}(\sin^2\Psi)$-curve worden verder besproken.

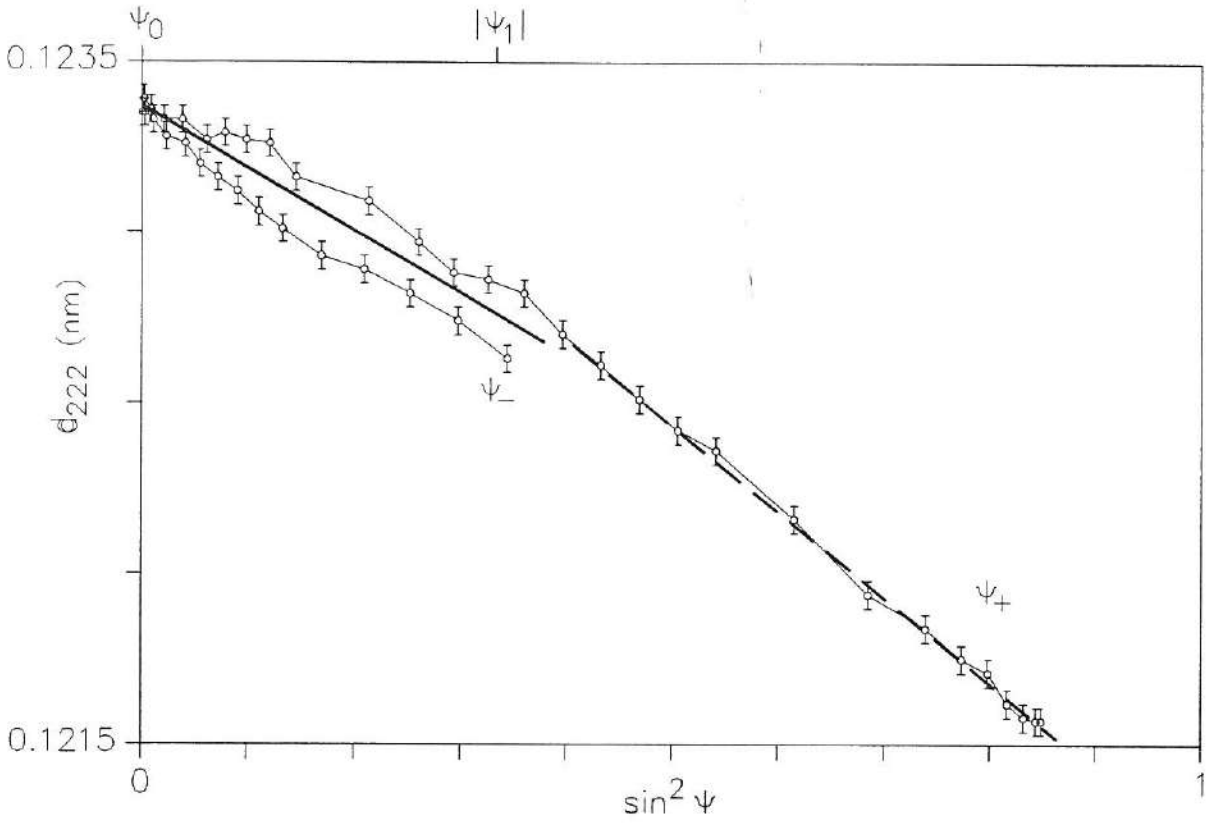


Fig. 5.4a
$d_{222}(\sin^2\Psi)$-curve van de 1590 ± 150nm dikke TiN-deklaag afgezet op AISI H13 met S_E=1,0 ± 0,4MJ.cm^{-2} (V=V_b-V_{pl}=-60V).

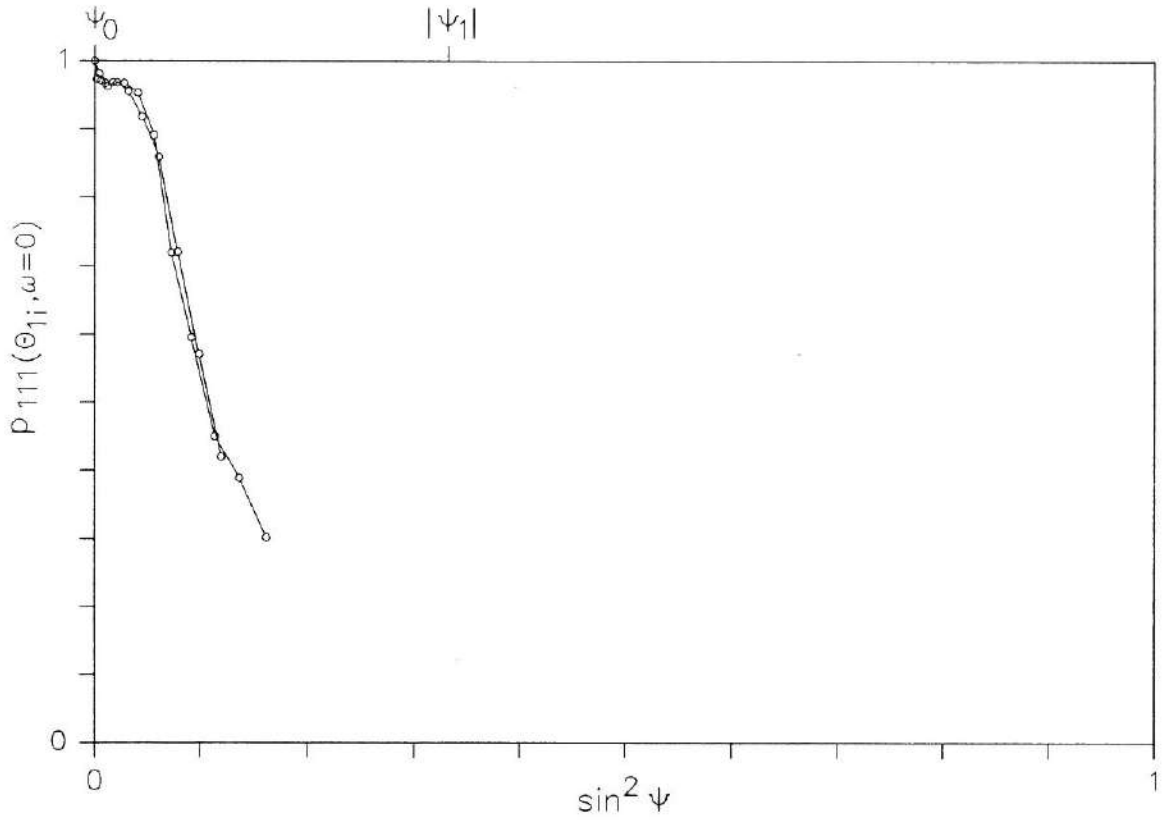


Fig. 5.4b
De genormaliseerde $p_{111}(\Theta_{1i},\omega=0)$-waarden van de TiN-deklaag waarvan de $d_{222}(\sin^2\Psi)$-curve voorgesteld wordt in figuur 5.4a.

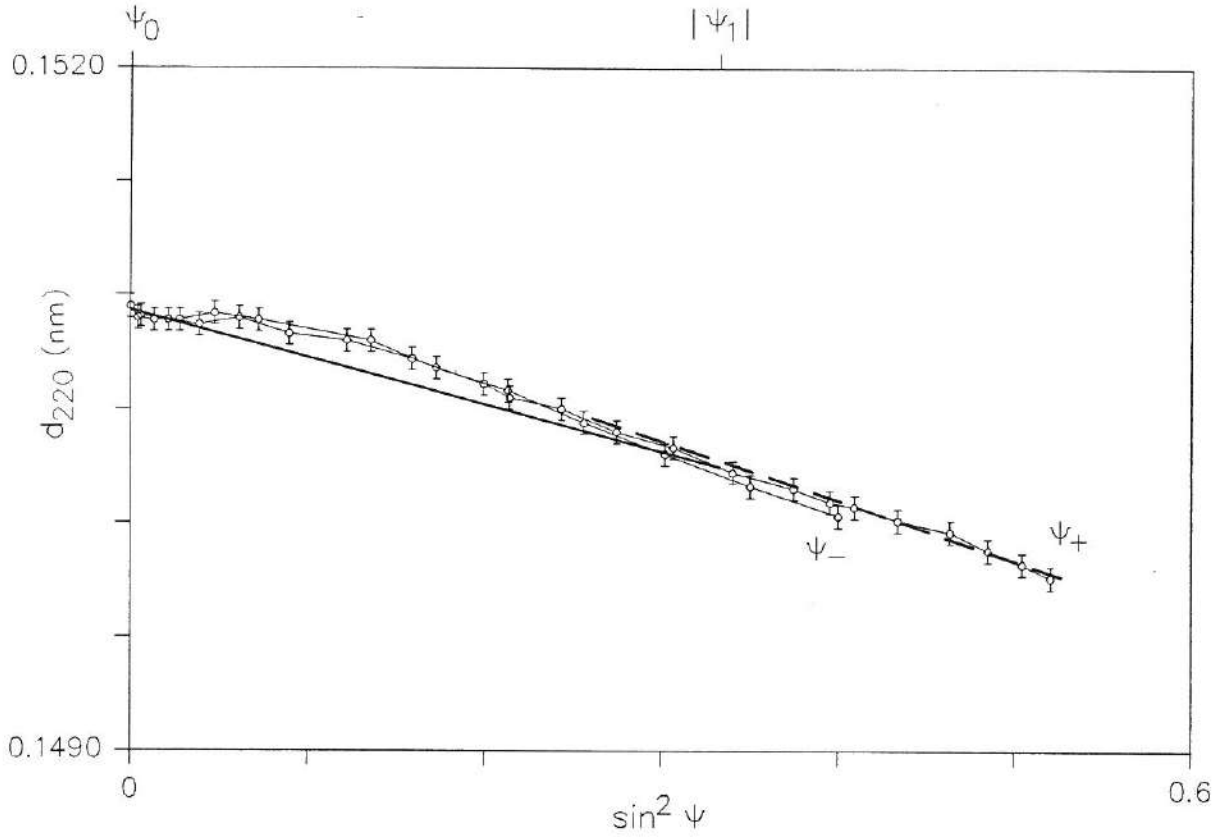


Fig. 5.5a
$d_{220}(\sin^2\Psi)$-curve van de 1590 ± 150nm dikke TiN-deklaag afgezet op AISI H13 met S_E=1,0 ± 0,4MJ.cm^{-2} (V=V_b-V_{pl}=-60V).

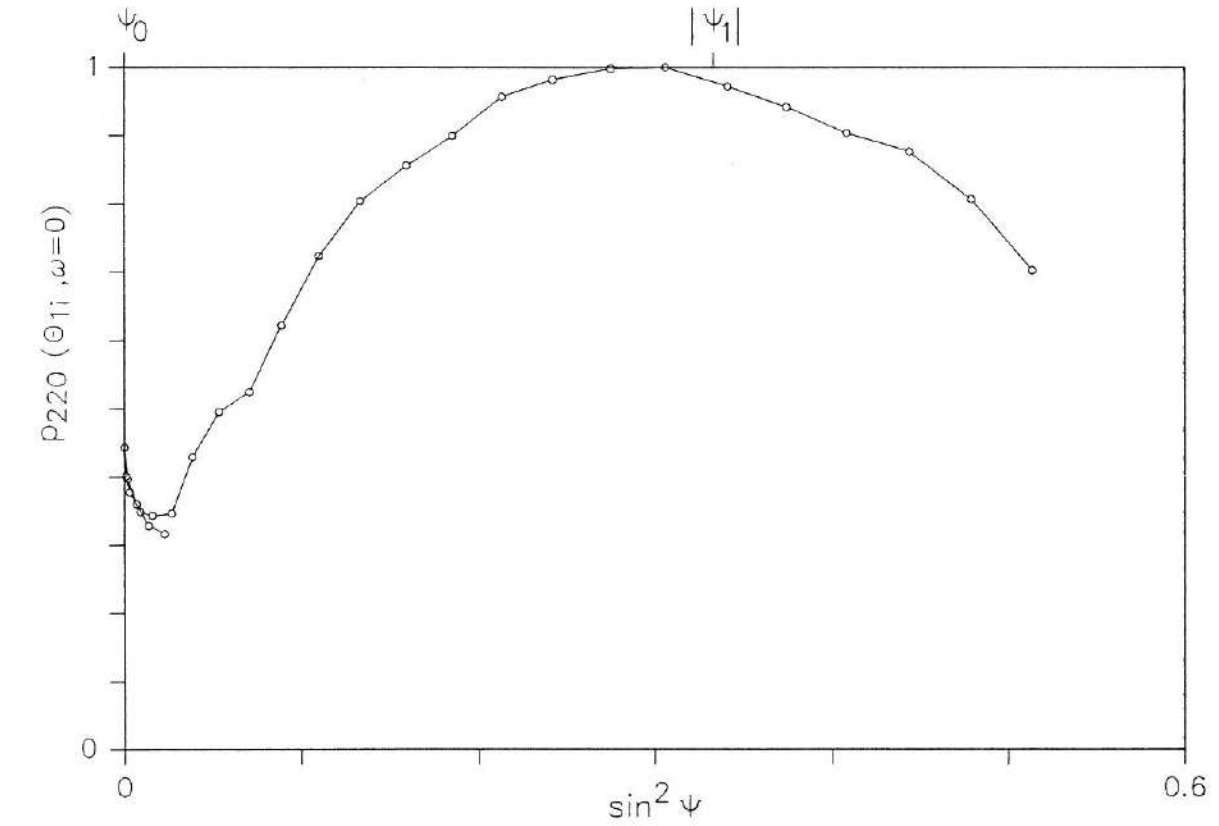


Fig. 5.5b
De genormaliseerde $p_{220}(\Theta_{1i},\omega=0)$-waarden van de TiN-deklaag waarvan de $d_{220}(\sin^2\Psi)$-curve voorgesteld wordt in figuur 5.5a.

In volgende alinea's volgt een beschrijving van de meest opvallende kenmerken van de $d_{hkl}(\sin^2\Psi)$-curven uit figuren 5.2a, 5.3a, 5.4a en 5.5a.

(i) De $d_{222}(\sin^2\Psi)$-curven van de TiN-deklagen afgezet met $S_E=2,8 \pm 1,0 MJ.cm^{-2}$ en $S_E=1,0 \pm 0,4 MJ.cm^{-2}$ (zie figuren 5.2a en 5.4a) vertonen een Ψ_+-Ψ_--splitsing. We merken op dat in deze figuren vooor de roostervlakafstanden van de Ψ_+-tak steeds groter zijn dan de roostervlakafstanden van de Ψ_--tak indien $|\Psi|=|\Psi_+|=|\Psi_-|$. Wordt de $d_{220}(\sin^2\Psi)$-curve (zie figuur 5.3a) gemeten van de TiN-deklaag afgezet met $S_E=2,8 \pm 1,0 MJ.cm^{-2}$ dan wordt een minder uitgesproken Ψ_+-Ψ_--splitsing waargenomen. Tevens kruisen de Ψ_+-tak en de Ψ_--tak van de $d_{220}(\sin^2\Psi)$-curve mekaar in de buurt van $\Psi=18°$ en Ψ_1. Merken we op dat bij deze laatste waarde $p_{220}(\Theta_{1i},\omega=0)$ een maximum bereikt. De $d_{220}(\sin^2\Psi)$-curve (zie figuur 5.5a) van de TiN-deklaag afgezet met $S_E=1,0 \pm 0,4 MJ.cm^{-2}$ tonen daarentegen geen Ψ_+-Ψ_--splitsing. Het waarnemen van een Ψ_+-Ψ_--splitsing blijkt dan ook roostervlak afhankelijk te zijn.

(ii) Gebaseerd op de preferentiële-oriëntatiemeting worden voor de verdere analyse van de resultaten twee speciale hoeken onderscheiden namelijk Ψ_0 en Ψ_1. Al de $d_{hkl}(\sin^2\Psi)$-curven (zie figuren 5.2a, 5.3a, 5.4a en 5.5a) tonen een dalende roosterparameter bij toenemende $\sin^2\Psi$-waarde.
Om deze daling te kwantificeren worden de verschillende $d_{220}(\sin^2\Psi)$-curven benaderd door een rechte. De lineaire benadering van de $d_{220}(\sin^2\Psi)$-waarden gaat doorheen de roostervlakafstanden die horen bij Ψ_0 en Ψ_1. De volle lijn in figuren 5.3a en 5.5a stelt deze lineaire benadering voor. Tussen Ψ_0 en Ψ_1 wordt een daling van de (220)-roostervlakafstand met $1,0 \pm 0,1\%$ waargenomen voor de TiN-deklaag afgezet met $S_E=2,8 \pm 1,0 MJ.cm^{-2}$ (zie figuur 5.3a). Voor de TiN-deklaag afgezet met $S_E=1,0 \pm 0,4 MJ.cm^{-2}$ (zie figuur 5.5a) bedraagt de daling van de roostervlakafstand tussen Ψ_0 en Ψ_1 $0,45 \pm 0,05\%$.
De $d_{222}(\sin^2\Psi)$-curven (zie figuren 5.2a en 5.4a) vertonen een Ψ_+-Ψ_--splitsing. Voor de kwantificering voeren we dezelfde lineaire benadering door als voor de $d_{220}(\sin^2\Psi)$-curven. De roostervlakafstand die hoort bij Ψ_1 wordt benaderd door de gemiddelde waarde van de roostervlakafstanden van de Ψ_+-tak en de Ψ_-tak voor $|\Psi|=|\Psi_1|$. De volle lijn in figuur 5.4a stelt deze lineaire benadering voor. Voor de TiN-deklaag afgezet met $S_E=1,0 \pm 0,4 MJ.cm^{-2}$ (zie figuur 5.4a) bedraagt de daling van de roostervlakafstand tussen Ψ_0 en Ψ_1 $0,49 \pm 0,05\%$. Deze waarde komt overeen met de daling van de roostervlakafstand van de overeenkomstige $d_{220}(\sin^2\Psi)$-curve tussen Ψ_0 en Ψ_1. Uit figuur 5.2a blijkt dat een kwantificering van de daling van de $d_{222}(\sin^2\Psi)$-curve moeilijk uitvoerbaar is.

(iii) Vergelijkt men de $d_{hkl}(\sin^2\Psi_0)$-waarden (zie figuren 5.2a, 5.3a, 5.4a en 5.5a) van de (220)- en (222)-roostervlakken van de TiN-deklagen dan neemt men een $0,4 \pm 0,1\%$ grotere roostervlakafstand waar voor deklaag afgezet met een $S_E=2,8 \pm 1,0 MJ.cm^{-2}$ ten op zichte van de roostervlakafstand van de deklaag aangebracht met $S_E=1,0 \pm 0,4 MJ.cm^{-2}$.

(iv) De $d_{220}(\sin^2\Psi)$-curven (zie figuren 5.3a en 5.5a) vertonen een afbuiging voor $\sin^2\Psi$-waarden kleiner dan 0,1. Wordt de TiN-deklaag afgezet met S_E=2,8 ± 1,0MJ.cm^{-2} dan is de afbuiging het grootst. Immers de maximale afwijking van de $d_{220}(\sin^2\Psi)$-curve ten opzichte van de hoger gedefinieerde lineaire benadering (een rechte doorheen de roostervlakafstanden die horen bij Ψ_0 en Ψ_1) bedraagt 0,23% voor de TiN-deklagen afgezet met S_E=2,8 ± 1,0MJ.cm^{-2} en en 0,08% voor de TiN-deklagen afgezet met S_E=1,0 ± 0,4MJ.cm^{-2}. Meer algemeen kan gesteld worden dat de afwijking van de $d_{220}(\sin^2\Psi)$-curve ten op zichte van een lineaire benadering groter wordt naarmate de mozaïekspreiding op de preferentieel evenwijdig georïenteerde roostervlakken afneemt.

(v) Al de $d_{hkl}(\sin^2\Psi)$-curven bevatten informatie over een ruim Ψ-interval. Uit formule 1.13a volgt dat de informatiediepte funktie is van Θ_1 en Θ_2. De informatiediepte wijzigt dan ook in het Ψ-interval waarin de $d_{hkl}(\sin^2\Psi)$-curven gemeten worden. Hiermee dient rekening gehouden te worden bij de interpretatie van de resultaten. In figuur 5.6 wordt voor de (222)- en (220)-roostervlakreflekties van beide TiN-deklagen de informatiediepte als funktie van $\sin^2\Psi$ voorgesteld.

Uit figuur 5.6 blijkt dat de informatiediepte voor $\sin^2\Psi$-waarden groter dan 0,30 aanzienlijk wijzigt. We merken op dat de verschillende $d_{hkl}(\sin^2\Psi)$-curven (figuren 5.2a, 5.3a, 5.4a en 5.5a) vanaf een $\sin^2\Psi$-waarde van 0,30 beschreven kunnen worden door een rechte aangeduid door een stippellijn in de verschillende figuren.

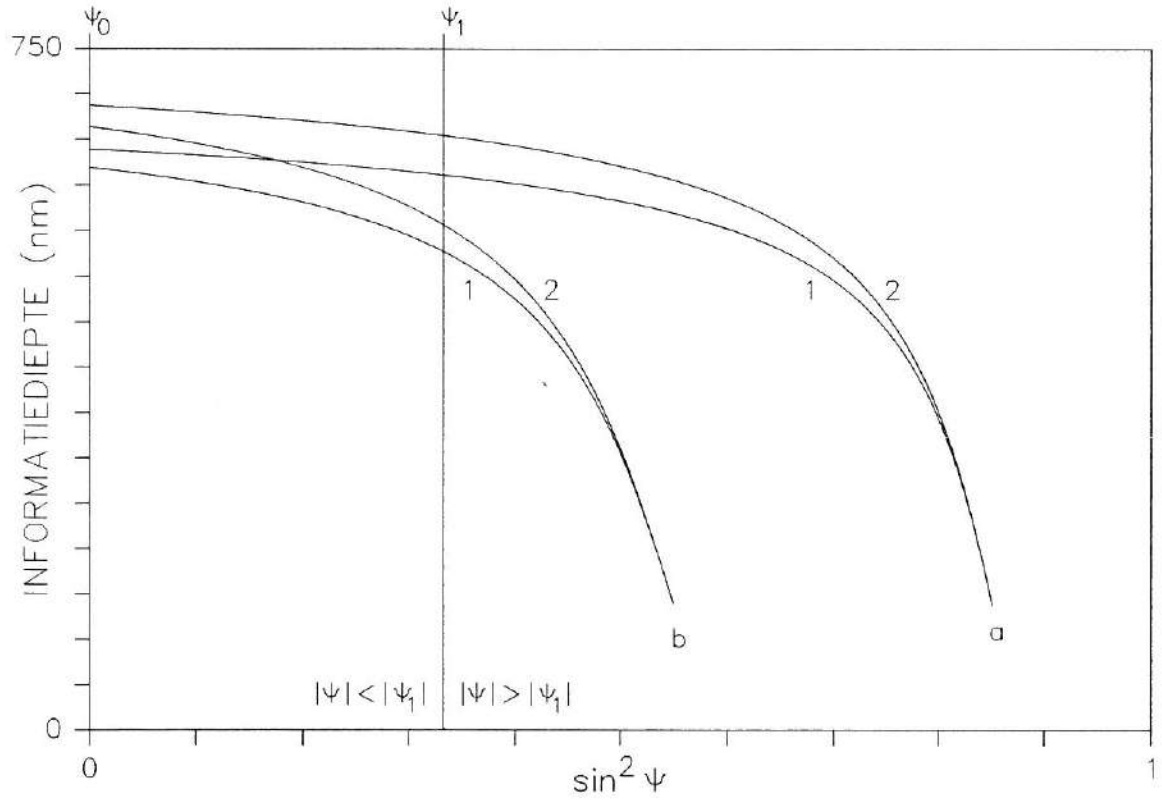


Fig. 5.6
De informatiediepte die hoort bij de (222)-roostervlakreflektie (a) en de (220)-roostervlakreflektie (b) van de 1460 ± 170nm (S_E=2,8 ± 1,0MJ.cm^{-2}) (1) en 1590 ± 150nm (S_E=1,0 ± 0,4MJ.cm^{-2}) (2) dikke TiN-deklagen.

In volgende paragrafen zullen mogelijke verklaringen geformuleerd worden voor de hoger beschreven experimentele vaststellingen.

5.5 Bespreking van de rek- en spanningsmetingen

5.5.1 Ψ_+-Ψ_--splitsing van de $d_{hkl}(\sin^2\Psi)$-curven

- **Inleiding**

Op basis van teoretische beschouwingen (zie paragraaf 5.4.1) werden de spanningen in TiN-deklagen beschreven met formule 5.9. Hieruit volgde dat de roostervlakafstanden voor de Ψ_+-tak volledig ekwivalent dienen te zijn aan de roostervlakafstanden voor de Ψ_--tak. Er wordt dan ook geen Ψ_+-Ψ_--splitsing van de $d_{hkl}(\sin^2\Psi)$-curven verwacht. De experimentele waarnemingen (zie figuren 5.2a, 5.3a en 5.4a) tonen toch een Ψ_+-Ψ_--splitsing. Het experiment lijkt dan ook in tegenspraak met de veronderstelde spanningsbeschrijving.

Met behoud van de spanningsbeschrijving wordt in de volgende paragrafen een mogelijke verklaring voor de Ψ_+-Ψ_--splitsing geformuleerd die rekening houdt met de preferentiële oriëntatie van de TiN-deklaag. We merken op dat de invallende X-stralendundel divergent is (zie tabel 2.1). Tevens is de volledige breedte op halve hoogte FWHM van de verschillende roostervlakreflekties van de TiN-deklaag aanzienlijk groter dan de natuurlijke lijnbreedte van de diffraktiepieken die met de GXRD-geometrie gemeten worden. De FWHM wordt enerzijds bepaald door de korrelgrootte van de TiN-deklaag en anderzijds kan ze wijzen op een spreiding in de roostervlakafstanden.

- **Ψ_+-Ψ_--splitsing van de $d_{222}(\sin^2\Psi)$-curven**

Formuleren we eerst een mogelijke verklaring voor de Ψ_+-Ψ_--splitsing van de $d_{222}(\sin^2\Psi)$-curven (zie figuren 5.2a en 5.4a) waarvan de preferentiële-oriëntatiemetingen in figuren 5.2b en 5.4b worden getoond. In figuur 5.7 valt de primaire X-stralenbundel PB onder een hoek Θ_1 in op het specimenoppervlak. Laat ons veronderstellen dat de (222)-roostervlakken S_1 aan de diffraktievoorwaarde voldoen en een hoek Ψ insluiten met het specimenoppervlak met $\Psi>0$. De gediffrakteerde bundel wordt gegeven door DB_1. Wegens de spreiding op de roostervlakafstanden en de divergentie van PB kunnen de (222)-roostervlakken S_2 aan de diffraktievoorwaarde voldoen. De gediffrakteerde bundel wordt voorgesteld door DB_2. De roostervlakken S_2 sluiten een kleinere hoek in met het specimenoppervlak dan de roostervlakken S_1. De hoek tussen S_1 en S_2 wordt $\Delta\Theta$ genoemd. Indien de kristallieten met hun (111)-roostervlakken preferentiëel evenwijdig georiënteerd zijn met het specimenoppervlak, zijn de roostervlakken S_2 numeriek sterker aanwezig dan de roostervlakken S_1 en kan DB_2 intenser zijn dan DB_1. $2\Theta_{obs}$ volgt dan uit de positie van DB_2 waarbij S_2 de effektief diffrakterende roostervlakken worden genoemd. De $2\Theta_{obs}$-waarde is dan verschoven over $2\Delta\Theta$.

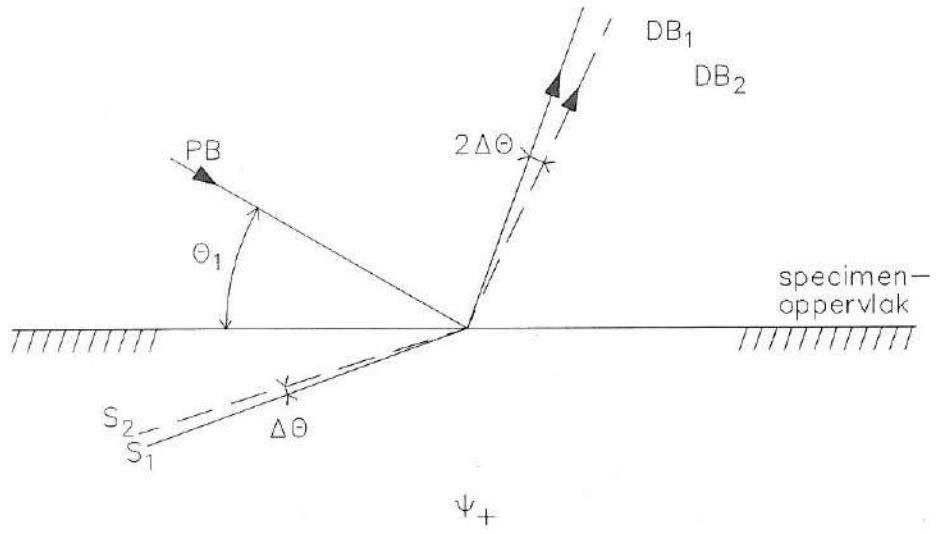


Fig. 5.7
S_1 en S_2 behoren tot dezelfde roostervlakfamilie. PB valt zodanig in op het specimen dat de roostervlakken S_1 aan de diffraktievoorwaarde voldoen (Ψ_+-tak). DB_1 is de gediffrakteerde bundel. S_2 sluit een hoek $\Delta\Theta$ in met S_1. Wegens de divergentie van PB en de spreiding op de roostervlakafstanden voldoet S_2 aan de diffraktievoorwaarde. DB_2 is de gediffrakteerde bundel. Daar de roostervlakfamilie waartoe S_1 en S_2 behoren preferentieel evenwijdig georiënteerd is met het specimenoppervlak kan DB_2 intenser zijn dan DB_1.

Uit figuur 5.7 volgt dat hoek tussen PB en S_2 (het effektief diffrakterende roostervlak) geschreven kan worden als:

$$\Theta = \Theta_0 - \Delta\Theta \qquad \Delta\Theta > 0 \qquad 5.10$$

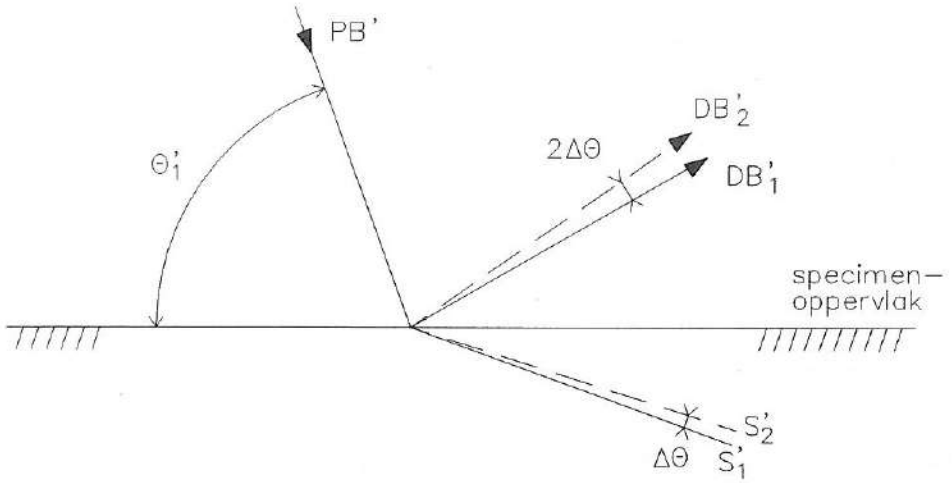
met Θ_0 de hoek tussen PB en S_1 en $\Delta\Theta$ de hoek tussen S_1 en S_2. Na substitutie van formule 5.10 in formule 1.7 bekomt men voor de hoek Ψ_+:

$$\Psi_+ = \Theta_0 - \Delta\Theta - \Theta_1 \qquad 5.11$$

De uitdrukking voor de roosterparameter bekomt men na substitutie van formule 5.10 in de Bragg-wet (zie formule 1.3a) met n=1 :

$$d_{hkl}(\Psi_+) = \frac{\lambda}{2\sin(\Theta_0 - \Delta\Theta)} \approx \frac{\lambda}{2\sin\Theta_0} + \Delta\Theta\frac{\lambda\cos\Theta_0}{2\sin^2\Theta_0} \qquad 5.12$$

Een analoge redenering kan opgebouwd worden indien de roostervlakken een hoek Ψ insluiten met het specimenoppervlak die kleiner is dan nul. In figuur 5.8 stellen S_1' en S_2' (222)-roostervlakken voor. Deze roostervlakken zijn preferentiëel evenwijdig georiënteerd met het specimenoppervlak. De roostervlakken S_2' sluiten een kleinere hoek in met het specimenoppervlak. Laat ons veronderstellen dat aan de diffraktievoorwaarde is voldaan voor de roostervlakken S_1' indien de primaire X-stralenbundel PB' op het specimenoppervlak invalt onder een hoek Θ_1'. De gediffrakteerde bundel wordt voorgesteld door DB_1'. De roostervlakken S_2' voldoen eveneens aan de diffraktievoorwaarde wegens de spreiding op de roostervlakafstanden en de divergentie van PB'. De gediffrakteerde bundel wordt voorgesteld door DB_2'. $\Delta\Theta$ is de hoek tussen S_1' en S_2'. Wegens de preferentiële oriëntatie zijn de roostervlakken S_2' numeriek sterker aanwezig dan de roostervlakken S_1' en kan DB_2' intenser zijn dan DB_1'. Is dit het geval dan volgt $2\Theta_{obs}$ uit de positie van DB_2' en zijn S_2' de effektief diffrakterende roostervlakken.



Ψ_-

Fig. 5.8

$S_1^{'}$ en $S_2^{'}$ behoren tot dezelfde roostervlakfamilie. PB' valt zodanig in op het specimen dat de roostervlakken $S_1^{'}$ aan de diffraktievoorwaarde voldoen (Ψ_--tak). $DB_1^{'}$ is de gediffrakteerde bundel. $S_2^{'}$ sluit een hoek $\Delta\Theta$ in met $S_1^{'}$ en voldoet aan de diffraktievoorwaarde wegens de divergentie van PB en de spreiding op de roostervlakafstanden. $DB_2^{'}$ is de gediffrakteerde bundel. Daar de roostervlakfamilie waartoe $S_1^{'}$ en $S_2^{'}$ preferentieel georiënteerd is omheen Ψ_0 kan $DB_2^{'}$ intenser zijn dan $DB_1^{'}$.

Worden in figuur 5.8 PB' en $DB_2^{'}$ beschouwd als de spiegeling van respektievelijk DB_2 en PB uit figuur 5.7 dan geldt volgende relatie tussen beide figuren:

$$\Theta_1^{'} = 2\Theta_0 - \Theta_1 \qquad 5.13$$

De hoek tussen PB' en het effektief diffrakterende roostervlakken $S_2^{'}$ kan geschreven worden als:

$$\Theta^{'} = \Theta_0 + \Delta\Theta \qquad \Delta\Theta > 0 \qquad 5.14$$

met Θ_0 de hoek tussen PB' en $S_1^{'}$ en $\Delta\Theta$ de hoek tussen S_1 en S_2. Na substitutie van formule 5.13 en 5.14 in formule 1.7 wordt de hoek Ψ_- bepaald door:

$$|\Psi_-| = |(\Theta_0 + \Delta\Theta) - (2\Theta_0 - \Theta_1)| = \Theta_0 - \Delta\Theta - \Theta_1 \qquad 5.15$$

Uit 5.11 en 5.15 volgt dat de absolute waarde van Ψ_- gelijk is aan Ψ_+. De uitdrukking voor de roosterparameter wordt bekomen na substitutie van formule 5.14 in formule 1.3a en is gegeven door:

$$d_{hkl}(\Psi_-) = \frac{\lambda}{2\sin(\Theta_0 + \Delta\Theta)} \approx \frac{\lambda}{2\sin\Theta_0} - \Delta\Theta.\frac{\lambda\cos\Theta_0}{2\sin^2\Theta_0} \qquad 5.16$$

Vergelijkt men formules 5.12 en 5.16 dan blijkt dat een verschil waargenomen kan worden tussen $d_{hkl}(\Psi_-)$ en $d_{hkl}(\Psi_+)$. Dit verschil wordt bepaald door $\Delta\Theta$ en kan geschreven worden als:

$$\frac{d_{hkl}(\Psi_+) - d_{hkl}(\Psi_-)}{d_{hkl}(\Psi_0)} \approx \frac{(\Delta\Theta\lambda\cos\Theta_0)/(\sin^2\Theta_0)}{(\lambda)/(2\sin\Theta_0)} = \frac{2\Delta\Theta}{\mathrm{tg}\,\Theta_0} \qquad 5.17$$

Formule 5.17 is een kwantitatieve beschrijving van de Ψ_+-Ψ_--splitsing. Het is plausibel te veronderstellen dat de grootte van $\Delta\Theta$ funktie is van de mozaïekspreiding op de preferentiële oriëntatie. Immers een grotere verschuiving van de $2\Theta_{obs}$-waarde treedt op indien de waarschijnlijkheid van voorkomen van S_2 en S_2' roostervlakken ten opzichte van S_1 en S_1' roostervlakken toeneemt: $\Delta\Theta$ wordt groter indien de mozaïekspreiding op de preferentiële oriëntatie afneemt.

Uit formule 5.17 kan de grootorde van $\Delta\Theta$ geschat worden. Voor een willekeurige $\sin^2\Psi$-waarde arbitrair gelijk gesteld aan 0,1 worden $d_{222}(\Psi_+)$ en $d_{222}(\Psi_-)$ bepaald voor beide $d_{222}(\sin^2\Psi)$-curven (zie figuren 5.2a en 5.4a). Uit figuur 5.2a (S_E=2,8 ± 1,0MJ.cm^{-2}) bepaalt men voor het rechterlid van formule 5.17 de waarde 2,10.10^{-3}. Uit figuur 5.4a (S_E=1,0 ± 0,4MJ.cm^{-2}) volgt voor het rechterlid van formule 5.17 de waarde 1,41.10^{-3}. Door Θ_0 voor de (222)-roostervlakreflektie van TiN gelijk is aan 68° kan $\Delta\Theta$ berekend worden. Dit levert 0,15° en 0,10° op voor de TiN-deklagen respektievelijk afgezet met S_E=2,8 ± 1,0MJ.cm^{-2} en S_E=1,0 ± 0,4MJ.cm^{-2}. Hieruit blijkt dat $\Delta\Theta$ toeneemt indien meer energie gedissipeerd wordt in de groeiende deklaag. Herinneren we er aan dat met toenemende energiedissipatie de mozaïekspreiding op de (111)-preferentiële oriëntatie afneemt. Het is dan ook duidelijk dat $\Delta\Theta$ inderdaad groter wordt bij een daling van de mozaïekspreiding op de preferentiële oriëntatie.

Om de waargenomen Ψ_+-Ψ_--splitsing te verklaren moeten de berekende $\Delta\Theta$ verschuivingen ook fysisch kunnen optreden. Daar de FWHM van de diffraktiepieken ongeveer 2° bedraagt is het optreden van een verschuiving van een enkele tienden van een graad plausibel. De Ψ_+-Ψ_--splitsing van de $d_{220}(\sin^2\Psi)$-curven kan mogelijk verklaard worden door het in rekening brengen van de preferentiële oriëntatie bij de interpretatie van de meetresultaten. In overeenstemming hiermee is de kleinere $\Delta\Theta$-waarde die waargenomen wordt bij de TiN-deklaag met de grootste mozaïekspreiding.

Is Ψ gelijk aan Ψ_0 dan is $\Delta\Theta$ gelijk aan nul. Immers voor Ψ_+=Ψ_-=0 wordt diffraktie waargenomen aan dezelfde roostervlakken.

• Ψ_+-Ψ_--splitsing van de $d_{220}(\sin^2\Psi)$-curven

In figuur 5.3a wordt een Ψ_+-Ψ_--splitsing van de $d_{220}(\sin^2\Psi)$-curve waargenomen. De Ψ_+-Ψ_--splitsing van de $d_{220}(\sin^2\Psi)$-curve wordt gemeten op de TiN-deklaag afgezet met S_E=2,8 ± 1,0MJ.cm^{-2}. De bespreking hoger gevoerd om de Ψ_+-Ψ_--splitsing van de $d_{222}(\sin^2\Psi)$-curven te verklaren zal in deze paragraaf verder uitgewerkt worden om een mogelijke verklaring te formuleren voor de Ψ_+-Ψ_--splitsing van de $d_{220}(\sin^2\Psi)$-curven.

De preferentiële oriëntatiemeting uitgevoerd op de (220)-roostervlakken in het Ψ-interval [0,45°] vindt men terug in figuur 5.3b. Deze curve toont twee maxima één bij Ψ_0 (Ψ=0) en één bij Ψ=35°. Zoals hoger getoond werd (zie hoofdstuk 4) bedraagt de hoek tussen de (111)- en (220)-roostervlakken in kristallieten met kubische symmetrie 35,27°. Deze waarde komt overeen met het maximum bij 35° indien rekening wordt gehouden met de nauwkeurigheid waarmee Ψ experimenteel bepaald wordt. Het maximum in de $p_{220}(\Theta_{1i},\omega=0)$-curve bij 35° beschrijft dan ook de preferentiële oriëntatie van kristallieten waarvan de (111)-roostervlakken evenwijdig georiënteerd zijn met het specimenoppervlak. Verder blijkt uit figuur 5.3b dat een aantal kristallieten met hun (220)-roostervlakken preferentieel evenwijdig georiënteerd met het specimenoppervlak.

Een Ψ_+-Ψ_--splitsing van de $d_{220}(\sin^2\Psi)$-curve wordt waargenomen voor $\sin^2\Psi < 0{,}1$. In figuren 5.7 en 5.8 wordt verondersteld dat de (220)-roostervlakken aan de diffraktievoorwaarde voldoen. Vermits $p_{220}(\Theta_{1i},\omega=0)$ een maximum heeft bij Ψ_0 kan in figuur 5.7 DB_2 intenser zijn dan DB_1 en kan in figuur 5.8 DB_2' intenser zijn dan DB_1'. Indien dit het geval is dan is $d_{220}(\Psi_+)>d_{220}(\Psi_-)$ voor $\Psi_+=|\Psi_-|$. Dit resultaat verklaart het optreden van de Ψ_+-Ψ_--splitsing omheen Ψ_0.

Om de invloed van de preferentiële oriëntatie op roostervlakafstand van de (220)-roostervlakken omheen $|\Psi_1|$ te beschrijven dienen vier gevallen te worden onderscheiden. Immers in de Ψ_+-tak van de $d_{220}(\sin^2\Psi)$-curve dient een onderscheid gemaakt te worden tussen (220)-roostervlakken waarvoor $\Psi>\Psi_1$ (zie figuur 5.9a) en (220)-roostervlakken waarvoor $\Psi<\Psi_1$ (zie figuur 5.9b). Hetzelfde onderscheid dient gemaakt te worden voor de Ψ_--tak van de $d_{220}(\sin^2\Psi)$-curve. De (220)-roostervlakken kunnen een hoek Ψ insluiten met het specimenoppervlak waarvoor geldt dat $|\Psi|>\Psi_1$ (zie figuur 5.9c) of $|\Psi|<\Psi_1$ (zie figuur 5.9d). In de figuren 5.9a, 5.9b, 5.9c en 5.9d wordt verondersteld dat de (220)-roostervlakken S_1 aan de diffraktievoorwaarde voldoen. PB is de invallende X-stralenbundel en DB_1 is de gediffrakteerde bundel. Wegens de divergentie van PB en de spreiding op de roostervlakafstanden voldoen de (220)-roostervlakken S_2 eveneens aan de diffraktievoorwaarde en is DB_2 de gediffrakteerde bundel. Daar de hoek die ingesloten wordt tussen S_2 en S_1 gegeven is door $\Delta\Theta$ is $2\Delta\Theta$ de hoek tussen DB_1 en DB_2 $2\Delta\Theta$. Wegens de preferentiële oriëntatie komen de roostervlakken S_2 frekwenter voor dan S_1 en kan DB_2 intenser zijn dan DB_1 waardoor S_2 de effektief diffrakterende roostervlakken zijn.

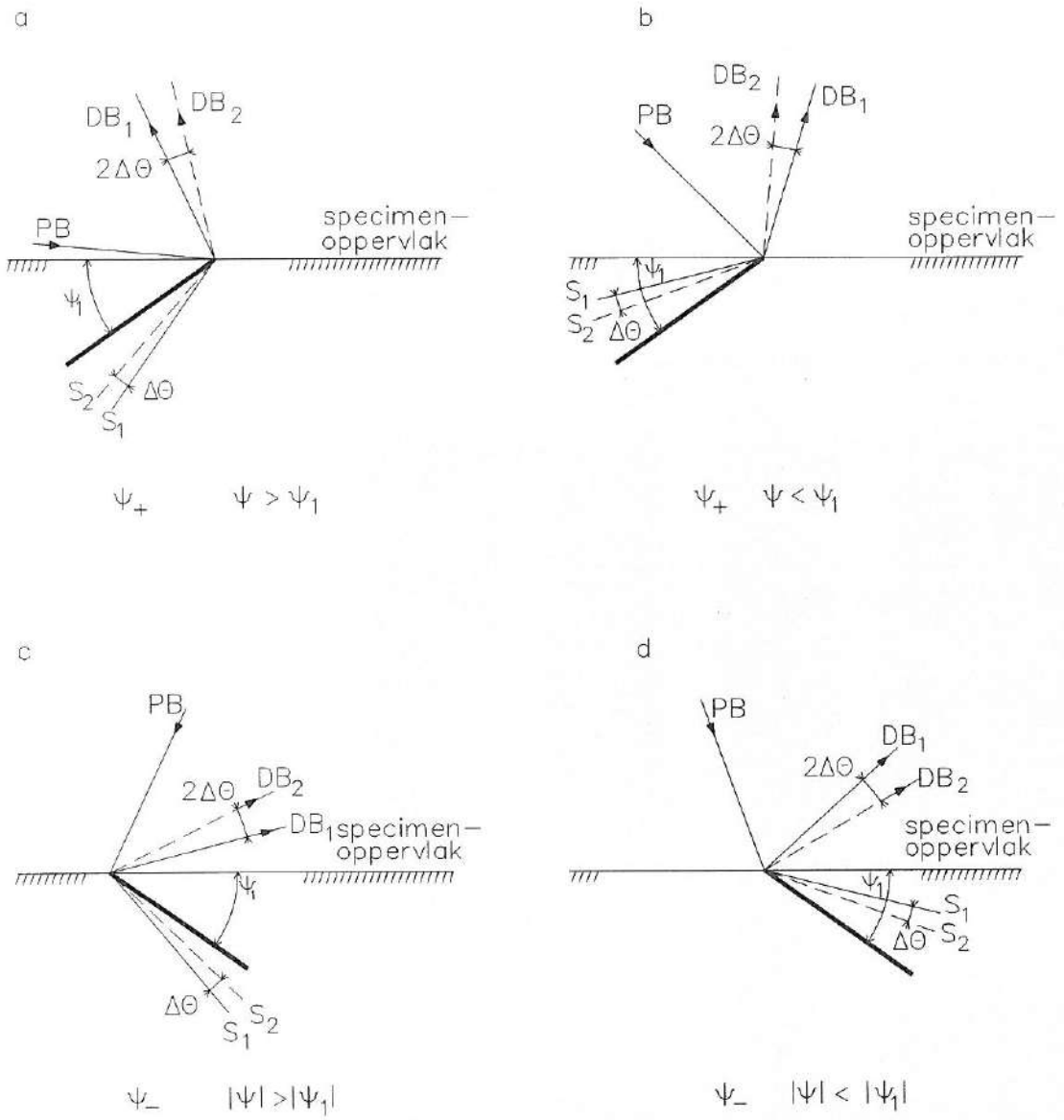


Fig. 5.9
De (220)-roostervlakken S_1 voldoen aan de diffraktievoorwaarde, DB_1 is de gediffrakteerde bundel. De (220)-roostervlakken S_2 sluiten een hoek $\Delta\Theta$ in met S_1 en voldoen aan de diffraktievoorwaarde wegens de divergentie van PB en de spreiding op de roostervlakafstanden. DB_2 is de bijhorende gediffrakteerde bundel. Wegens de preferentiële oriëntatie van de (220)-roostervlakken omheen Ψ_1 kan DB_2 intenser zijn dan DB_1. Voor de ligging van de (220)-roostervlakken omheen Ψ_1 kunnen volgende gevallen onderscheiden worden: voor de Ψ_+-tak kan $\Psi>\Psi_1$ (a) en $\Psi<\Psi_1$ (b), voor de Ψ_--tak kan $|\Psi|>\Psi_1$ (c) en $|\Psi|<\Psi_1$ (d).

Houdt men rekening met de ligging van DB_1 ten opzichte van DB_2 dan volgt uit figuren 5.9a en 5.9c dat $d_{220}(\Psi_+)>d_{220}(\Psi_-)$ voor $|\Psi|=\Psi_+=|\Psi_-|>|\Psi_1|$. Daarentegen volgt uit figuren 5.9b en 5.9d dat $d_{220}(\Psi_+)<d_{220}(\Psi_-)$ voor $|\Psi|=\Psi_+=|\Psi_-|<|\Psi_1|$. Is $|\Psi|=\Psi_+=|\Psi_-|=\Psi_1$ dan zijn de $d_{220}(\Psi)$-waarden voor de Ψ_--tak en de Ψ_+-tak aanmekaar gelijk. Uit deze beschouwing volgt dat de Ψ_--tak de Ψ_+-tak kruist voor $\Psi=\Psi_1$. In overeenstemming hiermee zijn de experimentele waarnemingen in figuur 5.3a. Immers de Ψ_--tak en de Ψ_+-tak kruist bij Ψ_1 en de onderlinge ligging van beide takken is in overeenstemming met de hoger afgeleide ligging die steunt op de preferentiële oriëntatie. Daar er eveneens kristallieten voorkomen waarvan de (220)-roostervlakken preferentieel georiënteerd omheen Ψ_0 geldt dat $d_{220}(\Psi_+)>d_{220}(\Psi_-)$ (zie hoger). Daar er geen diskontinue overgang in de $d_{220}(\sin^2\Psi)$-curve kan voorkomen wordt een

tweede kruising van de Ψ_--tak met de Ψ_+-tak verwacht tussen Ψ_0 en Ψ_1. De experimentele waarnemingen van de kruising van de Ψ_--tak met de Ψ_+-tak voor Ψ=18° in figuur 5.3a is hiermee in overeenstemming.

• Het verschillend verloop van de $d_{222}(\sin^2\Psi)$- en de $d_{220}(\sin^2\Psi)$-curven

Uit de analyse van de $d_{222}(\sin^2\Psi)$-curven blijkt dat de Ψ_--Ψ_+-splitsing toeneemt naarmate de mozaïekspreiding afneemt. Dezelfde tendens wordt verwacht voor de $d_{220}(\sin^2\Psi)$-curven d.w.z. dat een minder uitgesproken Ψ_--Ψ_+-splitsing van de $d_{220}(\sin^2\Psi)$-curven verwacht wordt voor de TiN-deklaag afgezet met S_E=1,0 ± 0,4MJ.cm^{-2}. In figuur 5.5a wordt echter geen Ψ_--Ψ_+-splitsing waargenomen. Nu is de Ψ_--Ψ_+-splitsing van de $d_{220}(\sin^2\Psi)$-curve voor de TiN-deklaag afgezet met S_E=2,8 ± 1,0MJ.cm^{-2} (zie figuur 5.3a) minder uitgesproken dan de Ψ_--Ψ_+-splitsing van de $d_{222}(\sin^2\Psi)$-curve. In het verlengde hiervan verbaast het niet dat de $d_{220}(\sin^2\Psi)$-curve in figuur 5.5a geen Ψ_--Ψ_+-splitsing vertoont.

Om dit kwalitatief te verklaren maken we gebruik van de preferentiële oriëntatiemetingen die aantoonden dat beide TiN-deklagen een (111)-(220)-bimodale preferentiële oriëntatie hebben. Hierdoor kruist de Ψ_+-tak de Ψ_--tak van de $d_{220}(\sin^2\Psi)$-curve voor een Ψ-waarde begrepen tussen Ψ_0 en Ψ_1. Het gevolg is dan ook dat het verschil tussen de roostervlakafstanden die horen bij dezelfde absolute Ψ_-- en Ψ_+-waarde kleiner wordt. De kruising tussen Ψ_0 en Ψ_1 van de Ψ_+-tak met de Ψ_--tak wordt eveneens verwacht in de $d_{222}(\sin^2\Psi)$-curve. Deze kruising wordt echter niet waargenomen (zie figuren 5.2a en 5.4a).

De kristallieten waarvan de (220)-roostervlakken rond Ψ_1 aan de diffraktievoorwaarde voldoen hebben niet noodzakelijk (111)-roostervlakken die gelegen zijn rond Ψ_0. Immers het eindpunt van de normaal op het (111)-roostervlak is gelegen op een cirkel omheen de normaal op het (220)-roostervlak. In figuur 5.10 wordt dit grafisch voorgesteld. Twee (220)-roostervlakken S_1 en S_2 met respektievelijke normalen $\overline{n}$ en $\overline{n}'$ worden getekend, het eindpunt van de normalen $\overline{n}_1$ en $\overline{n}_1'$ op de bijhorende (111)-roostervlakken beschrijven respektievelijk de cirkels C_1 en C_2. De distributie van de eindpunten van de normalen op deze cirkels hangt af van de preferentiële oriëntatie van de (111)-roostervlakken. Deze distributie is funktie van de hoek Ψ en verschilt naargelang de (220)-roostervlakken een andere hoek insluiten met het specimenoppervlak. Doch belangrijk is dat de roostervlakafstand van S_1 en S_2 bepaald wordt door het volledige set kristallieten waarvan de normalen op de (111)-roostervlakken gelegen zijn op de cirkels C_1 en C_2. Eenzelfde redenering geldt voor de kristallieten waarvan de (111)-roostervlakken een hoek Ψ_1 insluiten met het specimenoppervlak, de (220)-roostervlakken van deze kristallieten sluiten niet noodzakelijk een hoek Ψ_0 in met het specimenoppervlak. Uit de intensiteitsverhouding van de preferentiële oriëntatiefaktoren bij Ψ_0 en Ψ_1 in de $p_{220}(\Theta_{1i},\omega=0)$-curven (zie figuren 5.3b en 5.5b) volgt echter dat de kristallieten van de TiN-deklagen bij voorkeur groeien met de (111)-roostervlakken evenwijdig aan het specimenoppervlak en dat slechts een beperkt aantal kristallieten (220)-roostervlakken heeft die preferentieel evenwijdig georiënteerd zijn met het specimenoppervlak. Tevens zijn er een aantal kristallieten met een willekeurige oriëntatie, hun roostervlakreflekties bepalen de achtergrond in de $p_{hkl}(\Theta_{1i},\omega=0)$-curven. De

roostervlakafstanden van de willekeurig georiënteerde kristallieten dragen echter meer bij tot de gemiddelde $2\Theta_{obs}$-positie van de (220)-roostervlakreflektie dan tot de gemiddelde $2\Theta_{obs}$-positie van de (222)-roostervlakreflektie. Verschillen in de Ψ_--Ψ_+-splitsing van de $d_{222}(\sin^2\Psi)$-curve omheen Ψ_0 en de Ψ_--Ψ_+-splitsing van de $d_{220}(\sin^2\Psi)$-curve omheen Ψ_1 dienen dan ook niet te verbazen. Tevens zal deze bimodale preferentiële oriëntatie het verloop van de $d_{hkl}(\sin^2\Psi)$-curven beinvloeden. Dit laatste is het duidelijkst voor de $d_{220}(\sin^2\Psi)$-curven (zie figuren 5.3a en 5.5a).

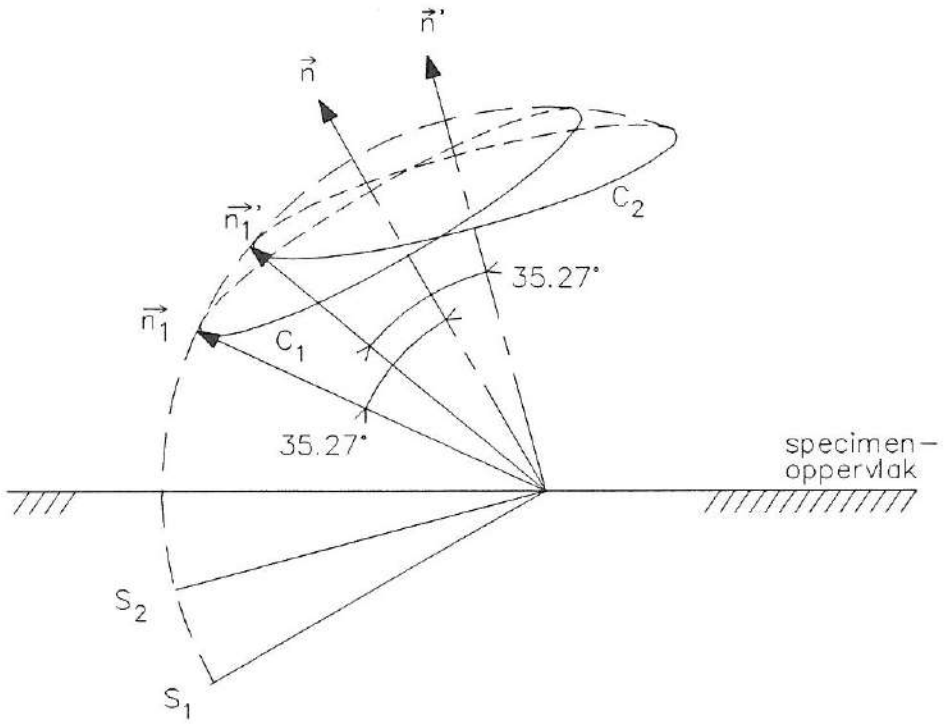


Fig. 5.10

S_1 en S_2 stellen (220)-roostervlakken voor met respektievelijke normalen $\overline{n}$ en $\overline{n}'$. De cirkels C_1 en C_2 worden bepaald door de eindpunten van de normalen $\overline{n}_1$ en $\overline{n}_1'$ op de (111)-roostervlakken. De roostervlakafstand van S_1 en S_2 wordt bepaald door het volledige set kristallieten waarvan de normalen op de (111)-roostervlakken gelegen zijn op de cirkels C_1 en C_2

De experimenteel waargenomen Ψ_--Ψ_+-splitsing van de $d_{hkl}(\sin^2\Psi)$-curven kan kwalitatief worden verklaard door het kombineren van de preferentiële-oriëntatiemetingen met de divergentie van de invallende X-stralenbundel PB en de spreiding op de roostervlakafstanden van de TiN-deklaag.

5.5.2 Bepaling van de spanning in de TiN-deklagen

De $d_{hkl}(\sin^2\Psi)$-curven worden door een rechte beschreven (zie formule 5.9). Een randvoorwaarde die in rekening moet worden gebracht bij de verdere analyse van de meetresultaten is de eis dat $\sigma_{i3}=0$ aan het vrij oppervlak van de deklaag. Zodat in formule 5.9 σ_{33} aan het vrij oppervlak van de deklaag gelijk moet zijn aan nul. In de deklaag kan deze term echter verschillend zijn van nul. Is dit het geval dan is er een spanningsgradiënt in de deklaag aanwezig volgens de normaal $\overline{e}_3$ op het specimenoppervlak. De metingen leveren dan een gemiddelde σ_{33}-waarde. In figuur 5.6 blijkt dat de informatiediepte aanzienlijk

wijzigt indien $\sin^2\Psi$ groter is dan 0,3. Is er een spanningsgradiënt aanwezig dan wordt een andere gemiddelde σ_{33}-waarde bepaald voor $\sin^2\Psi$-waarden groter dan 0,3. Uit de literatuur volgt dat de $d_{hkl}(\sin^2\Psi)$-curven een kromming vertonen indien er een spanningsgradiënt aanwezig is [JON89]. In figuren 5.2a, 5.3b, 5.4a en 5.5a kunnen de $d_{hkl}(\sin^2\Psi)$-curven voor $\sin^2\Psi$-waarden groter dan 0,3 door een rechte worden benaderd (zie de stippellijn in figuren 5.2a, 5.3b, 5.4a en 5.5a). Daar een spanningsgradiënt aanleiding geeft tot een kromming van de $d_{hkl}(\sin^2\Psi)$-curven kunnen we dan ook stellen dat in beide TiN-deklagen geen spanningsgradiënt wordt gemeten. Rekening houdend met de randvoorwaarde aan het vrij oppervlak van de deklaag kunnen we besluiten dat σ_{33} in de deklaag gelijk gesteld kan worden aan nul. Formule 5.9 vereenvoudigt dan tot:

$$\frac{d_{hkl}(\Psi)-d^0_{hkl}}{d^0_{hkl}}=\frac{1+\nu}{E}\sigma_{11}\sin^2\Psi-\frac{2\nu}{E}\sigma_{11} \qquad 5.18$$

waarin E en ν respektievelijk hoger gedefinieerd werden als de Young modulus en de Poisson verhouding. Formule 5.18 is een biaxiale-spanningsbeschrijving. Indien de $d_{hkl}(\sin^2\Psi)$-curven worden benaderd door een rechte doorheen de punten $d_{hkl}(\sin^2\Psi_0)$ en $d_{hkl}(\sin^2\Psi_1)$ kan een schatting van de spanning gemaakt worden. Deze benadering wordt uitgevoerd op de $d_{220}(\sin^2\Psi)$-curven van de TiN-deklagen afgezet met $S_E=2,8 \pm 1,0 MJ.cm^{-2}$ (zie figuur 5.3a) en $S_E=1,0 \pm 0,4 MJ.cm^{-2}$ (zie figuur 5.5a).

Berekent men formule 5.18 voor Ψ_0 en Ψ_1 en maakt men het verschil tussen beide uitdrukkingen dan bekomt men:

$$\frac{d_{hkl}(\Psi_1)-d_{hkl}(\Psi_0)}{d^0_{hkl}\sin^2\Psi_1}=\frac{1+\nu}{E}\sigma_{11} \qquad 5.19$$

In tabel 5.1 wordt de waarde voor het rechterlid van formule 5.19 getabelleerd, deze wordt berekend uit de $d_{220}(\sin^2\Psi)$-curve van de TiN-deklagen getoond in figuren 5.3a en 5.5a. d^0_{hkl} wordt gelijk gesteld aan de waarde voor de (220)-roostervlakafstand: 0,14993nm (zie tabel 3.1). Deze waarde geldt voor stochiometrisch TiN en is een benadering voor de roostervlakafstand van de spanningsvrije TiN-deklaag. Onzekerheid op deze waarde levert een systematische fout op de berekende spanningswaarde. σ_{11} werd eveneens in tabel 5.1 opgenomen. σ_{11} wordt berekend met de literatuurwaarden voor de Young modulus en de Poisson verhouding. In de literatuur vindt men verschillende waarden voor de Young modulus van TiN terug: 250GPa [HIN85], 640GPa [PER90A][PER90C] en 550 ± 50GPa [STO91]. Voor de Poissonverhouding vindt men de waarden 0,2 [PER90C] en 0,3 [PER90A] terug. In onze berekening is E=640GPa en ν=0,25.

Tabel 5.1
$d_{220}(\Psi_1)$, $d_{220}(\Psi_0)$, $(d_{220}(\Psi_1)-d_{220}(\Psi_0))/(d^0_{220}\sin^2\Psi_1)$ en σ_{11} voor de TiN-deklagen afgezet met een energiedissipatie per volume-eenheid S_E.

S_E (MJ.cm^{-3})	$d_{220}(\Psi_1)$ (nm)	$d_{220}(\Psi_0)$ (nm)	$(d_{220}(\Psi_1)-d_{220}(\Psi_0))/(d^0_{220}\sin^2\Psi_1)$ (nm)	σ_{11} (GPa)
1,0 ± 0,4	0,15024 ± 0,00007	0,15094 ± 0,00007	-0,0140 ± 0,0010	-7,2 ± 0,5
2,8 ± 1,1	0,15030 ± 0,00007	0,15168 ± 0,00007	-0,0276 ± 0,0010	-14,0 ± 0,5

Ashby et al. [ASH90] stellen dat voor keramische materalen de yield strenght benaderd kan worden door 1/50 van de Young modulus. Daar de Young modulus van TiN gelijk is aan 640GPa bedraagt de yield strenght voor TiN 13GPa. Daar σ_{11}=-7,2 ± 0,5GPa voor de TiN-deklaag afgezet met S_E=1,0 ± 0,4MJ.cm^{-3} (zie tabel 5.1) geldt de lineaire elasticiteitsteorie en kan de spanning inderdaad berekend worden met formule 5.19. Voor de beschrijving van de spanning in de TiN-deklaag afgezet met S_E=2,8 ± 1,1MJ.cm^{-3} is de lineaire elasticiteitsteorie slechts een eerste benadering daar σ_{11}=-14,0 ± 0,5GPa groter is dan de yield strenght.

In de liteatuur schrijft men de totale spanning in een deklaag geregeld toe aan een som van twee bijdragen, namelijk een termische spanningskomponent en een intrinsieke spanningskomponent [RIC87B]:

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ij}^{termisch} + \sigma_{ij}^{intrinsiek}$$

$$\sigma_{ij} = (\alpha_s - \alpha_{TiN})\Delta T\left(\frac{E}{1+\nu}\right) + \sigma_{ij}^{intrinsiek} \qquad 5.20$$

De getabelleerde σ_{11}-waarde (zie tabel 5.1) zijn totale spanningen. De intrinsieke spanningskomponent $\sigma_{ij}^{intrinsiek}$ wordt volledig bepaald door de groei van de deklaag. De lineaire uitzettingskoëfficiënten van het substraatmateriaal α_s en deklaag α_{TiN} bedragen respektievelijk 12,6.10^{-6}m.K^{-1} en 9,4.10^{-6}m.K^{-1}. Daar $\alpha_s \neq \alpha_{TiN}$ ontstaat een zijdelingse spanning $\sigma_{11}^{termisch}$ in de deklaag tijdens het afkoelen van het specimen.

Uit formule 5.20 blijkt dat een onderscheid gemaakt kan worden tussen een termische en een intrinsieke spanningskomponent. Onafgezien van de verschillen in energiedissipatie in de groeiende deklaag tijdens het afzetten op AISI H13 bekomt men voor de termische spanningsbijdrage $\sigma_{11}^{termisch}$, met ΔT=380°, de waarde -0,62GPa. De intrinsieke spanningsbijdrage $\sigma_{11}^{intrinsiek}$ volgt onmiddellijk en bedraagt -6,6 ± 0,5GPa en -13,4 ± 0,5GPa voor de TiN-deklagen respektievelijk afgezet met S_E=2,8 ± 1,0MJ.cm^{-2} en S_E=1,0 ± 0,4MJ.cm^{-2}.

De σ_{11}-waarden die berekend worden uit de $d_{220}(\sin^2\Psi)$-curven hebben hetzelfde teken en komen tevens in absolutewaarde overeen met de literatuurwaarden voor TiN-deklagen afgezet op een vergelijkbaar substraatmateriaal [CHO85], [RIC88A] en [RIC88B].

Wegens de daling van de $d_{hkl}(\sin^2\Psi)$-curven worden drukspanningen gemeten in de TiN-deklagen ($\sigma_{11}<0$). Deze worden bepaald door $\sigma_{11}^{termisch}$ en $\sigma_{11}^{intrinsiek}$. De oorsprong van $\sigma_{11}^{termisch}$ ligt voor de hand immers $\alpha_s>\alpha_{TiN}$. Daarentegen kan $\sigma_{11}^{intrinsiek}$ mogelijk ontstaan door de druk die de verschillende kolomvormige TiN-kristallieten tijdens hun groei op mekaar kunnen uitoefenen. Hierbij dient wel verondersteld te worden dat geen holten voorkomen tussen de verschillende kristallen waardoor de TiN-kristallieten kunnen expanderen. TEM-resultaten [DHA91A] tonen inderdaad kolonvormige TiN-kristallieten zonder holten. Daar in de verdampingsionenplateermetode een Ar-plasma wordt gebruikt ligt het voor de hand dat Ar ingebouwd wordt in de TiN-deklaag. De TiN-kristallieten kunnen mogelijk samengedrukt worden door deze onzuiverheden.

We merken op dat voor de berekening van de spanning verondersteld wordt dat d_{hkl}^0 onafhankelijk is van de depositievoorwaarden. Nochtans wordt d_{hkl}^0 beïnvloed door de koncentratie stikstof en titaan in de TiN-deklaag [SUN83][IGA80].

5.5.3 Het verband tussen $d_{hkl}(\sin^2\Psi_0)$ en de preferentiële oriëntatie

Indien Ψ gelijk is aan Ψ_0 vereenvoudigt formule 5.18 tot:

$$\frac{d_{hkl}(\Psi_0)-d_{hkl}^0}{d_{hkl}^0}=-2\frac{\nu}{E}\sigma_{11} \qquad 5.21$$

Wordt σ_{11} negatiever dan neemt $d_{hkl}(\Psi_0)$ toe (zie formule 5.21). De roostervlakken die een hoek Ψ ($\neq\Psi_0$) insluiten met het specimenoppervlak worden door de zijdelingse drukspanning σ_{11} samengedrukt. Intuïtief is het duidelijk dat de roostervlakafstand afneemt naarmate Ψ groter wordt. Door de aanwezigheid van de zijdelingse drukspanning σ_{11} kunnen de roostervlakken die evenwijdig georiënteerd zijn met het specimenoppervlak expanderen waardoor hun roostervlakafstand toeneemt. Een grafische voorstelling van de invloed van de zijdelingse drukspanning σ_{11} op de roostervlakafstand van de (hkl)-roostervlakken vindt men in figuur 5.11. Met een stippellijn en volle lijn worden de (hkl)-roostervlakken aangeduid waarvan de roostervlakafstand respektievelijk beinvloed wordt door $\sigma_{11}=0$ en door $\sigma_{11}<0$.

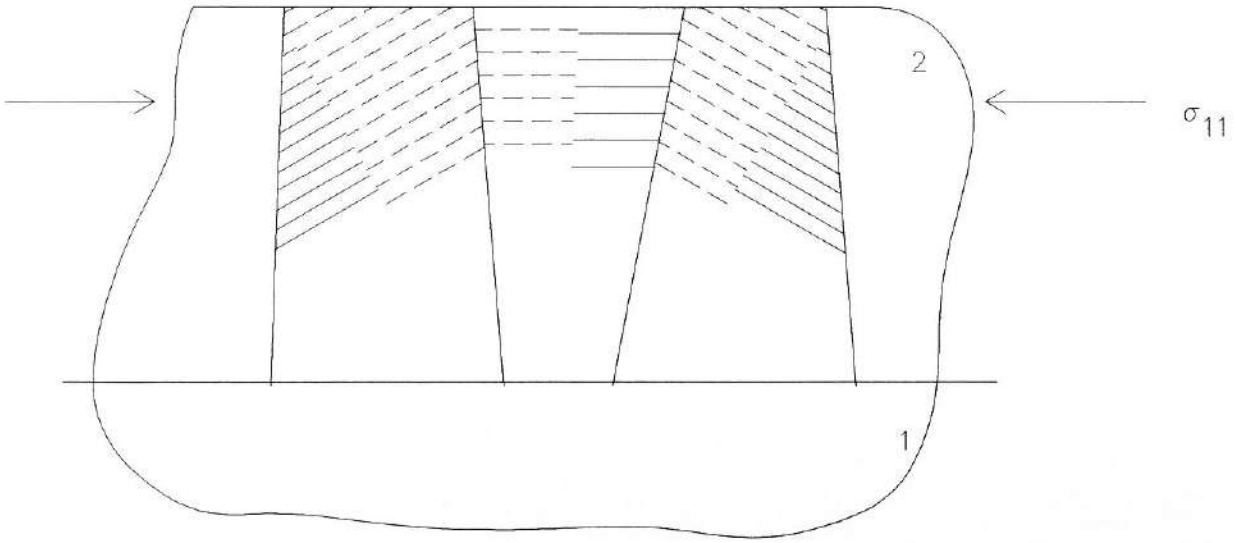


Fig. 5.11
Grafische voorstelling van de invloed van de drukspanning op de roostervlakafstand van de (hkl)-roostervlakken. De (hkl)-roostervlakken sluiten verschillende hoeken in met het specimenoppervlak. Met een stippellijn worden (hkl)-roostervlakken voorgesteld waarvan de roostervlakafstand niet beinvloed wordt door zijdelingse drukspanningen ($\sigma_{11}=0$). Met de volle lijn worden (hkl)-roostervlakken voorgesteld waarvan de roostervlakafstand beinvloed wordt door $\sigma_{11}<0$. (1) substraatmateriaal (2) deklaag.

Kan men het verband tussen rek en spanning beschrijven met de lineaire elasticiteitsteorie dan is het intuïtief duidelijk dat een toename van de zijdelingse drukspanning samengaat met een toename van de roostervlakafstand van de (hkl)-roostervlakken die evenwijdig georiënteerd zijn met het specimenoppervlak. Vergelijkt men de $d_{hkl}(\Psi_0)$-waarden in figuren 5.2a en 5.3a met de overeenkomende $d_{hkl}(\Psi_0)$-waarden in figuren 5.4a en 5.5a dan merkt men op dat $d_{hkl}(\Psi_0)$ het grootst is voor de TiN-deklaag met de grootste zijdelingse drukspanning σ_{11}. Deze waarneming komt overeen met de intuïtieve verwachting dat een toename van de zijdelingse drukspanning samengaat met een toename van de roostervlakafstand van de (hkl)-roostervlakken die evenwijdig georiënteerd zijn met het specimenoppervlak.

5.6 Besluiten

In de GXRD-geometrie kan de Field-Merchant-reflektiegeometrie gekombineerd worden met een nauwkeurige bepaling van het maximum van een roostervlakreflektie. In dit hoofdstuk werd aangetoond dat deze kombinatie geschikt is voor het uitvoeren van makroskopische-restrek- en makroskopische-restspanningsanalyses op deklagen. Een makroskopische-restspanningsanalyses wordt uitgevoerd op TiN-deklagen aangebracht op AISI H13. Twee TiN-deposities aangebracht met een verschillende energiedissipatie per volume-eenheid ($S_E=2,8 \pm 1,1 MJ.cm^{-3}$ en $S_E=1,0 \pm 0,4 MJ.cm^{-3}$) in de groeiende deklaag worden gekarakterizeerd. De TiN-deklagen hebben een dikte tussen 1400nm en 1600nm.

Het substraatmateriaal noch de depositiemetode geven aanleiding tot asymmetrische spanningsvelden in de TiN-deklagen. Er worden dan ook lineaire $d_{hkl}(\sin^2\Psi)$-curven verwacht zonder Ψ_+-Ψ_--splitsing. In tegenstelling hiermee zijn de experimentele resultaten. De verschillende $d_{hkl}(\sin^2\Psi)$-curven vertonen echter een Ψ_--Ψ_+-splitsing. De enige

uitzondering hierop is de $d_{220}(\sin^2\Psi)$-curve van de TiN-deklaag aangebracht met $S_E=2,8 \pm 1,1 MJ.cm^{-3}$. Tevens wijken beide $d_{220}(\sin^2\Psi)$-curven af van een rechte. Een mogelijke verklaring voor de waargenomen afwijkingen van de $d_{hkl}(\sin^2\Psi)$-curven kon geformuleerd worden door rekening te houden met de preferentiële oriëntatie van de verschillende TiN-deklagen. Het bestaan van het verband tussen de preferentiële oriëntatie en de makroskopische-restspanningen in een deklaag werd in de literatuur door verschillende auteurs verondersteld doch wegens de experimentele beperkingen van de klassieke X-stralendiffraktietechnieken werd dit verband nooit experimenteel aangetoond. Wegens het verband tussen de preferentiële oriëntatie en de makroskopische-restrek worden de $d_{hkl}(\sin^2\Psi)$-curven benaderd door een rechte doorheen de roostervlakafstanden die horen bij Ψ_0 en Ψ_1. Dit zijn de roostervlakafstanden die horen bij de maxima in de preferentiële-oriëntatiecurven.

Voor het bepalen van de makroskopische-restspanning in de TiN-deklagen wordt in eerste benadering verondersteld dat een isotrope kristalverdeling volstaat om de TiN-deklagen te beschrijven. Verder wordt verondersteld dat het verband tussen rek en spanning in de TiN-deklagen beschreven kan worden door de lineaire elasticiteitsteorie. Daar de $d_{hkl}(\sin^2\Psi)$-curven door een rechte worden benaderd en σ_{33} gelijk wordt gesteld aan nul kan de spanning in de TiN-deklaag beschreven worden door een biaxiale-spanningstoestand.

De $d_{hkl}(\sin^2\Psi)$-curven van de TiN-deklagen dalen met stijgende $\sin^2\Psi$-waarde. Dit duidt op de aanwezigheid van drukspanningen in de TiN-deklaag. Een kwantificering van de σ_{11}-spanningskomponent is mogelijk wat ons een waarde levert van $-7,2 \pm 0,5 GPa$ en $-14 \pm 0,5 GPa$ voor de TiN-deklagen respektievelijk afgezet met $S_E=1,0 \pm 0,4 MJ.cm^{-2}$ en $S_E=2,8 \pm 1,0 MJ.cm^{-2}$. Daar σ_{11} geschreven kan worden als de som van een termische spanningsbijdrage $\sigma_{11}^{termisch}$ en een intrinsieke spanningsbijdrage $\sigma_{11}^{intrinsiek}$ en een kwantificering van $\sigma_{11}^{termisch}$ de waarde $-0,62 GPa$ oplevert heeft $\sigma_{11}^{intrinsiek}$ de waarde $-6,6 \pm 0,5 GPa$ en $-13,4 \pm 0,5 GPa$ voor de TiN-deklagen respektievelijk afgezet met $S_E=1,0 \pm 0,4 MJ.cm^{-2}$ en $S_E=2,8 \pm 1,0 MJ.cm^{-2}$. We merken op dat $\sigma_{11}^{intrinsiek}$ het grootst is voor de TiN-deklaag met de kleinste mozaïekspreiding op de preferentiële-oriëntatiefaktoren van de (111)-roostervlakken. We merken op dat de yield strenght van TiN benaderend gelijk is aan 13GPa. Deze waarde is benaderend gelijk aan σ_{11} voor de TiN-deklaag aangebracht met $S_E=2,8 \pm 1,0 MJ.cm^{-2}$. Dit betekent dat de lineaire elasticiteitsteorie slechts een eerste benadering levert.

De biaxiale-spanningsbeschrijving verklaart de toename in $d_{hkl}(\sin^2\Psi_0)$ indien σ_{11} negatiever wordt. Intuïtief kan dit als volgt begrepen worden: roostervlakken die evenwijdig georiënteerd zijn met het specimenoppervlak expanderen in de richting van de normaal op het vrij oppervlak bij het uitoefenen van een drukspanning die loodrecht staat op het specimenoppervlak.

6 Besluiten

TiN deklagen hebben een groot technologisch belang en worden onder meer aangewend in de metaalverwerkende nijverheid als slijtvaste deklaag op gereedschappen en in de mikroelektronika als passivatielaag. Deze TiN-deklagen worden voornamelijk met plasma ondersteunde technieken aangebracht. Verschillende metoden kunnen hiervoor gebruikt worden ondermeer de verdampingsionenplateermetode.

Uit de literatuur blijkt dat de procesparameters tijdens het afzetten van de TiN-deklaag een invloed kunnen hebben op haar struktuur en eigenschappen. Belangrijke procesparameters zijn : het spanningsverschil tussen de plasmapotentiaal en de biasspanning die aangelegd wordt aan de substraten, de ionenstroomdichtheid en de depositietemperatuur. Buiten een nauwkeurige bepaling van de ionenstroomdichtheid zijn metingen van al deze procesparameters voorzien in de verdampingsionenplateerinstallatie. Daarom werd door ons in de depositie-installatie een meetopstelling ingebouwd waarmee de ionenstroomdichtheid met voldoende nauwkeurigheid bepaald kan worden. De hogervermelde procesparameters worden samen met de groeisnelheid van de deklaag gekombineerd in de parameter S_E. S_E beschrijft de energiedissipatie per volume-eenheid tijdens de groei van de deklaag.

Ondanks de ruime industriële aanwending en de vele publikaties over TiN-deklagen was er in 1988 slechts weinig bekend over volgende fundamentele aspekten.

(i) het verband tussen de hechting van de TiN-deklaag aan metallieke substraten en de samenstelling en de struktuur van de grenslaag tussen de TiN-deklaag en de metallieke substraten.

(ii) de preferentiële oriëntatie van de TiN-deklaag op metallieke substraten.

(iii) de makroskopische-restspanningen in de TiN-deklaag.

De samenstelling en de struktuur van de grenslaag tussen de TiN-deklaag en het metallieke substraat kan bepaald worden door het uitvoeren van een fazekarakterizatie. De groei van de TiN-deklaag volgt uit preferentiële-oriëntatiemetingen en de makroskopische-restspanning kan bepaald worden uit wijzigingen van de roostervlakafstand.

De aangewezen experimentele techniek voor het uitvoeren van fazekarakterizaties, preferentiële-oriëntatiemetingen en makroskopische-restspanningsmetingen is X-stralendiffraktie. Echter de konventionele X-stralendiffraktiemetoden zijn minder aangewezen om dit onderzoek aan deklagen uit te voeren zodat een aangepaste X-stralendiffraktietechniek gebruikt moet worden.

Zoals in dit proefschrift aangetoond wordt zijn fazekarakterizaties, preferentiële-oriëntatiemetingen en makroskopische-restspanningsmetingen aan deklagen met de asymmetrische scherende-invalshoek-X-stralendiffraktometer (GXRD) mogelijk. Immers fazekarakterizaties aan deklagen en grenslagen kunnen met een goede signaal-ruis-verhouding uitgevoerd worden door de invalshoek van de X-stralenbundel, Θ_1, op het specimenoppervlak scherend te maken. De kleinste Θ_1-waarde is benaderend gelijk aan de hoek voor totale externe reflektie Θ_1^c. De beweging van het specimen en het

detektiegedeelte gebeurt onafhankelijk zodat een 2Θ-opname bij vaste Θ_1 uitgevoerd kan worden. Wegens de overeenkomst tussen de GXRD-geometrie en de Field-Merchant-reflektiegeometrie zijn in principe preferentiële-oriëntatiemetingen en makroskopische-restspanningsmetingen aan deklagen mogelijk.

De GXRD bestaat uit een prototype voor de gediffrakteerde bundeloptiek dat door Philips aan een diffraktometer werd aangebouwd. De bepaling van de specifikaties van de GXRD en de evaluatie van de experimentele mogelijkheden werden aan ons overgelaten. Uit deze evaluatie volgde dat één van de komponenten in de gediffrakteerde bundel namelijk de collimator diende aangepast te worden. Om preferentiële-oriëntatiemetingen en makroskopische-restspanningsmetingen te kunnen uitvoeren dient een aangepaste specimenhouder aan de GXRD aan gebouwd te worden zodat een rotatie van het specimen omheen de normaal op het specimenoppervlak mogelijk is.

In dit proefschrift worden de mogelijkheden van de GXRD-geometrie aangetoond. De TiN-deklaag wordt met de verdampingsionenplateermetode aangebracht op de volgende metallieke substraten: austenitisch AISI 304 en martensitisch AISI H13. In deze studie werd naast de dikte van de TiN-deklaag ook de energiedissipatie per volume-eenheid, S_E, tijdens de depositie gevarieerd. Tijdens de depositie van de ongeveer 150 nm dikke TiN-deklagen is S_E gelijk aan $0,9 \pm 0,4 MJ.cm^{-3}$ en $2,5 \pm 1,0 MJ.cm^{-3}$. Bedraagt de laagdikte ongeveer 1,5 µm dan is S_E gelijk aan $1,0 \pm 0,4 MJ.cm^{-3}$ en $2,8 \pm 1,0 MJ.cm^{-3}$. In de literatuur werd tot nu toe algemeen aangenomen dat met de verdampingsionenplateermetode enkel een goed hechtende TiN-deklaag op metallieke substraten bekomen kan worden indien een Ti-tussenlaag aangebracht wordt. Hierdoor is een studie van de groei van de TiN-deklaag op een metalliek substraat moeilijk uitvoerbaar. De GXRD studie van de grenslaag tussen het austenitisch substraat en de TiN-deklaag die in dit werk beschreven wordt toont echter de vorming aan van een stikstof-austeniet faze indien de depositievoorwaarden zodanig zijn dat het metallieke substraatoppervlak niet afgeschermd wordt van het argon stikstof plasma. Het substraatoppervlak wordt hierdoor plasmagenitreerd tijdens de aanvang van het depositieproces en er vormt zich een stikstof-austeniet grenslaag tussen het austenitisch substraatmateriaal en de TiN-deklaag. We konden de vorming van stikstof-austeniet korreleren met de slechte adhesie van de TiN-deklaag op de substraten. Op basis van deze resultaten werd het depositieproces zodanig aangepast dat de substraten niet meer worden plasmagenitreerd tijdens de aanvang van de TiN-depositie. Dit leidde tot een goede adhesie van TiN-deklaag aan de metallieke substraten zonder gebruik te moeten maken van een Ti-tussenlaag en het stelde ons in staat om de preferentiële oriëntatie en makroskopische-restspanningen te bestuderen van verdampingsionengeplateerde TiN-deklagen aangebracht op metallieke substraten.

De preferentiële-oriëntatiemetingen worden uitgevoerd op TiN-deklagen afgezet op twee verschillende metallieke substraatmaterialen. De laagdikte en S_E werden binnen de hoger aangegeven grenzen gevarieerd. Het verschil tussen beide metallieke substraten lag vooral in de struktuur van hun matrix: austenitisch of martensitisch.

De preferentiële oriëntatie van een deklaag wordt in de literatuur voornamelijk bepaald door het berekenen van textuurkoëfficiënten uit de intensiteit van de roostervlakreflekties. Deze metode levert slechts beperkte informatie over de preferentiële oriëntatie. Wegens de overeenkomst tussen de GXRD-geometrie en de Field-Merchant-reflektiegeometrie kunnen wij de preferentiële oriëntatie van de deklaag grondiger bestuderen.

Een studie naar de preferentiële oriëntatie van beide metallieke substraten toonde aan dat AISI 304 en de matrix van AISI H13 preferentieel-oriëntatievrij zijn. De preferentiële-oriëntatiemetingen op de TiN-deklagen met een dikte die ongeveer 0,2 µm bedraagt toonden de invloed aan die het substraatmateriaal heeft op de groei van de deklaag. Op AISI 304 groeit de TiN-deklaag met haar (200)-roostervlakken preferentieel evenwijdig aan het substraatoppervlak. Daarentegen groeit TiN op AISI H13 preferentieel-oriëntatievrij. Een mogelijke verklaring voor deze experimentele vaststelling werd als volgt geformuleerd. Daar de atoomposities in de verschillende roostervlakken van de martensitische matrix van AISI H13 goed overeenkomen met de atoomposities in bepaalde roostervlakken van de TiN-deklaag, bepaalt de oriëntatie van de kristallieten van de martensitische matrix van AISI H13 waarschijnlijk de oriëntatie van de TiN-kristallieten. Deze redenering levert een mogelijke verklaring voor het preferentieel-oriëntatievrij zijn van de ongeveer 0,2µm dikke TiN-deklaag. Immers de martensitische matrix van AISI H13 is preferentieel-oriëntatievrij. Deze redenering gaat niet op voor de groei van een TiN-deklaag op AISI 304. De atoomposities in de roostervlakken van dit substraatmateriaal komen immers slecht overeen met de atoomposities in de roostervlakken van de TiN-deklaag. (200)-roostervlakken hebben echter wel de hoogste densiteit aan atomen zodat meer chemische bindingen mogelijk zijn tussen het substraat en de deklaag. Tevens blijkt uit de literatuur dat TiN-deklagen vermoedelijk een minimale oppervlakteënergie hebben indien de (200)-roostervlakken preferentieel evenwijdig georiënteerd zijn met het specimenoppervlak. Deze argumenten kunnen dan ook mogelijk de waargenomen (200)-preferentiële oriëntatie verklaren.

De preferentiële-oriëntatiemetingen op TiN-deklagen afgezet op AISI 304 met een laagdikte tussen 1400nm en 1600nm tonen aan dat het substraat de preferentiële-oriëntatie blijft bepalen indien de energiedissipatie in de groeiende deklaag gelijk is aan $1,0 \pm 0,4 MJ.cm^{-3}$. De TiN-deklaag behoudt immers de (200)-preferentiële oriëntatie. Is de energiedissipatie in de groeiende deklaag gelijk aan $2,8 \pm 1,0 MJ.cm^{-3}$ dan heeft de TiN-deklaag een (111)-(220)-bimodale preferentiële oriëntatie. De mozaïekspreiding op beide oriëntaties bedraagt ongeveer 10°. In tegenstelling tot de ongeveer 0,15µm dikke TiN-deklaag is de preferentiële-oriëntatie en de mozaïekspreiding onafhankelijk van het substraatmateriaal. De preferentiële-oriëntatiemetingen op een TiN-deklaag afgezet met een energiedissipatie van $1,0 \pm 0,4 MJ.cm^{-3}$ en een laagdikte tussen 1400nm en 1600nm op AISI H13 tonen eveneens een (111)-(220)-bimodale verdeling. De mozaïekspreiding op beide preferentiële-oriëntaties is echter verschillend. Op de (111)-preferentiële oriëntatie bedraagt ze ongeveer 35° en op de (220)-preferentiële-oriëntatie is ze gelijk aan ongeveer 10°. Vermoedelijk bepalen energieoverwegingen de preferentiële-oriëntatie van deze TiN-deklagen. Immers een (111)-preferentiële-oriëntatie blijkt de gunstigste oriëntatie te zijn om de spanningsenergie in

TiN-deklagen te verlagen. Een (220)-preferentiële oriëntatie is in dit opzicht de tweede gunstigste oriëntatie. Men verwacht dan ook dat de mozaïekspreiding op de (111)-preferentiële oriëntatie groter of gelijk is aan de mozaïekspreiding op de (220)-preferentiële oriëntatie. De experimentele waarnemingen zijn hiermee in overeenstemming. Zoals in hoofdstuk 5 werd aan getoond is de makroskopische-restspanning in de TiN-deklaag groter indien de deklaag afgezet wordt met een energiedissipatie die gelijk is aan $2,8 \pm 1,0 MJ.cm^{-3}$ vergeleken met een afzetting waarbij de energiedissipatie gelijk is aan $1,0 \pm 0,4 MJ.cm^{-3}$. Het is dan ook logisch dat de mozaïekspreiding op de preferentieel evenwijdig georiënteerde roostervlakken groter kan zijn indien minder energie gedissipeerd wordt in de groeiende deklaag. De hoger beschreven experimentele resultaten komen hiermee overeen.

Door de nauwkeurigheid waarmee het maximum van een roostervlakreflektie bepaald kan worden en de overeenkomst tussen de GXRD-geometrie en de Field-Merchant-reflektiegeometrie is de GXRD eveneens geschikt voor het uitvoeren van makroskopische-restrekanalyses en -restspanningsanalyses op deklagen. Hiertoe wordt de roostervlakafstand bepaald als funktie van $\sin^2\Psi$. In dit proefschrift wordt de makroskopische-restspanning in TiN-deklagen bepaald die afgezet worden op AISI H13. De laagdikte van deze lagen bedraagt ongeveer 1400nm á 1600nm. De energiedissipatie per volume-eenheid in de groeiende deklaag is gelijk aan $1,0 \pm 0,4 MJ.cm^{-3}$ en $2,8 \pm 1,0 MJ.cm^{-3}$.

Er wordt een Ψ_--Ψ_+-splitsing van de $d_{hkl}(\sin^2\Psi)$-curven waargenomen. Deze Ψ_--Ψ_+-splitsing van de $d_{hkl}(\sin^2\Psi)$-curven kan volledig verklaard worden door het kombineren van de aanwezigheid van zijdelingse druk met de preferentiële oriëntatie van de deklaag. Wegens de experimentele beperkingen van de klassieke X-stralendiffraktietechnieken werd het verband tussen de Ψ_--Ψ_+-splitsing van de $d_{hkl}(\sin^2\Psi)$-curven en de preferentiële oriëntatie in de literatuur nooit ondubbelzinnig aangetoond. Daarentegen tonen de X-stralendiffraktiemetingen uitgevoerd met de GXRD-geometrie en beschreven in dit proefschrift het verband tussen de Ψ_--Ψ_+-splitsing van de $d_{hkl}(\sin^2\Psi)$-curven en de preferentiële oriëntatie aan.

De waargenomen daling van de $d_{hkl}(\sin^2\Psi)$-curven als funktie van toenemende $\sin^2\Psi$ wijst op de aanwezigheid van drukspanningen in de TiN-deklaag. We kwantificeren deze daling door gebruikt te maken van de lineaire elasticiteitsteorie waarbij we een isotrope kristalverdeling en een biaxiale spanningstoestand veronderstellen. Dit levert ons een waarde voor de spanningskomponent σ_{11}. Bedraagt de energiedissipatie in de groeiende deklaag $1,0 \pm 0,4 MJ.cm^{-3}$ dan is $\sigma_{11}=-7,2 \pm 0,5 GPa$. Wordt $2,8 \pm 1,0 MJ.cm^{-3}$ gedissipeerd in de groeiende deklaag dan is $\sigma_{11}=-14,0 \pm 0,5 GPa$. Daar deze laatste waarde vergelijkbaar is met de yield strenght voor TiN is de lineaire elasticiteitsteorie een eerste benadering voor de bepaling van σ_{11}. De intrinsieke spanningskomponent is het grootst voor de TiN-deklaag met de kleinste mozaïekspreiding op de preferentiële oriëntatiemeting van de (111)-roostervlakken. σ_{11} kan uitgedrukt worden als de som van een termische spanningskomponent, $\sigma_{11}^{termisch}$ en een intrinsieke spanningskomponent, $\sigma_{11}^{intrinsiek}$. $\sigma_{11}^{termisch}$ blijkt onafhankelijk te zijn van de energiedissipatie in de groeiende deklaag daar de TiN-deklaag

steeds afgezet wordt bij een temperatuur van 400°C. De termische spanningskomponent vindt haar oorsprong in het verschil in lineaire uitzettingskoëfficiënt tussen het substraat en de TiN-deklaag. Daar de lineaire uitzettingskoëfficiënt van het substraatmateriaal groter is dan de lineaire uitzettingskoëfficiënt van de deklaag is $\sigma_{11}^{termisch}<0$. De kwantificiering van deze drukspanningen levert de waarde -0,62GPa op voor de verschillende deklagen. De verschillende waarden voor σ_{11} vinden dan ook hun oorsprong in andere $\sigma_{11}^{intrinsiek}$-waarden voor de verschillende deposities. Indien verondersteld wordt dat geen holten voorkomen tussen de verschillende kolomvormige TiN-kristallieten kan $\sigma_{11}^{intrinsiek}$ mogelijk ontstaan door de druk die de verschillende kolomvormige TiN-kristallieten tijdens hun groei op mekaar uitoefenen. Eventueel aanwezige onzuiverheden kunnen de druk verhogen.

Uit de studie beschreven in dit proefschrift blijkt dat de GXRD-geometrie geschikt is voor het uitvoeren van X-stralendiffraktieonderzoek op deklagen met een laagdikte vanaf 100nm tot enkele µm. Immers fazekarakterizaties kunnen met een goede signaal-ruis-verhouding aan deklagen uitgevoerd worden. Wegens de overeenkomst tussen de GXRD-geometrie en de Field-Merchant-reflektiegeometrie zijn tevens preferentiële-oriëntatiemetingen en makroskopische-restrekanalyses mogelijk, deze metingen verschaffen meer fysisch inzicht in het groeiproces van TiN-deklagen.

APPENDIX A Afleiding van de formule voor de berekening van de ekwatoriaal belichte lengte van de collimator

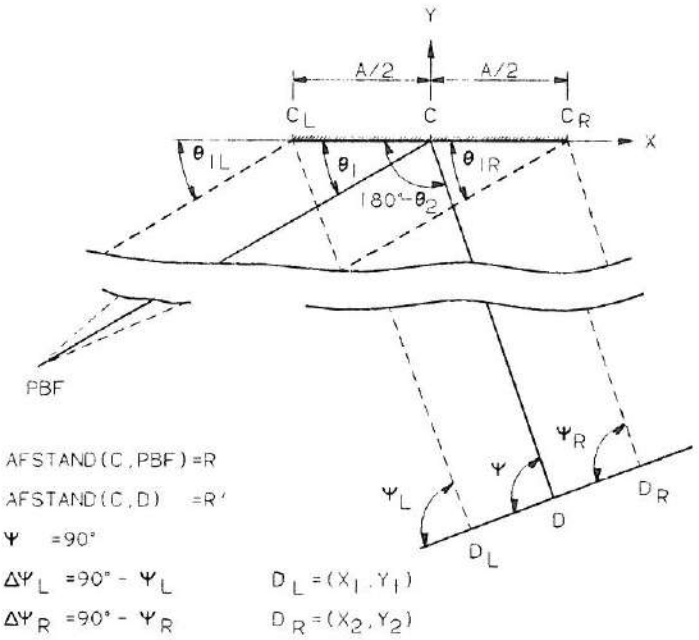


Fig. A.1 :
Cartetisch koördinatenstelsel met oorsprong C, gedefinieerd op de basisopstelling van de asymmetrische scherende-invalshoekdiffraktometer.

In figuur A.1 wordt een cartetisch koördinatenstelsel gedefinieerd op de basisopstelling van de asymmetrische scherende-invalshoekdiffraktometer (figuur 2.1). De coördinaten van C_L en C_R zijn respektievelijk gelijk aan $(-A/2,0)$ en $(+A/2,0)$.
PBF heeft als coördinaten $(-R\cos\Theta_1, -R\sin\Theta_1)$.

De vergelijking van de rechte PBF C_L luidt :

$$y = m_1\left(x + \frac{A}{2}\right)$$

met

$$m_1 = \frac{-R\sin\Theta_1}{-R\cos\Theta_1 + A/2}$$

De vergelijking van de rechte PBF C_R luidt :

$$y = m_2\left(x - \frac{A}{2}\right)$$

met

$$m_2 = \frac{-R\sin\Theta_1}{-R\cos\Theta_1 - A/2}$$

De hoek tussen (PBF,C_L), (PBF,C), (PBF,C_R) en respektievelijk (C_L,D_L), (C,D) en (C_R,D_R) bedraagt $180°-2\Theta$. De vergelijking van de rechte $C_L\,D_L$ is dan ook gegeven door :

$$y = \frac{m_1 - \tan 2\Theta}{1 + m_1 \tan 2\Theta}\left(x + \frac{A}{2}\right) \qquad A.1$$

en de vergelijking van de rechte $C_R\ D_R$ door :

$$y = \frac{m_2 - \tan 2\Theta}{1 + m_2 \tan 2\Theta}\left(x - \frac{A}{2}\right) \qquad A.2$$

de vergelijking van de rechte C D is gegeven door :

$$y = -\tan(2\Theta - \Theta_1)x \qquad A.3$$

De vergelijking van de rechte $D_L\ D_R$ is gegeven door :

$$y + R'\sin(2\Theta - \Theta_1) = m_3(x - R'\cos(2\Theta - \Theta_1)) \qquad A.4$$

met

$$m_3 = \frac{1}{\tan(2\Theta - \Theta_1)}$$

Bepalen we nu de koördinaten van de snijpunten van vergelijking A.1 en A.2 met A.4 dan bekomen we voor het snijpunt van A.1 met A.4 :

$$x_1 = \frac{-R'\cos(2\Theta - \Theta_1)m_3 - R'\sin(2\Theta - \Theta_1) - A\,(m_1 - \tan 2\Theta)/(2(1 - m_1 \tan 2\Theta))}{(m_1 - \tan 2\Theta)/(1 - m_1 \tan 2\Theta) - m_3}$$

$$y_1 = \frac{m_1 - \tan 2\Theta}{1 - m_1 \cdot \tan 2\Theta} \cdot \left(x_1 + \frac{A}{2}\right)$$

en voor het snijpunt van A.2 met A.4 :

$$x_2 = \frac{-R'\cos(2\Theta - \Theta_1)m_3 - R'\sin(2\Theta - \Theta_1) + A\,(m_2 - \tan 2\Theta)/(2(1 - m_2 \tan 2\Theta))}{(m_2 - \tan 2\Theta)/(1 - m_2 \tan 2\Theta) - m_3}$$

$$y_2 = \frac{m_2 - \tan 2\Theta}{1 - m_2 \cdot \tan 2\Theta} \cdot \left(x_2 - \frac{A}{2}\right)$$

De afstand tussen (x_1,y_1) en (x_2,y_2) is gelijk aan de lengte van het lijnstuk $D_L D_R$ gegeven door :

$$d(D_L,D_R) = \left[\left((\gamma_+ - \gamma_-)^2 - \left(\Gamma_+\left(\gamma_+ + \frac{A}{2}\right) - \Gamma_-\left(\gamma_- - \frac{A}{2}\right)\right)^2\right)^{1/2}\right] \qquad A.5a$$

met

$$\gamma_\pm = \frac{\mp\Gamma_\pm \cdot A/2 - R'\sin(2\Theta - \Theta_1) - R'\cos(2\Theta - \Theta_1)m_3}{\Gamma_\pm - m_3} \qquad A.5b$$

in formules A.5a en A.5b wordt $\Gamma_\pm$ gegeven door

$$\Gamma_\pm = \frac{-R\sin\Theta_1/(-R\cos\Theta_1 \pm A/2) - \tan 2\Theta}{1 - R\sin\Theta_1/(-R\cos\Theta_1 \pm A/2)\tan 2\Theta} \qquad A.5c$$

APPENDIX B Bepaling van de dikte van een deklaag met X-stralen diffraktie

B.1 Bepaling van de laagdikte

De dikte van een homogene deklaag, met laagdikte t kleiner dan de indringdiepte van de X-stralenbundel, kan berekend worden uit de intensiteitsverhouding van een roostervlakreflektie van het substraatmateriaal gemeten bij twee verschillende invalshoeken van de primaire X-stralenbundel Θ_{1i} (i=1,2). Voor beide invalshoeken volstaat een bepaling van de maximale intensiteit van een roostervlakreflektie van het substraatmateriaal. Deze maxima dienen echter gekorrigeerd te worden. Uit formule 2.9b volgt [SEG85] :

$$I_{hkl}(2\Theta^i_{obs},\Theta_{1i},\omega)-I^B_{hkl}(2\Theta^i_{obs},\Theta_{1i},\omega)=I_0\cdot f\cdot F^2_{hkl}\cdot n_{hkl}\cdot V_a\cdot$$
$$p_{hkl}(\Theta_{1i},\omega)\cdot L(2\Theta^i_{obs})\cdot P(2\Theta^i_{obs},\Theta_{MON})\cdot V(2\Theta^i_{obs},\Theta_1)\cdot W(2\Theta^i_{obs},T) \qquad (i=1,2) \qquad B.1$$

met $I_{hkl}(2\Theta^i_{obs},\Theta_{1i},\omega)$ de intensiteit van het maximum van de roostervlakreflektie en $I^B_{hkl}(2\Theta^i_{obs},\Theta_{1i},\omega)$ de intensiteit van het achtergrondsignaal. Voor de asymmetrische scherende-invalshoekdiffraktometer is V_a een konstante. Daar slechts één roostervlakreflektie gemeten wordt bij een konstante temperatuur zijn F_{hkl}, n_{hkl}, $L(2\Theta^i_{obs})$, $P(2\Theta^i_{obs},\Theta_{MON})$ en $W(2\Theta^i_{obs},T)$ in formule B.1 evenredigheidsfaktor. Daar in het verder verloop van het betoog voor dezelfde roostervlakreflektie de verhouding wordt berekend tussen twee uitdrukkingen B.1 bij een verschillende Θ_{1i}-waarde zullen alle termen in formule B.1 die onafhankelijk zijn van Θ_{1i} weggedeeld kunnen worden. Voor de eenvoud zullen de termen in formule B.1 die onafhankelijk zijn van Θ_{1i} niet meer in rekening worden gebracht. Mits substitutie van de volumekorrektie (formule 2.10b) bekomt men uit formule B.1 voor de preferentiële-oriëntatiefaktor:

$$p_{hkl}(\Theta_{1i},\omega)=\frac{I^i_{hkl}}{\frac{\sin\Theta_{2i}}{\sin\Theta_{1i}+\sin\Theta_{2i}}\exp\left\{-\mu_l\cdot t\frac{\sin\Theta_{1i}+\sin\Theta_{2i}}{\sin\Theta_{1i}\cdot\sin\Theta_{2i}}\right\}} \qquad (i=1,2) \qquad B.2$$

met

$$I^i_{hkl}=I_{hkl}(2\Theta^i_{obs},\Theta_1,\omega)-I^B_{hkl}(2\Theta^i_{obs},\Theta_1,\omega) \qquad (i=1,2)$$

Indien het substraatmateriaal preferentieel-oriëntatievrij is bekomt men voor formule B.2 dezelfde waarde voor verschillende invalshoeken. De $p_{hkl}(\Theta_{1i},\omega)$-waarden kunnen dan ook voor beide invalshoeken aan elkaar gelijk gesteld worden, wat volgende uitdrukking voor de laagdikte levert:

$$t=\frac{1}{\mu_l}\left(\frac{1}{\sin\Theta_{11}}-\frac{1}{\sin\Theta_{12}}+\frac{1}{\sin\Theta_{21}}-\frac{1}{\sin\Theta_{22}}\right)^{-1}\cdot$$
$$\ln\left(\frac{I^1_{hkl}}{I^2_{hkl}}\frac{(\sin\Theta_{11}+\sin\Theta_{12})}{\sin\Theta_{12}}\cdot\frac{\sin\Theta_{22}}{(\sin\Theta_{21}+\sin\Theta_{22})}\right) \qquad B.3$$

Indien het substraatmateriaal een preferentiële oriëntatie heeft kan de laagdikte nog steeds berekend worden door het in rekening brengen van de preferentiële-oriëntatiefaktoren van het onbedekte substraatmateriaal. Immers de $p_{hkl}(\Theta_{1i},\omega)$-waarden, bepaald volgens formule B.2, zijn voor beide invalshoeken aan elkaar gelijk indien ze gedeeld worden door de korresponderende $p_{hkl}(\Theta_{1i},\omega)$ waarden van het niet bedekte substraatmateriaal.

Om de laagdikte te bepalen dient de massa-absorptiekoëfficiënt (μ_l) gekend te zijn. Voor een deklaag kan dit problemen stellen. Meestal wordt als benadering voor μ_l de getabelleerde waarde voor het bulkmateriaal gebruikt. In de tabellen vindt men μ_l/ρ_l terug in plaats van μ_l waarbij ρ_l de soortelijke massa van de deklaag is. Bemerken we echter dat μ_l/ρ_l en ρ_l afhangen van de samenstelling van de deklaag. Samen met eventuele porositeit van de deklaag kan dit aanleiding geven tot een systematische fout in de diktebepaling van de deklaag.

B.2 Laagdikte bepaling van een Ti- en TiN-deklaag op AISI H13

B.2.1 Basisveronderstelling

Opdat formule B.3 zou gelden moet het substraatmateriaal preferentieel-oriëntatievrij te zijn. In hoofdstuk 4 wordt de preferentiële oriëntatie van AISI H13 en AISI 304 bestudeerd. Vermits de korrelgrootte van de martensitische matrix van AISI H13 aanzienlijk kleiner is dan die van het austenitische AISI 304, is de spreidingsmaat op de preferentiële oriëntatiefaktoren voor AISI H13 kleiner dan de spreidingsmaat op de preferentiële oriëntatiefaktoren voor AISI 304. Daarom wordt als substraatmateriaal het martensitisch warmwerkstaal AISI H13 gebruikt. De specimens worden vóór de depositie chemisch gereinigd. Waar na in de verdamping-ionenplateerinstallatie een opwarmings- (400±25°) en ionenetsstap (duurtijd:900s, stroomdichtheid:1,6 ± 0,2mA.cm^{-2}, *V*:-260 V) volgt. Uiteindelijk wordt de deklaag aangebracht.

B.2.2 Laagdiktebepaling van een Ti-deklaag op AISI H13

Na het opwarmen en ionenetsen wordt het AISI H13-substraatmateriaal in de verdamping-ionenplateerinstallatie gedurende 2 minuten met Ti bedekt. De depositievoorwaarden zijn vergelijkbaar met deze voor een Ti-tussenlaag in een type I-depositie (paragraaf 3.3.3). Daar het substraatmateriaal voorkeuroriëntatie-vrij is kan de laagdikte berekend worden uit formule B.3. Voor α-Fe, met Θ_{11} en Θ_{12} gelijk aan 1,00 ± 0,05° en 2,5 ± 0,05°, wordt de verhouding van I^1_{110} tot I^2_{110} bepaald. Deze bedraagt 0,336 ± 0,037. Voor Ti bedragen μ_l/ρ_l en ρ_l respektievelijk 57,1m^2.kg^{-1} en 4,54.10^{3}kg.m^{-3}, men bekomt dan een laagdikte van 130±25nm. Met SEM [DHA91A] en SIMS [HOD90] werd de laagdikte van een Ti-tussenlaag die gedurende 2 minuten afgezet werd op AISI 304 bepaald. De waarde die bepaald werd in het SIMS-onderzoek volgde uit de sputtertijd op het bedekte metalliek substraatmateriaal voordat het Fe-signaal gedetekteerd werd. Uit het SEM- en SIMS-onderzoek volgen respektievelijk de waarden 120nm en 122nm. Deze waarden vallen binnen de foutvlag op de Ti-laagdikte die bepaald werd met de X-stralenabsorptiemetode.

B.2.3 Laagdiktebepaling van een TiN-deklaag op AISI H13

De opgewarmde en ionengeëtste AISI H13-substraten worden, volgens een type II-experiment (paragraaf 3.3.3), gedurende verschillende depositietijden met TiN bedekt. Tabel B.1 geeft een overzicht van de depositievoorwaarden.

Tabel B.1
Depositiekondities voor TiN in een type II-experiment op AISI H13

Spanningsverschil ($V=V_b-V_{pl}$)	stroomdichtheid	Depositietijd
-160 V	$2,1 \pm 0,8$ mA/cm^{-2}	120 s, 240 s, 360 s, 480 s, 600 s, 1200 s
-60 V	$2,1 \pm 0,8$ mA/cm^{-2}	120 s, 480 s, 1200 s

In tabel B.2 vindt men μ_l.t-waarden voor de aangegeven depositietijden en aangelegde spanningsverschillen. Deze μ_l.t-waarden worden berekend uit de verhouding van I^1_{110} over I^2_{110} van α-Fe bepaald bij de aangegeven invalshoeken.

Tabel B.2
$\mu_l \cdot t$-waarden berekend uit de intensiteitsverhouding van de maximale intensiteit van de (110)-roostervlakreflektie van AISI H13 bij de invalshoeken Θ_{11} en Θ_{12}.

Depositiekondities					
$V=V_b-V_{pl}$	Depositie tijd	Θ_{11}	Θ_{12}	I^1_{110}/I^2_{110}	$\mu_l \cdot t$
-160V	120s	1°	2,5°	$0,266 \pm 0,030$	$0,0385 \pm 0,0034$
	240s	2°	5°	$0,227 \pm 0,025$	$0,0866 \pm 0,0066$
	360s	5°	9°	$0,568 \pm 0,063$	$0,112 \pm 0,022$
	480s	5°	10°	$0,462 \pm 0,051$	$0,136 \pm 0,020$
	600s	5°	10°	$0,330 \pm 0,036$	$0,196 \pm 0,020$
	1200s	10°	20°	$0,390 \pm 0,043$	$0,352 \pm 0,042$
-60V	120s	1,5°	2,5°	$0,533 \pm 0,058$	$0,0412 \pm 0,0045$
	480s	5°	10°	$0,438 \pm 0,048$	$0,148 \pm 0,020$
	1200s	10°	20°	$0,320 \pm 0,035$	$0,382 \pm 0,037$

Uit de in tabel B.2 getabelleerde μ_l.t-waarden wordt de laagdikte berekend voor een stochiometrische TiN-deklaag. Voor zo'n TiN-depositie benadert de dichtheid deze van bulk TiN [SUN83] : $5,4.10^3$kg.m^{-3}. Het is deze waarde die in de berekening van de laagdikte gebruikt wordt. Voor de berekening wordt de massa-absorptiekoëfficiënt gelijk gesteld aan 44,7 m^2.kg^{-1}.

In tabel B.3 vindt men de berekende laagdikte en afzetsnelheid, a_D, als funktie van de depositietijd en de aangelegde spanningsverschillen ($V=V_b-V_{pl}$).

Tabel B.3
Laagdikte en afzetsnelheid, a_D, als funktie van de biasspanning en depositietijd

Depositiekondities			
$V=V_b-V_{pl}$	Depositietijd	Laagdikte	a_D
- 160 V	120 s	160 ± 15 nm	1,33 ± 0,17 nm/s
	240 s	360 ± 30 nm	1,50 ± 0,13 nm/s
	360 s	470 ± 90 nm	1,31 ± 0,25 nm/s
	480 s	570 ± 80 nm	1,19 ± 0,17 nm/s
	600 s	810 ± 80 nm	1,35 ± 0,14 nm/s
	1200 s	1460 ± 170 nm	1,22 ± 0,14 nm/s
- 60 V	120 s	170 ± 20 nm	1,42 ± 0,17 nm/s
	480 s	610 ± 80 nm	1,27 ± 0,17 nm/s
	1200 s	1590 ± 150 nm	1,33 ± 0,13 nm/s

Uit de laagdiktes in tabel B.3 blijkt een lineaire toename als funktie van de depositietijd.

Teneinde de X-stralen-absorptiemetode voor de bepaling van de dikte van een deklaag te evalueren, bepalen we de TiN-deklaagdikte op de dwarsdoorsnede met SEM (Philips SEM-535M). Daar de laagdikte lineair toeneemt als funktie van de depositietijd volstaat het voor een spanningsverschil van -160V en -60V de dikte te bepalen van een 1200s-durende TiN-depositie. Dit levert respektievelijk 1450 ± 50nm en 1660 ± 50nm. Dit zijn waarden die binnen de foutenvlaggen vallen op de laagdikte bepaald met de X-stralenabsorptiemetode. Dit toont de bruikbaarheid van deze laatste metode aan om de laagdikte van deklagen op een niet-destruktieve manier te bepalen.

B.3 Besluit

De X-stralenabsorptiemetode is een geschikte techniek om de dikte van een homogene deklaag aangebracht op een preferentieel-oriëntatievrij polykristallijn-substraatmateriaal te bepalen. We merken echter op dat indien de preferentiële oriëntatie van het substraatmateriaal in rekening wordt gebracht, deze techniek ook toegepast kan worden voor de laagdikte bepaling van een homogene deklaag die aangebracht is op een substraatmateriaal met een preferentiële oriëntatie.

APPENDIX C X-stralendiffraktometrische korrelgrootte van het TiN-poeder

De gemiddelde korrelgrootte van het TiN-poeder bedraagt 6,5µm. Dit getal wordt bekomen uit de TiN-deeltjesgrootte-distributie bepaald met een Malvern Mastersizer/E. De ekwivalente dikte t_{eq} voor de X-stralenbundel in het TiN-poeder is echter kleiner dan 1,6µm (zie figuur 4.1). Daar de gemiddelde korrelgrootte aanzienlijk groter is dan t_{eq} wordt een nieuwe gemiddelde korrelgrootte bepaald voor de berekening van het ekwivalent aantal reflekterende korrels in het door de X-stralenbundel belicht volume.

In tabel C.1 vindt men de deeltjesgrootte-distributie terug. Zoals uit tabel C.1 blijkt heeft het merendeel van de TiN-korrels een doormeter die groter is dan t_{eq}. De TiN-korrels kunnen dan ook als schijfjes benaderd worden. Indien men veronderstelt dat het produkt van de oppervlak van de korrels met de waarschijnlijkheid van voorkomen evenredig is met de gereflekteerde intensiteit dan kan de X-stralendiffraktometrische korrelgrootte gedefinieerd worden als de korrelgrootte die hoort bij de helft van de kumulatieve intensiteitsbijdrage Σ van de verschillende korrels.

Tabel C.1
Korreldoormeter, waarschijnlijkheid van voorkomen, genormaliseerde intensiteit en kumulatieve intensiteitsbijdrage Σ van de verschillende korrels van het TiN-poeder.

Korreldiameter (µm)	Waarschijnlijkheid (%)	Oppervlakte (μm^2)	Genormaliseerde intensiteitsbijdrage	Σ
72	0,2	4.070	0,077	0,077
59	0,2	2.830	0,054	0,131
48	0,3	1.810	0,052	0,183
39	0,6	1.190	0,068	0,251
31	1,1	800	0,084	0,335
26	2,0	530	0,101	0,435
20	3,3	330	0,104	0,539
17	5,2	220	0,109	0,648
14	7,5	145	0,103	0,751
11	9,7	95	0,088	0,839
9,0	10,9	64	0,066	0,905
7,3	10,5	43	0,043	0,948
5,9	9,0	28	0,024	0,972
4,8	7,2	18	0,012	0,985
3,9	5,7	13	0,007	0,992
3,2	4,6	8	0,004	0,995
2,6	3,9	5	0,002	0,997
2,1	3,5	3,5	0,001	0,998
1,7	2,8	2,3	0,001	0,999
1,4	2,1	1,5	0	0,999
1,1	10	1	0,001	1,000

Uit tabel C.1 kan een X-stralendiffraktometrische korrelgrootte van 22µm afgeleid worden die hoort bij een kumulatieve intensiteitsbijdrage van 0,5. De X-stralendiffraktometrische korrelgrootte volgt uit een interpolatie van de kumulatieve intensiteitsbijdragen tussen 0,435 en 0,539 die respektievelijk horen bij een korreldiameter van 26 µm en 20 µm.

Publikatielijst

1. C. Quaeyhaegens, L.M. Stals, M. Van Stappen, L. De Schepper, "Interface Study of TiN and Ti-TiN coated stainless steel AISI 304 with asymmetric glancing angle X-ray diffraction and classical Bragg-Brentano X-ray diffraction", Thin Solid Films, 197, 37-46, (1991).
2. C. Quaeyhaegens, L.M. Stals, L. De Schepper, M. Van Stappen, B. Malliet, "Characterization by glancing angle X-ray diffraction of the interface between austenitic stainless steel AISI 304 substrates and a TiN or Ti/TiN physical vapour deposition coating", Surface and Coatings Technology, 45, 193-200, (1991).
3. C. Quaeyhaegens, L.M. Stals, M. Van Stappen, "Texture analysis of martensitic hot-workeed tool steel H13 coated with TiN by physical vapour deposition", Materials Science and Engineering A, 139, 242-248, (1991).
4. C. Quaeyhaegens, L.M. Stals, M. Van Stappen, "Characterization of austenitic stainless steel AISI-304 surfaces by means of glancing angle X-ray diffraction" in "Interfaces in New Materials", p.253-261, ed. P. Grange, B. Delmon, Elsevier Science Publishers Ltd., London (UK), 1991.
5. C. Quaeyhaegens, J. D'Haen, M. Van Stappen, L. De Schepper, L.M. Stals, "Correlation between the interface structure and the adhesion of TiN and Ti/TiN coated martensitic hot work steel AISI H13" in "Proceedings 8th International Conference on Ion and Plasma Assisted Techniques", p.224-229, Brighton (UK), 1991, CEP Consultants Ltd., Edinburgh (UK), 1991.
6. M. Van Stappen, C. Quaeyhaegens, L. Stals, J.R. Roos, J.P. Celis, "Adhesion optimization of PVD - TiN coatings deposited on plasma nitrided tool steel surfaces" in "Proceedings 8th International Conference on Ion and Plasma Assisted Techniques", p.208-213, Brighton (UK), 1991, CEP Consultants Ltd., Edinburgh (UK), 1991.

Aanvaard voor publikatie in Thin Solid Films en Surface and Coating Technology

7. C. Quaeyhaegens, M. Van Stappen, L.M. Stals, F. Bodart, G. Terwagne, R. Vlaeminck, "Interface study of PVD - TiN coatings on plasma nitrided tool steel surfaces with AES, RNRA and RBS".
8. L.M.M. Stals, C. Quaeyhaegens, M. Van Stappen, "Recent progress in the study of PVD-coatings produced by means of highly ionized plasmas".

Ingezonden voor publikatie

9. M. Van Stappen, M. Kerkhofs, C. Quaeyhaegens, L. Stals, "The performance of TiN based coatings systems for a steel milling application : an example of collaboration between industry and research groups" submitted to the European Journal of Mechanical Engineering.

Referenties

[ALE48] L. Alexander, J. Appl. Phys., 19, 1068-1071, 1948.

[AND71] K. Andrews, D.J. Dyson, S.R. Keown, p. 94, Second Edition, Adam Hilger, London (UK), 1971.

[ARN86] Y. Arnaud, M. Brunel, A.M. De Becdelievre, M. Romand, P. Thevenard, M. Robelet, Applied Surface Science, 26, 12-26, 1986.

[ASH90] M.F. Ashby, H.S. Kong, J. Abulain, "Operating manual for T-maps. A Program for Constructing Maps for Surface Heating in Unlubricated Sliding", Cambridge University Engineering Department, Cambridge (UK), p.46, 1990.

[AZA55] L.V. Azaroff, Acta Cryst. 8, 701-704, 1955.

[BAR66] C.S. Barrett, T.B. Massalski, "Structure of Metals", p. 193-208, McGraw-Hill Book Compagny, New York (US), 1966.

[BEC76] H. Becker, U. Zwicker, "IVa-Metalle", in "Gase und Kohlenstoff in Metallen", p. 401, ed. E. Fromm, E. Gebhardt, Springer Verlag, Berlin (D), 1976.

[BER91] E. Bergmann, Ontwikkeling dunnelaag-metallurgie, Balzers, Balzers (FL), persoonlijke mededelingen, 1991.

[BOD91] F. Bodart, Laboratoire d'Analyse par Réactions Nucléaires, Departement de Physique, Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix, Namen, persoonlijke mededelingen, 1991.

[BOH20] H. Bohlin, Annalen der Physik 61, 421-439, 1920.

[BRA13] W.L. Bragg, Proc. Cambridge Phil. Soc. 17, 43, 1913.

[BRE46] J.C.M. Brentano, J. Appl. Phys., 17, 420-434, 1946.

[BUR52] J.E. Burke, D. Turnbull, Progress in Metal Physics 3, 220-292, 1952.

[BUR87] P.J. Burnett, D.S. Rickerby, Thin Solid Films, 154, 403-416, 1987.

[CHA80] B. Chapman, "Glow Discharge Processes", p. 49-138, John Wiley & Sons, New York (US), 1980.

[CHE89] C.C. Cheng, A. Erdemir, G.R. Frenske, Surface and Coating Technology, 39/40, 365-376, 1989.

[CHO85] L. Chollet, A.J. Perry, Thin Solid Films, 123, 223-234, 1985.

[CRC79A] "CRC Handbook of Chemistry and Physics - 60th edition", p. B137, ed. R.C. Weast, M.J. Aslte, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida (US), 1979.

[CRC79B] "CRC Handbook of Chemistry and Physics 60th Edition", p. B87, ed. R.C. Weast, M.J. Astle, CRC Press Inc, Boca Raton, Florida (US), 1979.

[CUL78] B. D. Cullity, "Elements of X-Ray diffraction", Second Edition, p.81-145, Addison Wesley Publishing company, Reading, Massachusetts (US), 1978.

[DEL75] R. Delhez, E.J. Mittemeijer, Journal of Applied Crystallography 8, 609-611, 1975.

[DEL87] R. Delhez, Th.H. de Keijser, E.J. Mittemeijer, Surface Engineering, 3, 331-342, 1987.

[DER76] A. Deruyttere, "Fysische Metaalkunde met inbegrip van de metallografie", p.95-98, Acco, Leuven (B), 1976.

[DHA91A] J. D'Haen, Assistent, Divisie Materiaalfysika, Instituut voor Materiaalonderzoek, Limburgs Universitair Centrum, Diepenbeek (B), persoonlijke mededeling, 1991.

[DHA91B] J. D'Haen, L. De Schepper, M. Van Stappen, L. Stals, "The Interface between TiN Coatings and AISI 304 Steel Substrates for Different Depositions: A Transmission Electron Microscopy Study" in "Interfaces in New Materials", p.262-269, ed. P. Grange, B. Delmon, Elsevier Science Publishers LTD, London (UK), 1991.

[DOL79] H. Dolle, Journal of Applied Crystallography, 12, 489-501, 1979.

[FIE49] M. Field, M.E. Merchant, J. Appl. Phys., 20, 741-745, 1949.

[FRE87] H. Frey, G. Kienel, "Dünnschichttechnologie", p. 43-175, Verlag des Vereins Deutscher Ingenieure, Düsseldorf (D), 1987.

[GAB84] H.M. Gabriël, K.H. Kloos, Thin Solid Films, 118, 243-254, 1984.

[GEB73] M. Gebhardt, "Epitaxy", in "Crystal growth : an introduction", p. 105-142, ed. P. Hartman, North Holland Publishing Company, Amsterdam (NL), 1973.

[GRE90] J.E. Greene, S.A. Barnett, J.E. Sundgren, A. Rockett, "Low-Energy Ion Surface Interactions during Film Growth from the Vapor Phase : Effects on Nucleation and Growth Kinetics, Defect Structure, and Elemental Incorporation Probabilities" in "Plasma-Surface Interactions and Processing of Materials", p. 281-311, ed. O. Auciello, A. Gras-Marti, J.A. Valles-Alarca, D.L. Flamm, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (NL), 1990.

[HAA78] P. Haasen, "Physical Metallurgy", p. 303-322, Cambridge University Press, Cambridge (UK), 1978.

[HAN58] M. Hansen, "Constitution of Binary Alloys", Second Edition, p.989-991, McGraw-Hill Book Company, New York (US), 1958.

[HAS89] K. Hashimoto, H. Omoda, Appl. Phys. Lett., 54(2), 120-122, 1989.

[HEC87] E. Hecht, "Optics", Second Edition, p.104-108, Addison Wesley Publishing Company, Reading, Massachusetts (US), 1985.

[HEL85] U. Helmersson, B.O. Johansson, J.E. Sundgren, H.T.G. Hentzell, P. Billgren, J. Vac. Sci. Technol. A, 3(2), 308-315, 1985.

[HEL86] U. Helmersson, J.E. Sundgren, J.E. Greene, J. Vac. Sci. Technol. A, 4(3), 500-503, 1986.

[HIN85] H.E. Hinterman, "Adhesion and Tribological Applications", in "Nitride and Carbide Coatings Manufacturing Technology, Science and Applications" Chapter 10, p.42, Industry-University Short Course Program, Neuchatel (CH), 1985, Continuing Education Institute Europe, Finispang (S), 1985.

[HOD90] P. Hodgson, Application Laboratry, VG Scientific (UK), 1990.

[HOU88] E. Houtman, Product Scientist X-ray Diffraction, Application Laboratries for X-ray and Nuclear Analysis, Philips, Almelo (NL), persoonlijke mededelingen, 1988.

[HUL85] L. Hultman, H.T.G. Hentzell, J.E. Sundgren, B.O. Johansson, U. Helmersson, Thin Solid Films, 124, 163-170, 1985.

[HUL91] L. Hultman, W.-D. Münz, J. Musil, S. Kadlec, I. Petrov, J.E. Greene, J. Vac. Sci. Technol. A, 9(3), 434-438, 1991.

[HUM69] W. Hume-Rothery, R.E. Smallman, C.W. Haworth, "The Structure of Metals and Alloys", p. 69-70, The Metals and Metallurgy Trust of the Institute of Metals and the Institute of Metallurgists, Londen (UK), 1969.

[IGA80] Y. Igasaki, H. Mitsuhashi, Thin Solid Films, 70, 17-25, 1980.

[JAC48] K.H. Jack, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A, 195, 34-55, 1948.

[JAC51] K.H. Jack, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A, 208, 200-215, 1951.

[JAC84] B.E. Jacobson, C.V. De Shpandey, H.J. Doerr, A.A. Karim, R.F. Bunshah, Thin Solid Films, 118, 285-292, 1984.

[JCP88] JCPDS Powder diffraction file, Reference Technology Inc. 1986-1987-JCPDS, release D6, International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, PA (US), 1988.

[JON89] A.M. Jones, "Residual Stresses a Review of their Measurement and Interpretation Using X-ray Diffraction", Harwell Laboratory report AERE R 13005, p. 14-23, Harwell Laboratory, Oxfordshire (UK), 1989.

[KHA87] R. Khanna, R.V. Nandedkar, G.V. Narasimha Rao, Radiation Effects 103, 103-110, 1987.

[KIT76] C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics", Fifth edition, p. 35-70, John Wiley & Sons, New York (US), 1976.

[KLU74] H.P. Klug, L.E. Alexander, "X-Ray diffraction Procedures for polycrystalline and Amorphous materials", Second Edition, John Wiley & Sons, New York (US), 1974.

[KOB78] M. Kobayashi, Y. Doi, Thin Solid Films, 54, 67-74, 1978.

[KOI59] D.P. Koistinen, R.E. Marburger, Transactions of the American Society of Metals, 51, 537-550, 1959.

[KRÜ76] J. Krüger, H.-D. Kunze, E. Schürmann, "Eisenmetalle", in "Gase und Kohlenstoff in Metallen", p. 581, ed. E. Fromm, E. Gebhardt, Springer Verlag, Berlin (D), 1976.

[LAN88] J.I. Langford, R. Delhez, Th. de Keijser, E.J. Mittemeijer, Australian Journal of Physics, 41, 173-187, 1988.

[LEM84] G. Lemperière, J.M. Poitevin, Thin Solid Films, 111, 339-349, 1984.

[LIE88] K.P. Lieb, W. Bolse, T. Corts, A. Kehrel, M. Uhrmacher, T. Weber, "Depth Profiling of Nitride Surface Layers by Resonant Nuclear Reaction Analysis" in "Proceedings First International Conference on Plasma Surface Engineering", Garmisch-Partenkirchen (D), 1988, p. 1003-1010, DGM Informationsgesellshaft mbH, 6370 Oberursel 1 (D), 1988.

[LIM87] G. Lim, W. Parrish, C. Ortiz, M. Bellotto, M. Hart, Journal of Materials Research, 2 (4), 471-477, 1987.

[MOO81] A.W. Moore, "Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 17", p. 233, ed. P.L. Walker, jr. and P.A. Thrower, Dekker, New York (US), 1981.

[MUS89] J. Musil, S. Kadlec, J. Vyskocil, V. Poulek, "Reactive deposition of hard coatings", Surface and Coatings Technology, 39/40, p.301-314, 1989.

[MUS90] J. Musil, S. Kadlec, "Reactive sputtering of TiN films at large substrate to target distances", Vacuum, 40(5), p.435-444, 1990.

[MUS91] J. Musil, S. Kadlec, W.-D. Münz, J. Vac. Sci. Technol. A, 9(3), 1171-1177, 1991.

[NIE85] E. Niemi, A.S. Korhonen, E. Harju, V. Kauppinen, J. Vac. Sci. Technol. A, 4(6), 2763-2767, 1986.

[NOY87A] I.C. Noyan, J.B. Cohen, "Residual stress", p. 171-175, Springer Verlag, Berlin (D), 1987.

[NOY87B] I.C. Noyan, J.B. Cohen, "Residual stress", p. 117-126, Springer Verlag, Berlin (D), 1987.

[PAR62] W. Parrish, "Advances in X-Ray Diffractometry and X-Ray Spectography", Centrex Publishing Company, Eindhoven (NL), 1962.

[PEL91] J. Pelleg, L.Z. Zevin, S. Lungo, Thin Solid Films, 197, 117-128, 1991.

[PER90A] A.J. Perry, J. Vac. Sci.Technol. A, 8(4), 3186-3193, 1990.

[PER90B] A.J. Perry, M. Jagner, W.D. Sproul, P.J. Rudnik, Surface and Coatings Technology, 42, 49-68, 1990.

[PER90C] A.J. Perry, Thin Solid Films, 193-194, 463-471, 1990.

[PET89] I. Petrov, L. Hultman, U. Helmersson, J.E. Sundgren, J.E. Greene, Thin Solid Films, 169, 299-314, 1989.

[PHI89] Philips, Thin Film Project Manuel number 891109, 1989.

[POU89] V. Poulek, J. Musil, R. Cerny, R. Kuzel jr., Thin Solid Films, 170, L55, 1989.

[QUA91A] C. Quaeyhaegens, L.M. Stals, M. Van Stappen, "Characterization of austenitic stainless steel AISI 304 surfaces by means of glancing angle X-ray diffraction" in "Interfaces in New Materials", p.253-261, ed. P. Grange, B. Delmon, Elsevier Science Publishers LTD, Londen (UK), 1991.

[QUA91B] C. Quaeyhaegens, L.M. Stals, M. Van Stappen, L. De Schepper, Thin Solid Films, 197, 37-46, 1991.

[QUA91C] C. Quaeyhaegens, L.M. Stals, L. De Schepper, M. Van Stappen, B. Malliet, Surface and Coatings Technology, 45, 193-200, 1991.

[QUA91D] C. Quaeyhaegens, L.M. Stals, M. Van Stappen, Materials Science and Engineering, A139, 242-248, 1991.

[QUA91E] C. Quaeyhaegens, J.D'Haen, M. Van Stappen, L. De Schepper, L.M. Stals, "Correlation between the interface structure and the adhesion of TiN and Ti/Tin coated martensitic hot work steel AISI H13" in "Proceedings 8th International Conference on Ion and Plasma Assisted Techniques", p.296-302, Brussels (B), 1991, CEP Consultants Ltd 1988, Edinburgh (UK), 1991.

[RIC87A] D.S. Rickerby, R.B. Newbery, "Structure, Properties and Applications of Titanium Nitride Coatings Produced by Sputter Ion Plating" in "Proceedings 6th International Conference on Ion and Plasma Assisted techniques", p.224-229, Brighton (UK), 1987, CEP Consultants Ltd. 1987, Edinburgh (UK), 1987.

[RIC87B] D.S. Rickerby, B.A. Bellamy, J.M. Jones, Surface Engineering, 3/2, 138-146, 1987.

[RIC88A] D.S. Rickerby, A.M. Jones, B.A. Bellamy, Surface and Coatings Technology, 36, 661-674, 1988.

[RIC88B] D.S. Rickerby, A.M. Jones, A.J. Perry, Surface and Coatings Technology, 36, 631-646, 1988.

[RIC89] D.S. Rickerby, A.M. Jones, B.A. Bellamy, Surface and Coatings Technology, 37, 111-137, 1989.

[RUD88] H. Rudigier, E. Bergmann, J. Vogel, Surface and Coatings Technology, 36, 675-682, 1988.

[SCH49] L.G. Schulz, J. Appl. Phys. , 20, 1030-1033, 1949.

[SCH84] S. Schiller, U. Heisig, G. Beister, K. Steinfelder, J. Strümpfel, Chr. Korndörfer, W. Sieber, Thin Solid Films, 118, 255-70, 1984.

[SCH89] L. De Schepper, M. D'Olieslaeger, G. Knuyt, L.M. Stals, M. Van Stappen, B. Malliet, J.P. Celis, J.R. Roos, Thin Solid Films, 173, 199-208, 1989.

[SCO83] V.D. Scott, G. Love, "Quantitative Electron Probe Microanalysis", p. 43, Halsted Press - John Wiley & Sons, New York (US), 1983.

[SEE19] H. Seemann, Annalen der Physik 59, 455-464, 1919.

[SEG85] A. Segmüller, M. Murakami, "Characterization of thin films by X-ray diffraction", in "Thin films from free atoms and particles", p. 325-351, ed. K.J. Klabunde, Academic Press, London (UK), 1985.

[SIN88] I.L. Singer, R.G. Vardiman, R.N. Bolster, Journal of Materials Research, 3, 1134-1143, 1988.

[STA89] M. Van Stappen, B. Malliet, L. De Schepper, L.M. Stals, J.P. Celis, J.R. Roos, Surface Engineering 5, 305-310, 1989.

[STA90] M. Van Stappen, Wetenschappelijk en Technologisch Centrum van de Metaalverwerkende Nijverheid, Afdeling Oppervlakteveredeling, Science Park, Universitaire Campus, Diepenbeek (B).

[STO91] D.S. Stone, K.B. Yoder, W.D. Sproul, J. Vac. Sci. Technol. A, 9(4), 2543-2547, 1991.

[SUN83] J.E. Sundgren, B.O. Johansson, S.-E. Karlsson, H.T.G. Hentzell, Thin Solid Films, 105, 367-384, 1983.

[SUN85] J.E. Sundgren, Thin Solid Films, 128, 21-44, 1985.

[SUN86A] J.E. Sundgren, A. Rockett, J.E. Greene, U. Helmersson, J. Vac. Sci. Technol. A, 4(6), 2770-2783, 1986.

[SUN86B] J.-E. Sundgren, B.O. Johnson, A. Rockett, S.A. Barnett, J.E. Greene, in "Physics and Chemistry of Protective Coatings", p. 95-115, ed. J.W. Sproul, J.E. Greene,J.A. Thornton, American Institute of Physics Conference Proceedings, 149, 1986.

[THO82] J.A. Thornton, "Plasmas in Deposition Processes", in "Deposition Technologies for Films and Coatings", p. 19-62, ed. R.F. Bunshah, Noyes Publications, Park Ridge (US), 1982.

[TON88] M.F. Tonney, T.C. Huang, S. Brennan, Z. Rek, Journal of Materials Research, 3(2), 351-356, 1988.

[VAL85] J. Valli, U. Mäkelä, A. Matthews, V. Murawa, J. Vac. Sci. Technol. A, 3(6), 2411-2414, 1985.

[VAL87] V. Valvoda, R. Cerny, R. Kuzel jr., L. Dobiasova, Cryst. Res. Technol., 22, 1301-1311, 1987.

[VAL88A] V. Valvoda, R. Kuzel jr., R. Cerny, L. Dobiasova, Materials Science and Engineering A, 104, 223-234, 1988.

[VAL88B] V. Valvoda, R. Cerny, R. Kuzel jr., J. Musil, V. Poulek, Thin Solid Films, 158, 225-232, 1988.

[VAL90] V. Valvoda, R. Kuzel jr., L. Dobiasova, R. Cerny, V. Poulek, J. Musil, Surface and Coatings Technology, 41, 377-388, 1990.

[VEN84] J.A. Venables, G.D.T. Spiller, M. Hanbucken, Rep. Prog. Phys., 47, 399-459, 1984.

[WAG89] G. Wagner, T. Louis, R. Leutenecker, U. Gonser, Hyperfine Interactions, 46, 501-508, 1989.

[WEG89] C.W. Wegst, "Stahl Schlussel", Verlag Stahlschlüssel Wegst GmbH, Marbach (D), 1989.

[WEH83] G.K. Wehner, G.S. Anderson, "The Nature of Physical Sputtering" in "Handbook of Thin Film Technology", p. 3.1-3.38, ed. L.I. Maissel, R. Glang, McGraw - Hill Book Company, New York (US), 1983.

[WIL63] A.J.C. Wilson, "Mathematical Theory of X-ray Powder Diffractometry", p.1-7, Centrex Publishing Company, Eindhoven (NL), 1963.

[WRI87] H.A. Wriedt, N.A. Gocken, R.H. Hafziger, Bulletin of Alloy Phase diagrams, 8, 355-377, 1987.

[WTC87] Wetenschappelijk en Technisch centrum van de metaalverwerkende Nijverheid, Afdeling Oppervlakteveredeling, Eerste Biënnale verslag, Diepenbeek (B), 1987.