

Spanning in opgedampte nikkellagen

Marco van Leeuwen

Afstudeerverslag
15 september 1998

Begeleiders: J.-D. Kamminga
R. Delhez
Th. H. de Keijser
Hoogleraar: E.J. Mittemeijer

Faculteit Technische Natuurwetenschappen
Vakgroep Fysische en Chemische materiaalkunde
Sectie Fysische chemie van de vaste stof

Technische Universiteit Delft



Voorwoord

Alle in dit verslag beschreven experimenten en berekeningen zijn uitgevoerd in het kader van het afstudeeronderzoek van materiaalkundestudenten, bij de vakgroep Fysische en Chemische Materiaalkunde. Het afstudeerwerk omvatte onder andere het schrijven van een (concept-)artikel, waarin een deel van de berekeningen en experimenten die zijn gedaan is opgenomen. Het concept-artikel is opgenomen in het verslag als bijlage A. In het artikel wordt met name ingegaan op de berekeningen die nodig zijn om de meting te interpreteren. De berekeningen worden verder niet in het verslag behandeld, alleen de resultaten ervan worden gebruikt om de röntgendiffractiespanningsmetingen te interpreteren. De experimentele resultaten die in het artikel worden genoemd, worden ook in het verslag behandeld.

Alle röntgendiffractiemetingen zijn in het Laboratorium voor Materiaalkunde uitgevoerd. Voor het opdampen van de nikkellagen is gebruik gemaakt van een opstelling bij Amolf. Bij deze wil ik Amolf bedanken voor het beschikbaar stellen van de faciliteiten en de hulp bij het uitvoeren van de experimenten.

Alle TEM-resultaten die in dit verslag zijn opgenomen zijn afkomstig van het Nationaal Instituut voor Hoge Resolutie Elektronen Microscopie. Hierbij wil ik graag Tom de Kruijf bedanken voor het maken van de preparaten en Dick de Haan en Frans Tichelaar voor het microscopieerwerk.

Tot slot wil ik graag van alle mensen die me tijdens het afstuderen hebben bijgestaan, zowel binnen de vakgroep als daarbuiten, met name Jan-Dirk bedanken voor de tijd en moeite die hij in mijn begeleiding heeft gestoken en zijn nooit aflatende bereidheid tot discussie of overleg.



Summary

In this work, X-ray diffraction strain measurements have been carried out on evaporated nickel layers. The nickel layers were deposited on single crystalline silicon substrates by electron beam evaporation at different temperatures (70 °C, 120 °C, 250 °C and 500 °C). The layer thickness is 500 nm.

For the interpretation of the X-ray diffraction strain measurements in terms of macroscopic average stress, several models have been used. For each sample, the experimental data were used to decide which model should be used. Apart from the well known Voigt and Reuss models, in which it is assumed that the strain (Voigt) or the stress (Reuss) is equal in all crystallites, the Vook and Witt-model has been used. The assumption of the Vook and Witt model is that the strain parallel to the sample surface is equal (and rotationally symmetric) in all crystallites and that the stress perpendicular to the surface is zero in each crystallite. The Hill-model, the average of the Voigt and Reuss models, has also been used. The calculations for these models are given in Bijlage A. The X-ray diffraction measurements has also been used to determine the crystalligraphic texture in the layers and to get an impression of the microstructure. The microstructure has been examined using TEM and SEM.

It was found that the crystallite size increases with increasing substrate temperature during deposition. The decrease of X-ray diffraction peak width with increasing substrate temperature indicates that the crystal defect density also decreases with increasing temperature. Furthermore, the $\langle 111 \rangle$ -fibre texture enhances with increasing substrate temperature and a $\langle 100 \rangle$ -fibre texture develops starting between 70 °C and 120 °C. Evaporation of nickel onto a substrate at 500 °C resulted in a layer of Ni-Si compounds.

The X-ray strain measurements were fitted using the Reuss, Hill and Vook and Witt models. The measurements of the layers deposited at 70 °C were in accordance with the Vook and Witt model. These measurements have also been corrected using a stress-free reference sample. With this correction, agreement between the measurements on the ω -diffractometer and on the ψ -diffractometer was realised. The agreement between model and measurements was not affected by the correction.

The X-ray strain measurements of the layers deposited at 120 °C and 250 °C have been carried out on the ω -diffractometer. The measurements of the layer deposited at 250 °C were in accordance with the Hill-model. The measurements of the layer deposited at 120 °C could be fitted with all three models. The total stress in the layer deposited at 120 °C is the lowest. The growth stress, which has been calculated by subtracting the thermal stress from the total stress, decreases with increasing temperature.

Furthermore, a strain device, which can be used to increase the stress in the layer after deposition has been developed. The device has been shown to work on other layers. It does however not work on the nickel layer samples, since the adhesion of the layer to the substrate is not sufficient.

One of the layers deposited at 70 °C has been annealed at 120 °C during 4 hours, in an argon atmosphere. After this period, X-ray measurements at room temperature were carried out. A strong $\langle 111 \rangle$ -fibre texture, combined with a $\langle 100 \rangle$ -fibre texture were found. The peak width of the diffraction peaks was very small, which indicates that the layer had recrystallised. The texture in the annealed layer was far stronger than in the layer that had been deposited at 120 °C. The diffraction peaks were also narrower. This can be due to either the stress in the layer or the duration of the annealing.

Inhoudsopgave

1. INLEIDING	2
2. SPANNING IN OPGEDAMPTE LAGEN	3
2.1 Thermische spanning	3
2.2 Groeispanning	3
2.3 Elastische anisotropie en spanning	4
3. OPZET VAN DE EXPERIMENTEN	5
3.1 Verschillende temperaturen	5
3.2 Trekproef	5
3.3 Gloeioproef	7
3.4 Elektronenmicroscopie	7
3.5 Röntgendiffractiemetingen	8
4. MEETOPSTELLING EN MEETMETHODE	14
4.1 Opdampen	14
4.2 Preparatie voor elektronenmicroscopie	15
4.3 Röntgendiffractiemetingen	15
4.4 Trekproef	17
4.5 Gloeioproef	17
5. RESULTATEN	18
5.1 Elektronenmicroscopie	18
5.2 Piekbreedte	19
5.3 De preparaten die zijn opgedampt bij 70 °C	20
5.4 Het preparaat opgedampt bij 120 °C	23
5.5 Het preparaat opgedampt bij 250 °C	24
5.6 Het preparaat opgedampt bij 500 °C	25
5.7 Spanning als functie van de temperatuur	25
5.8 Trekproef	25
5.9 Gloeioproef	26
6. DISCUSSIE	27
6.1 Spanningsvrije standaard	27
6.2 Reproduceerbaarheid opdampen	27
6.3 Geldigheid verschillende modellen	28
6.4 Correlatie piekbreedte en spanning	28
6.5 Haalbaarheid trekproef	29
6.6 Gloeioproef	29
7. CONCLUSIES	30
8. AANBEVELINGEN	31
BIJLAGE A	32

1. Inleiding

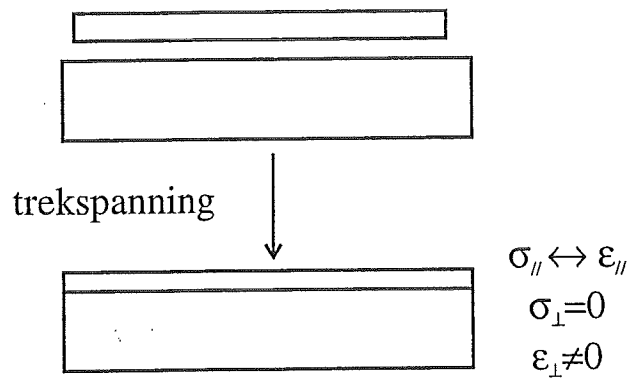
Steeds vaker worden dunne lagen gebruikt om de eigenschappen van een produkt te verbeteren. Ook de technologie voor het opbrengen van dergelijke lagen heeft zich sterk ontwikkeld. Op het moment is er een breed scala van technieken beschikbaar voor het op industriële schaal aanbrengen van dunne lagen. Met name het aantal variëteiten in sputtertechnieken, maar ook in de chemische depositietechnieken is enorm. Een goed begrip van de mechanismen die bij de verschillende processen een rol spelen kan helpen om tot de gewenste eigenschappen van de laag te komen.

In dit onderzoek is met name gekeken naar de spanning in de gedeponeerde laag. Bij alle depositietechnieken wordt in de gedeponeerde laag een (mechanische) spanning gemeten. Het is voor de meeste processen nog steeds niet duidelijk wat de oorzaken zijn van dergelijke spanningen. In dit onderzoek is gekozen voor het opdampproces omdat dat het een relatief eenvoudig en goed controleerbaar proces is, waarbij toch hoge spanningen in de laag ontstaan. Getracht is de interactie tussen de kristallen in de laag te onderzoeken en daardoor meer licht te werpen op de oorzaak van het ontstaan van dergelijke spanningen.

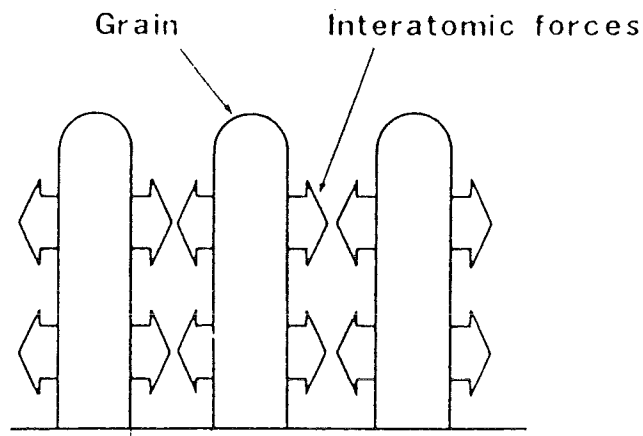
Alle experimenten zijn uitgevoerd aan 500 nm dikke nikkellagen die zijn opgedampt op een (monokristallijne) siliciumplak. De spanningsmetingen zijn uitgevoerd met behulp van röntgendiffractie.

Het doel van de experimenten was tweeledig: ten eerste is gekeken hoe de spanningsmetingen het beste geïnterpreteerd kunnen worden, in de praktijk betekent dat de metingen met verschillende modellen gefit zijn en dat gekeken is naar welk model de beste fit oplevert. Daarbij is steeds uitgegaan van een rotatiesymmetrische spannings- of rektoestand. Het tweede doel was het bepalen van het verloop van de spanning als functie van de opdamptemperatuur.

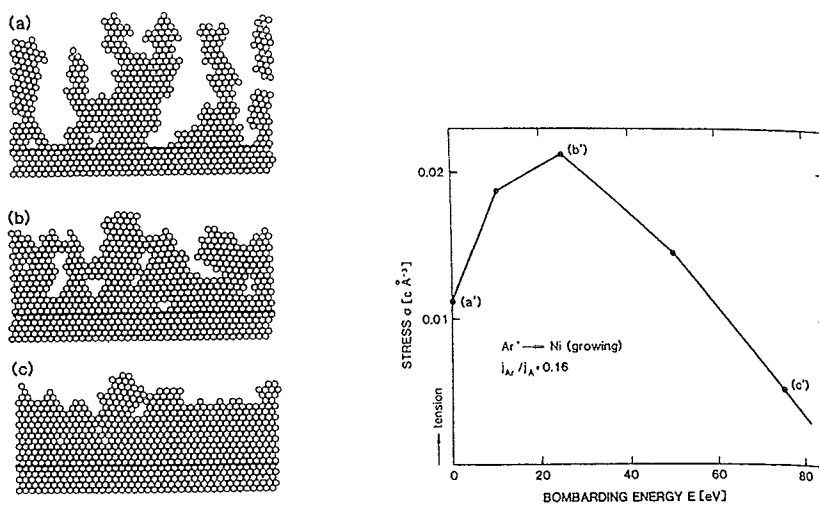
In het verslag wordt ook aandacht besteed aan verdere karakterisering van de gemaakte lagen. Daarbij komen zowel de microstructuur, onderzocht met elektronenmicroscopie en de röntgendiffractiepiekbreedte, als de kristallografische textuur in de lagen aan bod.



figuur 1: Zo wordt spanning in een gedeponeerde laag meestal voorgesteld...



figuur 3: Zeer schematische weergave van het atoom-interactie model voor trekspanning (uit [2]).



figuur 2: De structuur wordt ook gevonden in MD-simulaties. De bij de getoonde structuren berekende spanning is ook weergegeven in de grafiek (figuur uit [1]).

2. Spanning in opgedampte lagen

Spanning in dunne lagen wordt beschreven alsof de laag eerst is opgerekt (of samengedrukt) en vervolgens is opgebracht op het substraat (zie figuur 1). Spanning in een laag kan worden beschreven door de rek en/of de spanning parallel aan het oppervlak te specificeren. Loodrecht op het oppervlak zal de spanning nul zijn, maar de rek over het algemeen niet (door dwarscontractie). De rek loodrecht op het oppervlak zal wel verschillen van die in het vlak. Zoals reeds vermeld, is het over het algemeen niet bekend hoe de spanning in de laag precies veroorzaakt wordt. Een oorzaak kan echter duidelijk onderscheiden worden: de thermische spanning.

2.1 Thermische spanning

Thermische spanning ontstaat wanneer de laag en het substraat verschillende thermische uitzettingscoëfficiënten hebben. Door het verschil in thermische uitzettingscoëfficiënt zal de laag een spanning opgelegd krijgen, als de temperatuur waarbij de laag wordt opgedampt T_{opd} anders is dan de temperatuur waarbij de spanning wordt gemeten T_{met} . Om de rek $\varepsilon_{//}^{therm}$, die tijdens het afkoelen aan de laag wordt opgelegd, uit te kunnen rekenen wordt het substraat “oneindig stijf”, dus niet elastisch vervormbaar, verondersteld. In de praktijk wordt daaraan voldaan doordat het substraat veel dikker is dan de laag (hier een factor duizend). In dat geval geldt de volgende, eenvoudige, formule:

$$\varepsilon_{//}^{therm} = (\alpha_s - \alpha_l)(T_{met} - T_{opd}) \quad (1)$$

Hierbij is aangenomen dat de thermische uitzettingscoëfficiënt van de laag α_l en het substraat α_s niet van de temperatuur afhangen. De spanning die hierdoor ontstaat heet de thermische spanning en wordt normaal gesproken met de macroscopische elastische constanten E en ν berekend:

$$\sigma_{//}^{therm} = \frac{E}{1-\nu} \varepsilon_{//}^{therm} = \frac{E}{1-\nu} (\alpha_s - \alpha_l)(T_{met} - T_{opd}) \quad (2)$$

Wordt echter de gemeten rek eerst met een röntgenelastisch model (zie 2.3) omgerekend naar spanning en vervolgens vergeleken met de uit de thermische rek berekende spanning, dan is het beter gebruik te maken van de in bijlage A gedefinieerde elastische constante A die uit het röntgenelastisch model volgt. Door de constante A te gebruiken wordt de omrekening van gemeten rek naar spanning op dezelfde manier uitgevoerd als de omrekening van de berekende thermische rek naar spanning. De formule wordt dan:

$$\sigma_{//}^{therm} = \frac{1}{A} \varepsilon_{//}^{therm} = \frac{1}{A} (\alpha_s - \alpha_l)(T_{met} - T_{opd}) \quad (3)$$

Merk op dat formules 2 en 3 alleen opgaan als er tijdens het afkoelen na het opdampen geen vloeit plaatsvindt in de laag.

2.2 Groeispanning

Het verschil tussen de thermische spanning en de gemeten spanning is de groeispanning. Groeispanning kan zowel een trek- als een drukspanning zijn. In het geval van opgedampte lagen, gaat het meestal om een trekspanning. De meest geaccepteerde verklaring voor trekspanning in opgedampte lagen heeft te maken met de interatomaire aantrekkingskracht. Uit simulaties, maar ook uit experimenten blijkt dat een opgedampte laag meestal uit kolomachtige korrels bestaat¹, waar nog enige ruimte tussen zit (zie figuren 2 en 3). Uit

berekeningen volgt dat de interatomaire aantrekkingskrachten die over die tussenruimten werken voldoende groot kunnen zijn om macroscopische trekspanningen tot gevolg te hebben^{2,3,4}.

2.3 Elastische anisotropie en spanning

Vrijwel alle metalen zijn elastisch anisotroop. Dat wil zeggen dat de elastische eigenschappen van het eenkristal richtingsafhankelijk zijn. Zo is bijvoorbeeld de stijfheid langs de $\langle 111 \rangle$ -richtingen in het kristal anders dan die langs de $\langle 100 \rangle$ -richtingen. De verschillend georiënteerde kristallen in de opgedampte laag zullen dus allemaal anders reageren op de thermische en groeispanning die in de laag ontstaan. De voorstelling in figuur 1 is dus een sterke vereenvoudiging van de werkelijkheid: op kleine schaal verschilt de spanning en/of de rek in de laag van plaats tot plaats. In bijlage A is een artikel opgenomen waarin deze problematiek wordt behandeld. Uit de daar gepresenteerde berekeningen blijkt dat het te verwachten gedrag van de laag, zowel op macroscopische schaal (figuur 1) als op microscopische schaal (van kristal tot kristal), afhangt van de elastische interactie tussen de korrels. Het blijkt dat er verschil is tussen de situatie waarbij de rek van kristal tot kristal wordt doorgegeven (en dus gelijk is in alle kristallen) en de situatie waarbij de spanning van kristal tot kristal wordt doorgegeven (en dus gelijk is). Er zijn natuurlijk ook tussenvormen denkbaar.

Elastische anisotropie maakt het berekenen van de macroscopische rek of spanning uit röntgendiffractiespanningsmetingen moeilijk. Ook bij andere spanningsmetingen, zoals buigingsmetingen, heeft elastische anisotropie invloed, omdat ook de macroscopische elastische eigenschappen van de laag afhangen van de elastische interactie. Aan de andere kant, kunnen röntgendiffractiespanningsmetingen aan anisotrope materialen juist inzicht geven over de elastische interactie in het preparaat. Het is bijvoorbeeld voorstelbaar dat voor thermische spanning en groeispanning de elastische interactie verschillend is: voor thermische spanning is het logisch te veronderstellen dat de rek in alle kristallen gelijk is aan de thermische rek (formule 1), en rek-overdracht dus de overhand heeft, terwijl dat voor groeispanning niet zo duidelijk is, omdat groeispanning op een andere manier ontstaat.

Tabel 1: De temperaturen, waarboven verschillende vormen van relaxatie verwacht worden, met de waarden voor nikkel

T/T_m	T voor nikkel	Boven deze temperatuur...
0,15	-14 °C	vindt enige relaxatie plaats
0,3	245 °C	vindt vloeï plaats
0,5	591 °C	vindt rekristallisatie plaats

3. Opzet van de experimenten

In dit hoofdstuk wordt de opzet van het onderzoek uitgelegd aan de hand van de experimenten die gedaan zijn en hun onderlinge samenhang. Ten eerste komen de experimenten die bedoeld zijn om de spanning in de laag en de microstructuur van de laag te beïnvloeden aan bod. Deze experimenten moeten meer inzicht geven in het ontstaan van groeispanning. Daarna wordt ingegaan op de meettechnieken en de manier waarop de resultaten geïnterpreteerd moeten worden.

3.1 *Verschillende temperaturen*

Een manier om de spanning in de laag te beïnvloeden is opdammen bij een andere substraattemperatuur. In het boek van Machlin¹ worden de effecten die verwacht kunnen worden uitgebreid besproken en met experimentele bewijzen ondersteund. De belangrijkste twee processen, waardoor de spanning in de laag zal veranderen, worden hier kort behandeld.

Ten eerste zal de thermische spanning in de laag toenemen naarmate bij hogere temperatuur wordt opgedampt, omdat het verschil in thermische rek van de laag en het substraat bij het afkoelen na het opdammen steeds groter zal zijn (formule (1)).

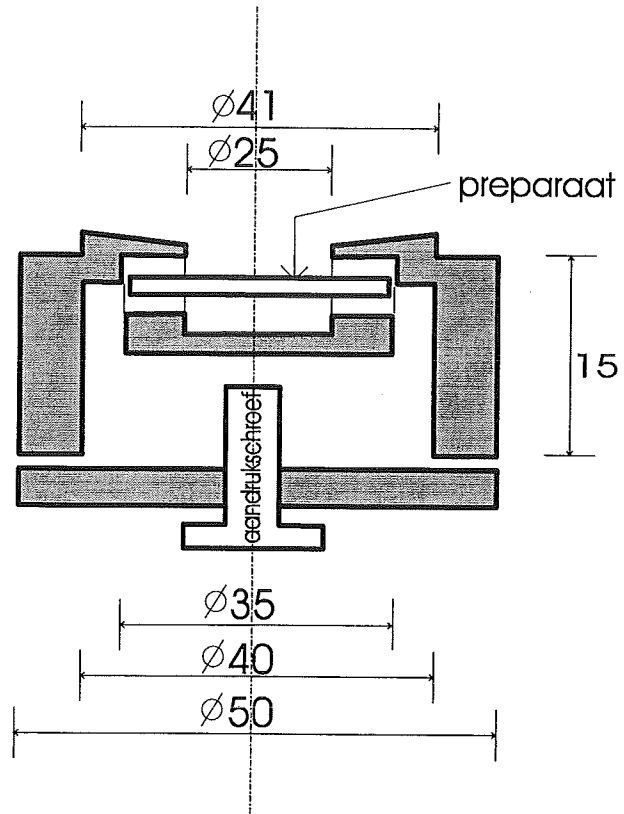
De groeispanning zal bij toenemende temperatuur echter afnemen. Het is gebleken dat er voor opdammen verschillende temperatuurgebieden zijn, waarin bepaalde processen een overheersende rol spelen. De daarvoor geldende vuistregels komen hier kort aan bod. Voor een uitgebreider overzicht wordt de lezer verwezen naar mijn literatuurscriptie⁵ en het boek van Machlin¹.

Experimenteel wordt gevonden dat de structuur van een laag die bij een temperatuur lager dan ca. 0,15 keer de smelttemperatuur van het betreffende materiaal is opgedampt een erg fijnkorrelige, meestal kolom-achtige structuur is. Bovendien is er in dergelijke lagen een trekspanning aanwezig. Deze resultaten kunnen met M.D.-simulaties³ ook aannemelijk gemaakt worden. Kort gezegd geeft opdammen bij lage temperatuur een laag met een structuur die energetisch niet gunstig is (kleine korrels en veel spanning), een niet-evenwichtsstructuur. Als er wordt opgedampt bij een temperatuur boven 0,15 keer de smelttemperatuur zal er enige relaxatie plaatsvinden. De microstructuur verandert langzaam, de spanning in de laag neemt in ieder geval af. Boven 0,3 keer de smelttemperatuur worden dislocaties mobiel en kan vloeï optreden, de spanning zal dan behoorlijk afnemen. Boven 0,5 keer de smelttemperatuur tenslotte verandert ook de microstructuur sterk; er kan rekristallisatie plaatsvinden door bulkdifusie. In tabel 1 staat dit nog een keer weergegeven, tezamen met de overgangstemperaturen voor nikkel (de smelttemperatuur van nikkel is 1728 K). Deze waarden zijn slechts vuistregels, afwijkingen zijn dus niet uit te sluiten.

Opdammen bij verhoogde temperatuur heeft dus niet alleen gevolgen voor de spanning in de laag, maar ook voor de microstructuur. Het scheiden van de effecten van microstructuur en die van spanning op de metingen is niet altijd eenvoudig.

3.2 *Trekproef*

Om in een preparaat wél de spanning, maar niet de microstructuur te beïnvloeden, is een trekproefhouder ontworpen en gemaakt. Deze houder is afgebeeld in figuur 4. Proeven met deze houder kunnen in principe gebruikt worden om de manier waarop microstructuur en spanning de meetresultaten beïnvloeden te scheiden.



figuur 4: De trekproefhouder, die gebruikt kan worden om rek op te leggen aan een preparaat.

Een tweede kenmerk van de trekproef is dat bij het gebruik van deze houder een tweessige rek wordt opgelegd. De trekproef kan dus ook gebruikt worden om onderscheid te maken tussen de situatie waarbij spanning wordt opgelegd en de situatie waarbij rek wordt opgelegd aan een laag (op een substraat) (zie 2.3).

De werking van de trekproefhouder berust op het verschil in thermische uitzettingscoëfficiënt van de houder en het preparaat. Om rek op te leggen worden de houder en het preparaat enige tientallen graden Celsius afgekoeld. Vervolgens wordt de aanklemschroef vastgedraaid en het geheel warmt langzaam op tot kamertemperatuur. Tijdens het opwarmen krijgt het preparaat dus de thermische uitzetting van de houder opgelegd. De houder is van staal gemaakt en heeft dus een grotere thermische uitzettingscoëfficiënt⁶ ($\alpha \approx 12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) dan het preparaat (de thermische uitzettingscoëfficiënt van een preparaat is gelijk aan die van een siliciumsubstraat (zie 2.1), dus^{6,7} $\alpha = 4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), zodat tweessige, positieve rek wordt opgelegd.

Hierbij moet wel opgemerkt worden dat de nikkellaag een grotere uitzettingscoëfficiënt heeft dan het substraat, waardoor tijdens het afkoelen vòòr het inklemmen ook een extra trekbelasting wordt aangebracht op de laag. Omdat de uitzettingscoëfficiënt van nikkel ($\alpha = 13,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, ref. [6]) ongeveer gelijk is aan die van staal, is de trekbelasting van de laag bij het afkoelen vergelijkbaar met de belasting na het opwarmen tot kamertemperatuur.

Om rek op te leggen aan het preparaat is een goede inklemming van het preparaat essentieel. Een van de manieren om dat te bereiken is door de aandrukschroef van een materiaal met een hogere thermische uitzettingscoëfficiënt te maken dan de houder zelf. Een nadeel daarvan is dat de aandrukkracht toeneemt tijdens het opwarmen tot kamertemperatuur. Daardoor is in principe onbekend vanaf welk moment de inklemming goed genoeg is om slip te voorkomen.

Een complicatie bij de trekproef is dat het substraatmateriaal, een eenkristal silicium, erg bros is. Het is dus niet ondenkbaar dat het substraat breekt bij het opleggen van extra rek. Om dit te voorkomen moet vooral gezorgd worden dat het preparaat tussen gladde, vlakke oppervlakken wordt geklemd. Daarbij is ook belangrijk dat de trekbelasting zo goed mogelijk in het vlak van het substraat wordt opgelegd; bij belasting in een andere richting breekt het substraat erg snel. Verder kan het nuttig zijn alle buitenvlakken van het substraat zo glad mogelijk af te werken, om scheurinitiatie op onregelmatigheden in het oppervlak te voorkomen.

Nauwkeurigheid trekproef

De grootte van de met de trekproefhouder opgelegde rek is om verschillende redenen moeilijk nauwkeurig te bepalen. Zelfs als er van uitgegaan kan worden dat er geen slip optreedt en de thermische uitzetting van de houder volledig wordt opgelegd aan het preparaat komen nog twee moeilijkheden kijken. Ten eerste is het niet eenvoudig het temperatuurverschil tussen het moment waarop de aanklemschroef wordt aangedraaid en de temperatuur waarbij de spanningsmeting wordt uitgevoerd nauwkeurig in de hand te houden. Een onzekerheid van enkele graden Celsius in het temperatuurverschil van enige tientallen graden Celsius geeft al een onnauwkeurigheid van enkele procenten. Dit probleem is in principe oplosbaar door gebruik te maken van een thermostatisch bad en een goede acclimatisering in de diffractometer. Een moeilijker te verhelpen probleem is het feit dat de thermische uitzettingscoëfficiënt van zowel de houder als het substraat niet erg nauwkeurig bekend zijn. De houder is van staal gemaakt, de thermische uitzettingscoëfficiënt hangt dan bijvoorbeeld nog af van de precieze samenstelling. Ook van het preparaat, dat de thermische uitzettingscoëfficiënt van silicium heeft, is de

thermische uitzettingscoëfficiënt niet nauwkeurig bekend, aangezien er (minstens) twee verschillende literatuurwaarden zijn, te weten⁶ $4,68 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ en⁷ $3,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

3.3 Gloeiproef

Om meer inzicht te krijgen in het effect van het verhogen van de substraattemperatuur is een van de lagen die bij lage temperatuur is opgedampt later in een oven “gegloeid”. Het gaat er bij deze proef om te zien of bij verwarmen na het opdampen dezelfde verschijnselen optreden als bij het opdampen bij verhoogde substraattemperatuur. Het vergelijken van metingen aan het gegloeide preparaat en metingen aan een laag die bij hogere temperatuur is opgedampt kan misschien zelfs bijdragen tot het onderscheiden van de invloed van de microstructuur op de meting en de invloed van spanning op de meting.

De verwachting is wel dat er een verschil is tussen opdampen bij verhoogde temperatuur en het na opdampen gloeien bij dezelfde temperatuur. Tijdens het opdampen kan oppervlaktemobiliteit van atomen namelijk een belangrijke rol spelen, terwijl bij het gloeien voornamelijk bulk- en eventueel korrelgrensdiffusie een rol spelen. De snelheid waarmee dergelijke processen verlopen is sterk temperatuurafhankelijk waardoor bij gloeien en opdampen bij dezelfde temperatuur verschillende relaxatieprocessen de overhand zullen hebben.

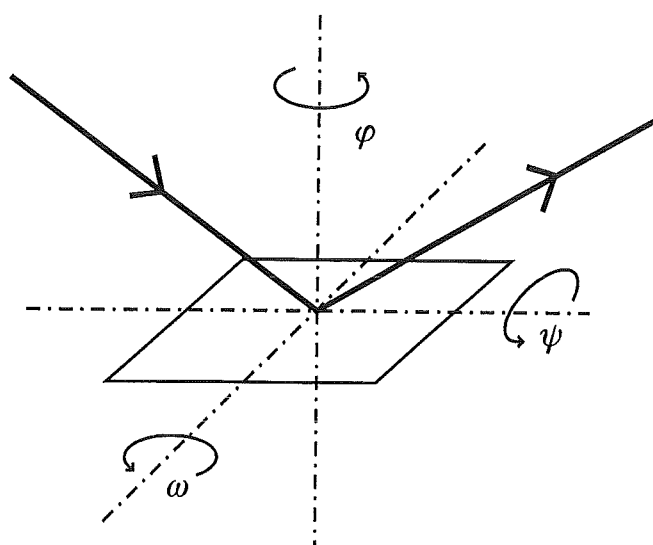
Daarnaast is bij gloeien na het opdampen de “thermische historie” van het preparaat anders dan wanneer direct bij hogere temperatuur opgedampt wordt. Voordat het preparaat wordt opgewarmd om het te gloeien, is het namelijk al afgekoeld geweest tot kamertemperatuur. Juist bij dergelijke opwarm- en afkoelstappen kan bijvoorbeeld vloeitplaatsvinden, doordat in een keer extra rek wordt opgelegd. Hoe belangrijk die “thermische historie” van het preparaat is, is moeilijk vantevoren in te schatten. In het geval van nikkel op een siliciumsubstraat is duidelijk dat bij het opwarmen negatieve rek wordt opgelegd en bij het afkoelen positieve rek. De negatieve rek die bij het opwarmen voor het gloeien wordt opgelegd, zal dus de aanwezige trekspanning deels teniet doen. De positieve rek die wordt opgelegd bij het afkoelen na het gloeien is gelijk aan de rek die wordt opgelegd bij het afkoelen na het opdampen (bij hogere temperatuur). Daarbij kan nog opgemerkt worden dat de afkoelsnelheid na opdampen in de praktijk veel lager is dan na het gloeien, waardoor eventueel nog relaxatie kan optreden bij het afkoelen na het opdampen.

Al met al is het niet eenvoudig te zeggen of de situatie na opdampen, afkoelen en weer gloeien in de oven vergelijkbaar is met de situatie direct na opdampen.

3.4 Elektronenmicroscopie

Om een indruk te krijgen van de microstructuur van de gedeponeerde lagen is microscopie de meest voor de hand liggende techniek. Met name de kristal grootte en een indruk van de verdeling kunnen direct uit microscoopfoto's bepaald worden. Er is zowel met SEM (Scanning Electron Microscopy) als met TEM (Transmission Electron Microscopy) gewerkt. Van deze twee technieken is SEM het eenvoudigst: een opgedampte laag kan zonder uitgebreide preparatie in de SEM bekeken worden. Een nadeel van SEM is dat geen informatie beschikbaar is over de kristallografische oriëntatie van de zichtbare korrels, waardoor de kristal grootte niet zomaar uit SEM-beelden bepaald kan worden.

Met behulp van de TEM is de kristal grootte beter te bepalen, omdat de TEM wel informatie geeft over de kristallografische oriëntatie. Bovendien is met de TEM een veel hogere resolutie haalbaar en zijn details (zoals korrelgrenzen) beter te zien. Nadeel van TEM is dat uitgebreide preparatie nodig is, waarna het preparaat niet meer voor



figuur 5: De hoeken ψ , ω en φ in de röntgendiffractie-geometrie.

röntgenmetingen bruikbaar is. De effecten van de preparatie voor TEM op het preparaat, zijn meestal niet erg duidelijk. Het is met name niet uitgesloten dat het preparaat bij de preparatie warm wordt. De mate van opwarming en het effect van de opwarming op de microstructuur zijn beide niet goed bekend.

3.5 Röntgendiffractiemetingen

Om de spanning in de opgedampte lagen te meten zijn röntgendiffractiemetingen uitgevoerd, volgens de zogenaamde $\sin^2 \psi$ -methode. De röntgendiffractiemetingen leveren ook aanvullende informatie over de microstructuur van de laag en over kristallografische textuur. In de volgende paragrafen worden de belangrijkste overwegingen die nodig zijn bij de interpretatie van de resultaten gegeven. Tevens wordt ingegaan op de te verwachten experimentele moeilijkheden, vooral wat betreft de nauwkeurigheid van de spanningsmeting.

3.5.1 Spanningsmeting

Bij spanningsmetingen met röntgendiffractie wordt getracht de rek in bepaalde roostervlakken als functie van de kantelhoek (ψ of ω , zie figuur 5 en bijlage A) te meten. De rek wordt op de volgende manier uit de gemeten roosterspatie d^{meas} bepaald:

$$\varepsilon(\psi, hkl) = \frac{d^{meas} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} - a_0}{a_0} \quad (4)$$

In deze formule is a_0 de (rekvrije) roosterconstante, die voor alle reflecties hetzelfde is. Merk op dat in de formule de rotatiehoek φ uit figuur 5 niet voorkomt. Er wordt hier dus vanuit gegaan dat de spannings- of rektoestand in het preparaat rotatiesymmetrisch is. Voor een van de lagen die bij 70 °C is opgedampt, is dat experimenteel nagegaan, door metingen bij verschillende rotatiehoeken φ en bij positieve en negatieve kantelhoeken ω uit te voeren. Uit deze metingen blijken geen significante afwijking van rotatiesymmetrie. Er is geen reden te veronderstellen dat dat voor andere preparaten anders is en we kunnen dus aannemen dat volstaan kan worden met het beschouwen van rotatiesymmetrische spannings- of rektoestanden.

Het berekenen van de macroscopische spanning en/of rek in een preparaat op grond van de met röntgendiffractie gemeten rekken is niet eenvoudig. In bijlage A wordt een recept gegeven voor het berekenen van de rek in een hkl -vlakkenschaar als functie van de kantelhoek ψ , onder de aanname dat bepaalde componenten van de spannings- en rektensor voor alle kristallen in het preparaat gelijk zijn. In de bijlage worden de aannamen van Reuss, dat de spanning in alle kristallen hetzelfde is, en Voigt, dat de rek in alle kristallen hetzelfde is, uitgewerkt. Ook het model van Hill, dat een soort gemiddelde van Voigt en Reuss is, wordt gegeven. Naast deze bekende modellen, is ook het minder bekende model van Vook en Witt uitgewerkt. De aanname bij dit model is dat de rek parallel aan het substraatoppervlak in alle kristallen gelijk (en rotatiesymmetrisch) is en dat alle spanningscomponenten loodrecht op het oppervlak nul zijn. Voor details van de berekening wordt de lezer verwezen naar bijlage A.

Nauwkeurigheid bij spanningsmetingen

Uit de formule 4 blijkt dat, om de rek voldoende nauwkeurig te kunnen bepalen, de roosterspatie zeer nauwkeurig gemeten moet worden. Gemeten rekken zijn namelijk, normaal gesproken, in de orde van 10^{-3} (1 ‰), de roosterspatie moet, voor een betrouwbare meting van de rek, dus liefst op 10^{-4} à 10^{-5} (0,1 à 0,01 ‰) nauwkeurig gemeten worden.

De belangrijkste oorzaak voor statistische afwijkingen bij röntgendiffractiemetingen is de zgn. telstatistiek. De telstatistiek is zichtbaar als ruis in het diffractogram. Deze ruis geeft statistische spreiding in de berekende piekpositie. Om de statistische spreiding in de piekpositie te verkleinen, moet een langere teltijd gebruikt worden. Bij een goede keuze van de teltijd zijn de statistische spreiding in de gevonden piekpositie klein (bijvoorbeeld $<0,005 \text{ } ^\circ 2\theta$).

Systematische afwijkingen, geven geen spreiding in het gevonden resultaat, maar een afwijking die reproduceerbaar is. Daarom is het moeilijker om systematische afwijkingen op grond van meetresultaten te vinden.

De mogelijke oorzaken van systematische afwijkingen in de bepaling van de roosterspatie zijn in twee groepen te onderscheiden. Ten eerste zijn er de zogenaamde instrumentele fouten. Hieronder vallen alle fouten in de diffractiehoek-meting. Deze fouten worden veroorzaakt door systematische afwijkingen in de goniometer (axiale afwijkingen), en doordat het preparaat soms niet precies op de juiste plek in de diffractometer zit (specimen displacement). Deze fouten zijn een functie van zowel de diffractiehoek als van de kantelhoek.

De tweede categorie oorzaken van mogelijke fouten heeft te maken met het bepalen van de piekpositie uit de meting. Aan een gemeten diffractiepiek moet zo goed mogelijk een positie worden toegekend, waaruit de gemiddelde roosterspatie met de wet van Bragg berekend kan worden. In het algemeen wordt aangenomen dat de centroïde (het zwaartepunt) van de gemeten intensiteiten (van een bepaalde reflectie) het beste gebruikt kan worden om de gemiddelde roosterspatie te bepalen. Het is normaliter echter onmogelijk om de centroïde met voldoende nauwkeurigheid uit metingen te bepalen. De problemen daarbij zijn zowel systematisch van aard, met name de ondergrond die in een röntgendiffractiemeting altijd aanwezig is en defocussing, maar ook statistisch: de telstatistiek. Daarom moet in de praktijk altijd een benadering van de centroïde genomen worden. Een dergelijke benadering kan systematisch van de centroïde afwijken.

3.5.2 De $\sin^2 \psi$ -methode

In de praktijk worden spanningsmetingen vaak uitgevoerd volgens de zogenaamde $\sin^2 \psi$ -methode. Er worden dan aan één reflectie metingen verricht bij verschillende kantelhoeken. De uit de metingen berekende gemiddelde roosterspatie wordt in een grafiek uitgezet tegen $\sin^2 \psi$. De bekende modellen voor röntgendiffractiespanningsmetingen, die van Voigt, Reuss en Hill, voorspellen dat de gemiddelde roosterspatie voor één reflectie lineair verloopt met $\sin^2 \psi$ (voor kubische materialen), zodat een rechte aan de data gefit kan worden. De helling van de lijn is een maat voor de spanning en de afsnede van de y-as geeft a_0 .

Een positief kenmerk van de $\sin^2 \psi$ -methode is dat geen ingewikkelde functie, maar een rechte lijn door de meetpunten gefit moet worden. Daarnaast is de invloed van bepaalde systematische afwijkingen bij gebruik van de $\sin^2 \psi$ -methode klein.

Systematische afwijkingen bij de $\sin^2 \psi$ -methode

Over het algemeen (bij brede diffractiepieken) verandert de piekvorm nauwelijks bij kanteling. Daardoor zullen afwijkingen in de bepaling van de gemiddelde roosterspatie, voorzover ze samenhangen met de manier waarop de centroïde van de piek benaderd wordt (het fitten van de piek, fouten uit de tweede categorie), steeds ongeveer hetzelfde zijn. De helling van de $\sin^2 \psi$ -plot zal dan dus niet sterk beïnvloed zijn door dergelijke fouten.

In veel gevallen zullen ook de gevolgen van fouten uit de eerste categorie beperkt blijven, doordat instrumentele (hoek-)fouten in de gemeten piek meestal niet erg sterk van de kantelhoek afhangen. Dit effect zal echter van diffractometer tot diffractometer verschillen en moet dus eigenlijk steeds nagegaan worden.

Beide redeneringen leiden tot de conclusie dat de uit de helling van een $\sin^2 \psi$ -plot berekende spanning niet al te gevoelig is voor experimentele fouten. De uit een dergelijke meting (uit de asafsede) bepaalde waarde van de roosterparameter a_0 kan echter wel een systematische afwijking hebben.

3.5.3 $\sin^2 \psi$ -plots in dit onderzoek

Om te kunnen bepalen welk model gebruikt moet worden om de spanningsmetingen te interpreteren en daarmee eventueel meer inzicht te krijgen in de manier waarop groeispanningen ontstaan, zijn in dit onderzoek verschillende reflecties bij verschillende kantelhoeken gemeten, zodat meerdere $\sin^2 \psi$ -plots gemaakt kunnen worden. Uit de onderlinge ligging van de verschillende plots kunnen conclusies getrokken worden over de toepasbaarheid van de verschillende (röntgen-)elastische modellen uit bijlage A.

Om die vergelijking goed uit te kunnen voeren moet uit elke diffractiemeting de gemiddelde roosterspatie zo goed mogelijk bepaald worden. Het heeft immers geen zin metingen met elkaar te vergelijken die ten opzichte van elkaar systematische afwijkingen vertonen.

Voor wie geïnteresseerd is in de vraag welk model de metingen het beste beschrijft, is het in principe niet meer vanzelfsprekend om $\sin^2 \psi$ -plots te tekenen. De modellen voorspellen namelijk dat de gemeten gemiddelde roosterspatie zowel van de reflectie hkl als van de kantelhoek ψ afhangt (mits de spannings- of rektoestand rotatiesymmetrisch is). Elk model beschrijft dus een tweedimensionaal oppervlak in de (driedimensionale) $hkl\text{-}\psi\text{-}d^{\text{meas}}$ -ruimte. $\sin^2 \psi$ -plots zijn iso- hkl -lijnen in dit oppervlak. Het is ook mogelijk om andere contouren in dit oppervlak te kiezen en die samen met geschikte meetreeksen in een grafiek weer te geven. Dit kan ook uitgedrukt worden door te zeggen dat om te kunnen oordelen over de geldigheid van een röntgenelastisch model zowel de onderlinge ligging van de $\sin^2 \psi$ -plots, als de vorm van iedere $\sin^2 \psi$ -plot beschouwd moet worden.

Er is toch voor gekozen om de resultaten als $\sin^2 \psi$ -plots weer te geven omdat die representatie het meest overeenkomt met in de literatuur gebruikelijke. Daarnaast is het zo dat, indien alle $\sin^2 \psi$ -plots recht zijn, dit een aanwijzing is dat het preparaat elastisch isotroop is. In dat geval heeft dus de vorm van de $\sin^2 \psi$ -plots wel betekenis, onafhankelijk van hun onderlinge ligging.

Ook bij het vergelijken van de verschillende $\sin^2 \psi$ -plots geldt natuurlijk wel weer, dat (volgens de eerder genoemde redeneringen) de afwijkingen in de meting aan één reflectie steeds ongeveer hetzelfde zullen zijn en dus uit de meting met grotere zekerheid conclusies getrokken kunnen worden over vorm van de $\sin^2 \psi$ -plots dan over de onderlinge ligging van de $\sin^2 \psi$ -plots.

Daarnaast kan nog opgemerkt worden dat door het beschouwen van de onderlinge ligging van $\sin^2 \psi$ -plots het soms mogelijk is te zien of er sprake is van systematische afwijkingen in de bepaling van de gemiddelde roosterspatie. Het namelijk zo dat in alle beschouwde modellen de $\sin^2 \psi$ -plot van een reflectie (min of meer) tussen die van $\{111\}$ en de $\{100\}$ -reflectie in moet liggen. Dat is een direct gevolg van het feit dat de $\langle 111 \rangle$ - en $\langle 100 \rangle$ -richtingen de stijfste en de slapste richting in het kristal zijn. Indien dit niet gemeten wordt, is het dus erg waarschijnlijk dat er meetfouten zijn gemaakt.

Verder kan opgemerkt worden dat het model van Voigt een reflectie-onafhankelijk resultaat geeft en dat het genoemde vlak in de $hkl-\psi-d^{meas}$ -ruimte voor dat model dus een lijn is. Bij alle preparaten is de gemeten rek wel afhankelijk van de reflectie. Het model van Voigt geeft dus voor geen enkel preparaat een goede beschrijving.

Tot slot moet worden opgemerkt dat het fitten van de modellen van Voigt, Reuss en Hill meteen een waarde voor de spanning parallel aan het oppervlak oplevert, terwijl de fit van het model van Vook en Witt in eerste instantie de rek parallel aan het oppervlak geeft. De waarden voor spanning en rek kunnen in elkaar worden omgerekend met behulp van de macroscopische elastische constanten, die gegeven zijn in de bijlage.

3.5.4 Standaardmeting

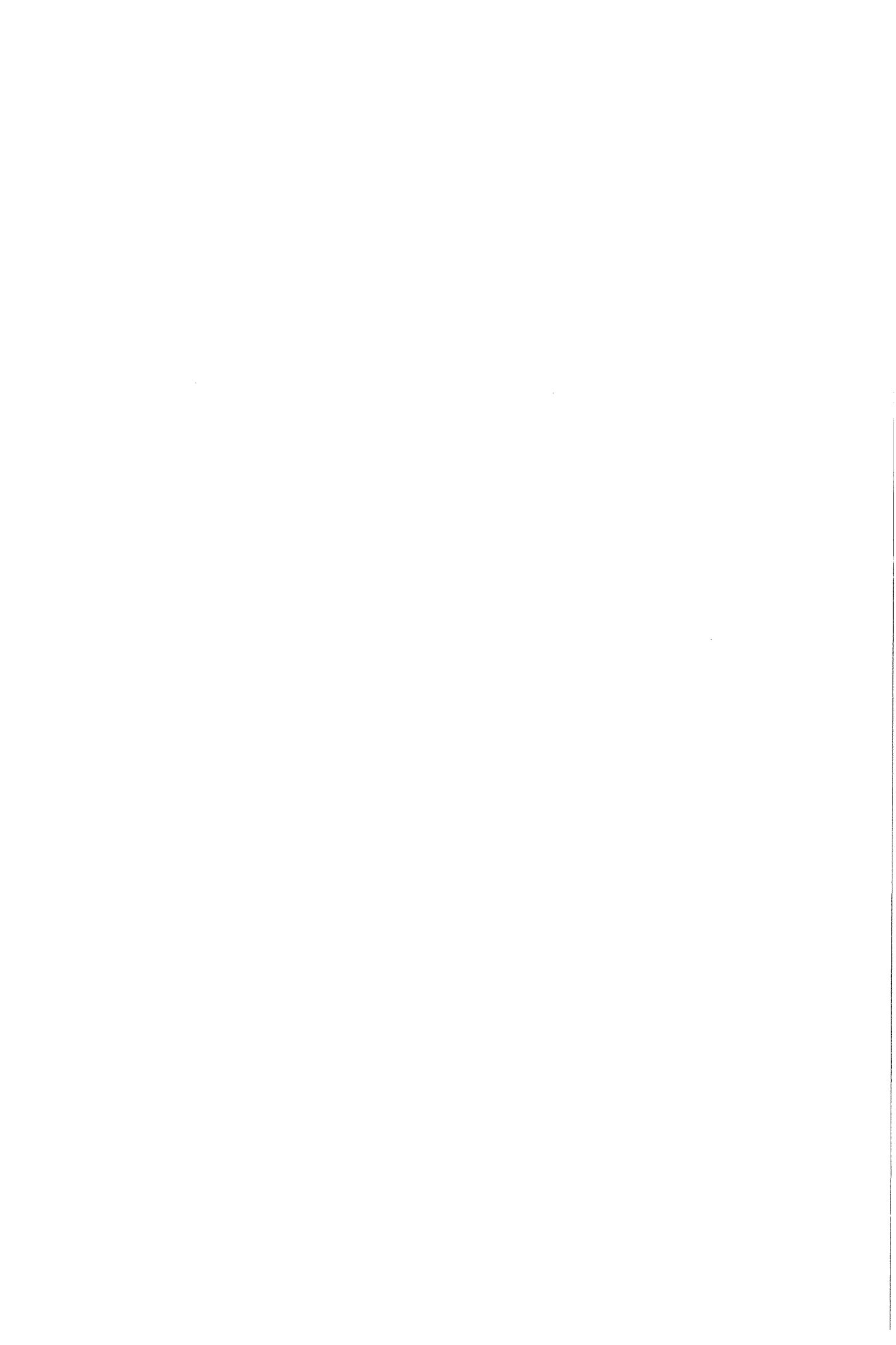
Om de betrouwbaarheid van de spanningsmetingen te vergroten kunnen metingen aan een spanningsvrije standaard worden gedaan. De spanningsmeting wordt dan gecorrigeerd voor systematische afwijkingen door het verschil tussen de meting aan de standaard en de meting aan een gespannen laag te beschouwen. Het is daarbij belangrijk dat de standaard in zoveel mogelijk opzichten, zoals microstructuur, textuur en dikte, gelijk is aan de laag met spanning. Als dan ook de meetgegevens van de standaard en de gespannen laag op dezelfde manier verwerkt worden, worden alle systematische meetfouten weggewerkt, doordat de systematische fouten in de meting aan de standaard en aan de gespannen laag gelijk zijn. Het gaat daarbij om zowel instrumentele fouten als om fouten die samenhangen met de benadering van de centroïde en om eventuele systematische fouten die een gevolg zijn van het preparaat (laagdikte, microstructuureffecten). Statistische fouten, met name veroorzaakt door telstatistiek, worden wel enigszins groter door de correctie.

3.5.5 Textuur

De intensiteiten van de voor de bij spanningsmeting gemeten diffractiepieken kunnen ook gebruikt worden om een indruk te krijgen van de kristallografische textuur in een preparaat. In opgedampte lagen is meestal wel een textuur aanwezig, doordat bepaalde oriëntaties makkelijker kunnen groeien dan andere. De textuur zal sterker zijn naarmate de laag bij hogere temperatuur is opgedampt, doordat de neiging om textuur te vormen sterker tot uitdrukking komt bij hoge atoommobiliteit¹.

Textuur heeft ook invloed op de spanningsmeting en kan dus een rol spelen bij de interpretatie van de spanningsmetingen. Het effect van textuur op de spanningsmeting is onder te verdelen in twee categorieën. Ten eerste zijn er invloeden die direct te maken hebben met de extra intensiteit (in de gemeten diffractiepiek) die afkomstig is van de kristallen met de voorkeursoriëntatie. Bij bepaalde standen van het preparaat zullen de kristallen met voorkeursoriëntatie wel bijdragen aan de gemeten intensiteit en bij andere niet. Als het preparaat zo staat dat de kristallen met voorkeursoriëntatie bijdragen tot de intensiteit, zal de rek in die kristallen zwaarder meewegen in de gemiddelde rek dan de rek in de anders georiënteerde kristallen. Het is verder niet ondenkbaar dat, bijvoorbeeld als de kristallen met de voorkeursoriëntatie door rekristallisatie zijn ontstaan, de rek- of spanningstoestand in de kristallen met voorkeursoriëntatie afwijkt van die in de rest van het preparaat. De gemeten gemiddelde rek zal dus als de kristallen met voorkeursoriëntatie in de meting bijdragen, kunnen veranderen.

Een heel ander effect van textuur op spanningsmetingen is dat de mechanische eigenschappen van een materiaal met textuur anders zijn dan van een materiaal zonder textuur. Daardoor is, bij gelijke spanning, de gemiddelde rek in een getextureerd preparaat anders dan in een ongetextureerd preparaat. De precieze invloed van dit effect is moeilijk



in te schatten, maar het is wel zeker dat dit effect alleen significant zal zijn als er veel kristallen zijn met een voorkeursoriëntatie.

Het is dus zo dat een aantal metingen sterk beïnvloed kan worden door de kristallen met voorkeursoriëntatie, ook als het er niet zo veel zijn, doordat er wel veel intensiteit van afkomstig kan zijn (in een random preparaat liggen maar erg weinig kristallen in precies een bepaalde richting), terwijl de mechanische eigenschappen alleen sterk zullen veranderen als er veel kristallen de voorkeursoriëntatie hebben.

3.5.6 Piekbreedte

Brede röntgendiffractiepieken worden veroorzaakt door instrumentele effecten en door afwijkingen van het perfecte kristalrooster. De instrumentele invloeden op piekbreedte resulteren normaal gesproken in piekbreedten in de orde van enkele tienden graden 2θ . Bij kanteling kan de piekbreedte wel aanzienlijk toenemen doordat defocussing optreedt (dit heeft te maken met de niet-ideale optiek in de röntgendiffractometer). De sterkte van dat effect is onder andere afhankelijk van de gebruikte (zie 4.3) slitbreedte.

Voor dit onderzoek is vooral de piekverbreding die veroorzaakt wordt door de microstructuur van de laag interessant. Het gaat daarbij altijd om afwijkingen van de periodiciteit van het kristalrooster, die piekverbreding veroorzaken. Met name beperkte kristal grootte en spanningsvelden van dislocaties en andere roosterfouten (tweelingen, klein hoek korrelgrenzen, etc.) geven bredere diffractiepieken. Van deze effecten wordt hier een kort overzicht samen met een schatting van de grootte van het effect gegeven. Het is eigenlijk alleen mogelijk om piekverbreding ten gevolge van een enkele oorzaak te berekenen. Samengestelde piekverbreding, dat wil zeggen ten gevolge van meerdere effecten is erg lastig te berekenen. Nog lastiger is het om bij een meetresultaat bijdragen van verschillende oorzaken voor piekverbreding te onderscheiden.

Piekverbreding door kristal grootte

De invloed van de eindigheid van de kristallen in het preparaat, de kristal grootte dus, kan met de formule van Scherrer (in termen van de integrale piekbreedte β), in graden 2θ , worden geschat⁸:

$$\beta = \frac{180}{\pi} \frac{\lambda}{L \cos \theta} \quad (5)$$

In deze formule is θ de halve diffractiehoek, λ de golflengte van de gebruikte röntgenstraling ($1,54 \cdot 10^{-10}$ m voor koperstraling) en L (een maat voor) de kristal grootte. Voor lagen met een kolomstructuur is de relevante kristal grootte bij metingen loodrecht op het oppervlak ($\psi=0$) gelijk aan de laagdikte, 500 nm. In dat geval levert de formule van Scherrer een schatting van de piekbreedte van $0,1^\circ 2\theta$ voor de {420}-reflectie (bij 2θ ca. 150°). Bij kanteling neemt de kristal grootte af tot de kolomdiameter bij $\psi=90^\circ$. De formule van Scherrer voorspelt voor een kristal grootte in de orde van grootte van de kolomdiameter, 10 nm, een piekbreedte van $3^\circ 2\theta$. Bij een dergelijke kolomstructuur neemt de piekbreedte van de {420}-reflectie dus toe van enige tienden graden 2θ bij $\psi=0$ tot maximaal enige graden.

Bij de resultaten wordt de piekbreedte niet gegeven in termen van de integrale piekbreedte β maar in termen van de volle breedte op halve hoogte FWHM, omdat de bepaling van de laatste minder gestoord wordt door effecten van de ondergrond van de meting. Voor een diffractiepiek hebben beide parameters dezelfde orde grootte. De hier gegeven waarden voor β kunnen dus gebruikt worden als orde grootte schatting voor de FWHM.

Piekverbreding door verschil in roosterafstand

Een tweede oorzaak van piekverbreding zijn verschillen in roosterafstand. Voor verschillen in roosterafstand op macroscopische schaal, bijvoorbeeld doordat de rek in verschillend georiënteerde kristallen verschillend is, kan een schatting van de piekverbreding met behulp van de volgende formule gemaakt worden:

$$\Delta\theta = \frac{\Delta d}{d} \tan\theta \quad (6)$$

Deze formule kan eenvoudig worden afgeleid uit de wet van Bragg. De betekenis van de formule is dan dat een afwijking in de roosterspatie Δd een piekverschuiving $\Delta\theta$ ten gevolge heeft. Als nu de verschillende kristallen die bijdragen in een diffractiepiek een spreiding Δd van de roosterspatie hebben, zal de spreiding in de piekposities van de van de verschillende kristallen afkomstige diffractiepieken $\Delta\theta$ zijn. Dit is een eerste benadering voor de mate waarin de röntgendiffractiepiek zal verbreden.

Het effect is door de $\tan\theta$ -afhankelijkheid bij hoge diffractiehoek veel sterker dan bij lagere hoeken. Met name als θ in de buurt van de 90° komt wordt het effect erg sterk. Voor de $\{420\}$ -reflectie ($2\theta=155^\circ$, $\tan\theta=4,5$) is het effect ongeveer 1,7 keer sterker dan voor de $\{331\}$ -piek ($2\theta=144^\circ$, $\tan\theta=3,1$). Om een indruk van de grootte van het effect te krijgen kan met behulp van de formule voor de $\{420\}$ -piek berekend worden dat een piekbreedte $\Delta 2\theta$ van 3° overeenkomt met een spreiding van 0,6% in de roosterspatie.

Het maken van een dergelijke schatting voor bijvoorbeeld spanningsvelden van dislocaties, waarbij de roosterafstand varieert op de schaal van het atoomrooster, is veel lastiger, omdat de periodiciteit van het rooster wordt aangetast en daarmee het diffractieproces verandert (de wet van Bragg gaat dan eigenlijk niet meer helemaal op).

Tabel 2: De verschillende preparaten en experimenten.

temperatuur	afmetingen	aantal	experimenten
70 °C	20×20 mm	2	SEM/TEM* XRD: ω -Cu ω -Co ψ -Cu
70 °C	Ø 33 mm	3	gloeiproef* trekproef* fabricage standaard* XRD ω -Cu
120 °C	20×23 mm	1	SEM XRD ω -Cu
250 °C	20×23 mm	1	SEM XRD ω -Cu
500 °C	20×23 mm	1	SEM XRD ω -Cu

De met * aangeduide proeven zijn op slechts een van de twee/drie preparaten uitgevoerd.

4. Meetopstelling en meetmethode

4.1 Opdampen

Voor het opdampen is gebruik gemaakt van een opdampinstallatie bij Amolf. De opstelling is uitgerust met een opdampbron waarin met behulp van een elektronenbundel het materiaal wordt verhit. Afstand tussen bron en substraat is ongeveer een meter.

Tijdens het opdampen wordt de laagdikte gemeten met een standaard laagdiktemeter, die gebruik maakt van een piëzo-kristal. De laagdiktemeter geeft ook de opdampsnelheid weer. Bij alle proeven is de opdampsnelheid zo goed mogelijk constant gehouden op 2,5 Å/s. De uiteindelijke met het piëzo-kristal gemeten laagdikte was steeds 500 nm.

De druk in het systeem is niet constant. Vooral bij het opstarten van de bron kan de druk behoorlijk toenemen, maar tijdens opdampen is de druk altijd lager dan $1 \cdot 10^{-6}$ mbar.

Tijdens de deposities bij verhoogde temperatuur is de temperatuur voortdurend gemeten met twee thermokoppels: een in de verwarmbare substraathouder en een thermokoppel, dat tussen het masker en het oppervlak van de substraathouder is geklemd. Het thermokoppel dat het dichtst aan het oppervlak zit, direct onder het masker, geeft op het moment dat het opdampen wordt gestart een temperatuursverhoging te zien van ca. 10 °C. Het andere thermokoppel geeft een veel langzamer oplopende temperatuur aan. Er is voor gekozen het substraat vantevoren tot net onder de gewenste temperatuur te verwarmen, zodat tijdens het opdampen de temperatuur binnen enkele graden Celsius constant gehouden kan worden.

De opwarming die is waargenomen bij het opdampen bij verhoogde temperatuur vindt ook plaats bij onverwarmd opdampen. Vermoedelijk wordt de substraattemperatuur dan ca. 70 °C.

4.1.1 Preparaten

Alle preparaten zijn nikkellagen die zijn opgedampt op ongeoxideerd eenkristal silicium ("wafer") met een {111}-vlak parallel aan het oppervlak. De substraten zijn schoongemaakt met alcohol ("gespind"). Als opdampmateriaal is steeds 99,998% zuiver nikkel gebruikt.

In tabel 2 wordt een overzicht gegeven van de verschillende preparaten en de toegepaste experimentele technieken. In de tabel is te zien dat er deposities zijn gedaan bij vier verschillende substraattemperaturen, te weten: 70 °C (dus onverwarmd), 120 °C, 250 °C en 500 °C. Bovendien is twee afzonderlijke keren opgedampt op onverwarmde substraten. De eerste keer zijn daarbij twee vierkante substraten gebruikt en de tweede keer drie ronde substraten. Bij de hogere substraattemperaturen is steeds één preparaat gemaakt.

In de laatste kolom in de tabel staan bij elk preparaat waarvoor het gebruikt is. Bij de röntgendiffractiemetingen (XRD) wordt onderscheid gemaakt tussen de drie apparaten (ω -Cu, ω -Co en ψ -Cu), die in paragraaf 4.3 genoemd worden.

4.2 Preparatie voor elektronenmicroscopie

4.2.1 Preparatie voor SEM

Verschillende lagen (zie tabel 2) zijn in de SEM in plane-view bekeken. De preparaten bleken niet bestand tegen de gebruikelijke reiniging door ultrasoon trillen in (iso-)propanol; de laag laat daarbij langzaam in schilfertjes los. De preparaten zijn daarom zonder reiniging, zo snel mogelijk na het opdampen, in de SEM gebracht.

4.2.2 Preparatie voor TEM

Van een van de lagen die bij 70 °C zijn opgedampt op een vierkant substraat zijn TEM-preparaten gemaakt. Er is een plane-view preparaat gemaakt door een schilfer van de laag los te trekken en op een kopergridje te plakken. Het preparaat is kort gedund in de ion-mill.

Er zijn ook preparaten in doorsnede gemaakt. Daartoe is de laag met substraat eerst op glas geplakt. Vervolgens is de laag losgetrokken van het substraat en op de andere kant ook glas geplakt. Uit deze sandwich is een dun plakje gesneden, dat geschuurd, gepolijst en in de ion-mill gedund is, zodat de laag in doorsnede zichtbaar is. Een tweede preparaat in doorsnede is niet op glas maar op aluminium geplakt aan een kant. Aluminium geleid de warmte beter dan glas, zodat het preparaat tijdens het dunnen minder warm wordt.

Bovendien is de ion-mill bij het dunnen van het tweede preparaat op een lager vermogen ingesteld, waardoor de temperatuur tijdens het prepareren minder oploopt.

4.3 Röntgendiffractiemetingen

De röntgendiffractiemetingen zijn allemaal uitgevoerd in het Laboratorium voor Materiaalkunde. Het grootste deel van de metingen is uitgevoerd op een Siemens 500-diffractometer (ω -Cu in tabel 2), een diffractometer waarop ω -kanteling mogelijk is. De diffractometer heeft een koper-stralingsbron en een monochromator en Soller-slits in de gediffracteerde bundel. De monochromator selecteert de koper- K_{α} straling. Er is gewerkt met het 1° brede divergentie- en receiving scatter slit en een opvangslit van $0,1^{\circ} 2\theta$.

Er zijn ook metingen uitgevoerd met een Siemens 5000-diffractometer (ψ -Cu in tabel 2). Op deze diffractometer is ψ -kanteling mogelijk. De diffractometer is uitgerust met een koper-stralingsbron en een monochromator voor K_{α} -straling in de gediffracteerde bundel. Er is gebruik gemaakt van een divergentieslit van 2 mm (1°) en een opvangslit van 0,2 mm ($0,046^{\circ} 2\theta$).

Tot slot zijn er nog metingen uitgevoerd op een Siemens 500-diffractometer met plaatsgevoelige teller (PSD) (ω -Co in tabel 2). Deze diffractometer heeft een kobalt-stralingsbron en een monochromator in de invallende bundel. De monochromator selecteert de kobalt- $K_{\alpha 1}$ -straling. Als divergentieslit is weer 1° gebruikt. Het opvangslit is $4^{\circ} 2\theta$ breed, maar de data worden met een resolutie van $0,1^{\circ} 2\theta$ uitgelezen.

Bij alle metingen is de stapgrootte ten hoogste eentiende van de gemeten volle breedte op halve hoogte (van de $K_{\alpha 1}$ -piek), er liggen dus steeds minstens tien meetpunten boven de halve hoogte. De teltijd is steeds zo gekozen dat de hoogste gemeten intensiteit in een profiel enkele duizenden counts is. Alleen bij de zwakste piek, de {400}-piek, is de piek minder dan 1000 counts hoger dan de ondergrond (laagste waarde: ca. 400 counts).

4.3.1 Bepaling piekparameters

De gemeten lijnprofielen zijn gefit met behulp van Profit 1.01. Het programma kan asymmetrische pseudo-Voigtprofielen met K_{α_1} en K_{α_2} -bijdrage fitten. De intensiteitsverhouding van de α_2 - en α_1 -component van de pieken ligt vast op 0,5 en het golflengteverschil tussen beide lijnen is $3,83 \cdot 10^{-13}$ m. Het programma geeft alle parameters van de α_1 -piek, zoals tophoogte, toppositie, volle breedte op halve hoogte, integrale intensiteit en asymmetrie.

De integrale intensiteit (van de α_1 -piek) en de volle breedte op halve hoogte (FWHM) kunnen gebruikt worden voor de textuurgrafieken en de grafieken van de piekbreedte. Aan bepaling van de piekpositie, voor de spanningsmeting, moet iets meer aandacht besteed worden.

Indien asymmetrische pieken gefit worden en de toppositie daarvan uitgezet worden in een $\sin^2 \psi$ -plot, blijkt dat de toppositie (of de daaruit berekende gemiddelde roosterspatie) niet regelmatig verloopt met de kantelhoek. Het uitzetten van het midden op halve hoogte levert een beter resultaat: de piekpositie verloopt regelmatig met de kantelhoek. Kennelijk is de spreiding in het midden op halve hoogte van de gefitte piek kleiner dan in de toppositie. Indien met een symmetrische piek gefit wordt en de toppositie daarvan wordt gebruikt om de gemiddelde roosterspatie te bepalen, komen de resultaten overeen met de resultaten bij het gebruik van het midden op halve hoogte van de asymmetrische piek. In dit verslag is steeds de piekpositie van de fit met een symmetrische piek gebruikt om de gemiddelde roosterspatie te berekenen.

4.3.2 Standaardmetingen

De spanningsvrije standaard is verkregen doordat bij het doen van de trekproef de nikkellaag losliet van het substraat (zie resultaten). De (gemiddelde) macroscopische spanning in de stukken nikkellaag die losgelaten hebben, is (per definitie) nul. De losse stukjes nikkellaag zijn met behulp van in alcohol opgeloste bijenwas op een substraat geplakt. Aan dit preparaat zijn metingen verricht met de ω -diffractometer met koperstraling en de ψ -diffractometer.

4.3.3 Textuurmetingen

De gemeten integrale intensiteit van een reflectie hangt af van de totale hoeveelheid diffracterend volume en dus zowel van de fractie kristallen die in de juiste stand ligt om aan de diffractie bij te dragen als van het totale volume in het preparaat waarvandaan de straling in de teller terecht kan komen. Dat volume hangt af van de manier waarop het preparaat in de diffractometer staat, dus van de diffractiehoek en de kantelhoek.

De in de grafieken gegeven integrale intensiteiten zijn daarom genormeerd voor het aangestraald volume volgens de formules uit appendix 3 van de dissertatie van M. Hendriks⁹. Voor ψ -kanteling:

$$I_n = \frac{I_m}{1 - e^{\frac{-2\mu}{\sin\theta \cos\psi}}} \quad (7)$$

In deze formule is I_n de netto-intensiteit, gecorrigeerd voor het aangestraald volume. I_n heeft dezelfde eenheid als I_m , de gemeten intensiteit (meestal counts per seconde (cps)). De hoeken θ en ψ zijn de (halve) diffractiehoek en de kantelhoek. De absorptiecoëfficiënt μ voor koper- K_{α} -straling in nikkel is⁸ 435 cm^{-1} en de laagdikte $t=500 \text{ nm}$.

Voor ω -kanteling is de correctie als volgt:

$$I_n = \frac{I_m}{(1 - \cot \theta \tan \omega) \left(1 - e^{-\mu \left(\frac{1}{\sin(\theta+\omega)} + \frac{1}{\sin(\theta-\omega)} \right)} \right)} \quad (8)$$

4.4 Trekproef

De procedure voor het gebruik van de trekproefhouder is als volgt: voor gebruik wordt de trekproefhouder ultrasoon gereinigd, om ervoor te zorgen dat de vlakken die op het preparaat gedrukt worden, schoon zijn. Als er nog harde deeltjes (schuurstof o.i.d.) opzitten, kan dat breuk van het preparaat bevorderen. Vervolgens wordt het preparaat in de houder geplaatst. De aanklemschroef wordt daarbij nog niet vastgedraaid! Nu wordt het preparaat samen met de houder afgekoeld tot enige tientallen graden onder nul. Daartoe wordt de houder met het preparaat erin in alcohol gelegd. De alcohol wordt vervolgens afgekoeld door vloeibare stikstof toe te voegen. Als de gewenste temperatuur bereikt is, wordt de aanklemschroef stevig vastgedraaid. Het geheel wordt nu langzaam op tot kamertemperatuur. Tijdens het opwarmen krijgt het preparaat de thermische rek van de houder opgelegd.

De proeven zijn uiteindelijk met een stalen aandrukschroef uitgevoerd omdat bleek dat bij gebruik van een aandrukschroef (messing of roestvast staal), waarvan de thermische uitzettingscoëfficiënt groter is dan die van de houder (staal), het preparaat vaker breekt dan bij gebruik van de stalen schroef. De stalen schroef moet wel goed worden vastgedraaid met behulp van een ringsleutel.

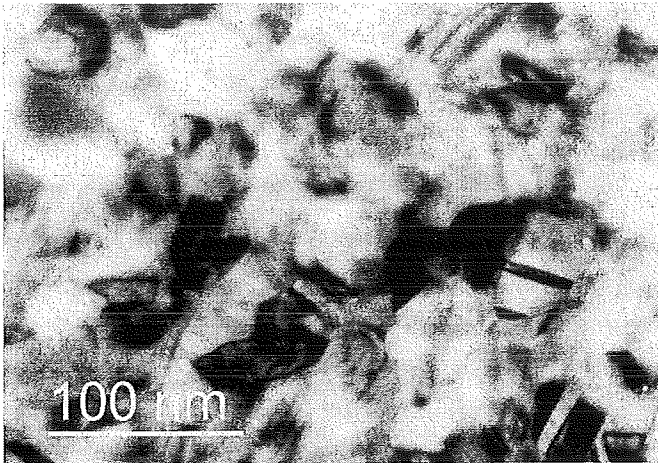
4.4.1 Preparaatbereiding

Voor de trekproef zijn ronde preparaten nodig met een diameter tussen de 30 en 35 mm. Dergelijke preparaten kunnen uit een monokristallijne siliciumplak ("wafer") gemaakt worden door eerst een vierkant te maken, via de gebruikelijk methode (eerst krassen en dan slijten), en dat vervolgens op een schuurschijf rond te slijpen. Om de omtrek zo glad mogelijk af te werken is de laatste schuurstep steeds met zeer fijn schuurpapier uitgevoerd (ASTM 600). Het glad afwerken van de omtrek van het preparaat is wenselijk om scheurinitiatie op krassen e.d. te voorkomen. Verder polijsten van de randen heeft geen merkbare verkleining van de kans op breuk. Na schuren zijn de preparaten ultrasoon gereinigd.

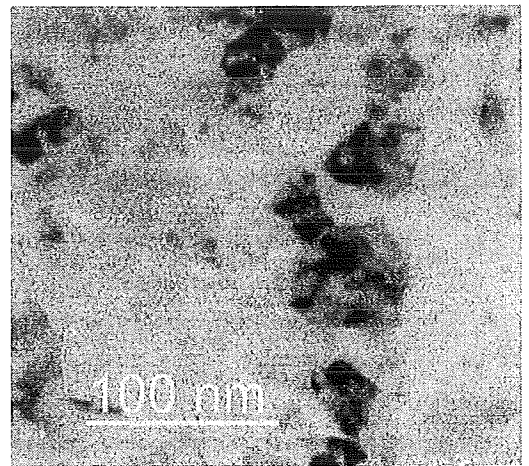
Op deze manier zijn zowel de ronde substraten waarop een nikkellaag is opgedampt gemaakt, als een preparaat van een reeds op een siliciumplak gesputterde aluminiumlaag.

4.5 Gloeiproef

De gloeiproef is uitgevoerd in een buisoven. De oven is na het inbrengen van het preparaat drie maal gespoeld met zuiver argon (minder dan 1 ppm zuurstof). De oven wordt eerst op de gewenste temperatuur, 120 °C, gebracht en vervolgens wordt het preparaat uit de koude zone in de oven geschoven. De totale gloeitijd is 4 uur. Na het gloeien wordt het preparaat in de koude zone van de oven gebracht om af te koelen.



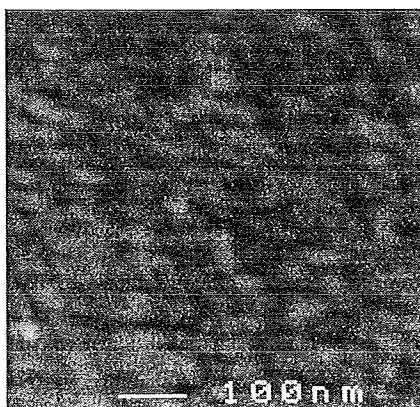
figuur 6: TEM-opname in plane view van een laag die bij 70 °C is opgedampt. De korrelgrootte is zichtbaar.



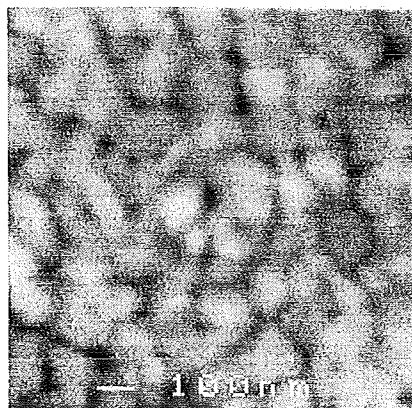
figuur 7: TEM-opname in plane-view van een laag die bij 70 °C is opgedampt. Langs de korrelgrenzen zijn holtes zichtbaar.



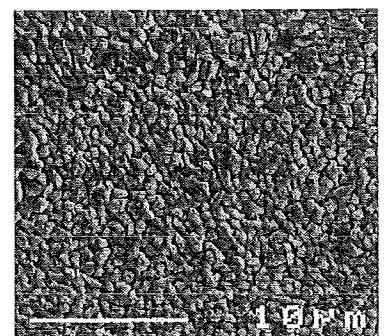
figuur 8: TEM-opname in doorsnede van een laag die bij 70 °C is opgedampt. Op de foto zijn zowel de oorspronkelijke kolomstructuur als een uitgegroeid kristalliet zichtbaar.



figuur 9 SEM-opname van de laag die bij 120 °C is opgedampt.



figuur 10: SEM-opname van de laag die bij 250 °C is opgedampt.



figuur 11: SEM-opname van de laag die bij 500 °C is opgedampt.

5. Resultaten

In dit hoofdstuk worden de metingen aan de verschillende opgedampte lagen behandeld. Eerst wordt de microstructuur kort behandeld, aan de hand van elektronenmicroscopie-opnamen en de piekbreedte van de {331}- en {420}-diffractiepieken.

De spanningsmetingen worden per preparaat behandeld. Bij die spanningsmetingen staat de vraag welk röntgenelastisch model het beste bij de meting past, centraal. Bij de evaluatie van de resultaten moet steeds rekening gehouden worden met de in hoofdstuk 3 behandelde mogelijke systematische meetfouten. Voorafgaand aan elke spanningsmeting wordt kort aandacht besteed aan de textuur in het preparaat, omdat die nogal wat invloed kan hebben op de spanningsmeting.

5.1 Elektronenmicroscopie

5.1.1 Resultaten TEM

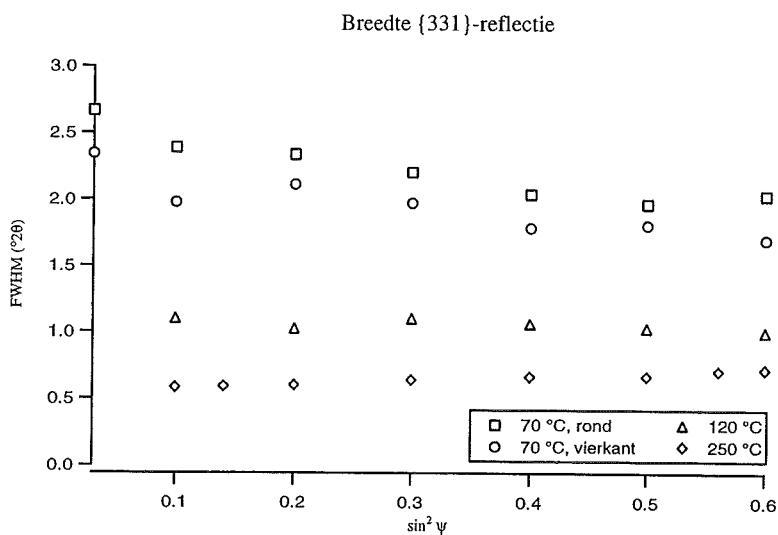
De TEM-preparaten zijn gemaakt van een van de lagen die bij 70 °C op een vierkant substraat is opgedampt. In figuren 6 en 7 zijn foto's van dit preparaat in plane view te zien. In figuur 6 is goed te zien dat de kristalgrootte (kolomdiameter) in de orde van 50 nm is. In figuur 7 zijn langs de korrelgrenzen lichte vlekjes te zien. Die vlekjes zijn waarschijnlijk holtes (diameter in de orde van enkele nm), een aanwijzing voor het bestaan van de intercolumnaire afstand, de belangrijkste verklaring voor trekspanningen in opgedampte lagen. Het kan echter ook zijn dat de holtes op een andere manier ontstaan zijn, bijvoorbeeld als het begin van rekristallisatie. In de plane view-opnamen zijn ook enkele uitgegroeide korrels te zien (niet zichtbaar in de figuren), waarschijnlijk een gevolg van het dunnen van het preparaat in de ion-mill. De uitgegroeide korrels zijn niet kolomvormig maar veelhoekig, met een diameter van 200-400 nm.

Dat er tijdens het prepareren van de laag voor TEM nogal wat aan het preparaat kan veranderen, blijkt dat er grote (diameter ongeveer gelijk aan de laagdikte 500 nm), waarschijnlijk gerekristalliseerde nikkelkorrels te zien zijn in het eerste preparaat in doorsnede, dat met een vrij hoog vermogen gedund is in de ion-mill (hiervan is geen foto opgenomen in het verslag). Dit klopt ook met de waarnemingen bij het gloeien (zie 5.9). Het andere preparaat is tijdens het prepareren minder warm geworden, doordat met een lager vermogen gedund is met de ion-mill. Een (deel van een) foto van dit preparaat is te zien in figuur 8. In de figuur is te zien dat in dit preparaat toch enige rekristallisatie is opgetreden: in de figuur is een deel van een gerekristalliseerde korrel te zien.

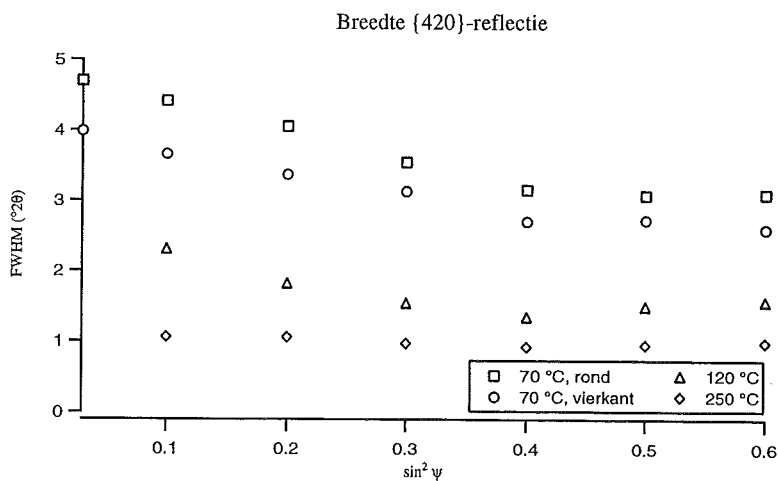
Uit de TEM-negatieven is ook de laagdikte bepaald. De laagdikte blijkt 665 ± 20 nm te zijn. Kennelijk is de laagdiktemeting met het piëzokristal niet helemaal in orde geweest.

5.1.2 Resultaten SEM

In de figuren 9 tot en met 11 zijn foto's te zien van de preparaten die bij hogere temperatuur zijn opgedampt. Uit de TEM-opname blijkt dat korrels in de laag die bij 70 °C is opgedampt niet vlak zijn aan de bovenkant. Helaas is er geen SEM-foto van het preparaat dat bij 70 °C is opgedampt waarin dit reliëf zichtbaar is. Waarschijnlijk is de behaalde resolutie in de SEM niet hoog genoeg om het reliëf dat in de TEM-foto's zichtbaar is, waar te nemen. Het is wel waarschijnlijk dat het waargenomen reliëf in de preparaten die bij 120 °C en 250 °C dezelfde oorzaak heeft en de grootte van de "vlekjes" die zichtbaar zijn in figuur 9 en 10 dus overeenkomt met de kristalgrootte. De



figuur 12: Grafiek van de breedte van de {331}-reflectie als functie van de kantelhoek, voor de verschillende preparaten. Alle metingen zijn gedaan op de ω -diffractometer met koperstraling.



figuur 13: Grafiek van de breedte van de {420}-reflectie als functie van de kantelhoek, voor de verschillende preparaten. Alle metingen zijn gedaan op de ω -diffractometer met koperstraling.

kristalgrootte in de laag die bij 120 °C is opgedampt is in de orde van 50 nm. In de laag die bij 250 °C is opgedampt is de kristalgrootte ongeveer 150 nm.

De ordegrootte van de structuur in de foto van het preparaat dat bij 500 °C is opgedampt is veel groter (1 μm) dan de ordegrootte van de structuren in de andere preparaten (10-100 nm). De structuur is bovendien wat vreemd: het is een druppelachtige structuur en niet de kolomstructuur die verwacht was.

5.2 Piekbreedte

In figuren 12 en 13 zijn de piekbreedten (volle breedte op halve hoogte, FWHM) van de {331}-reflectie en de {420}-reflectie als functie van de kantelhoek ω voor de verschillende preparaten uitgezet. Er is gekozen voor de {331}- en de {420}-reflecties, omdat die het meest geschikt zijn voor piekbreedtebepaling. Beide reflecties liggen namelijk bij een hoge diffractiehoek ($>135^\circ 2\theta$) en zijn dus tot hoge kantelhoeken ω te meten. Bovendien hebben de reflecties een betrekkelijk hoge intensiteit (tophoogtes groter dan 30 cps) zodat de statistische ruis (telstatistiek) op de meting niet al te groot is.

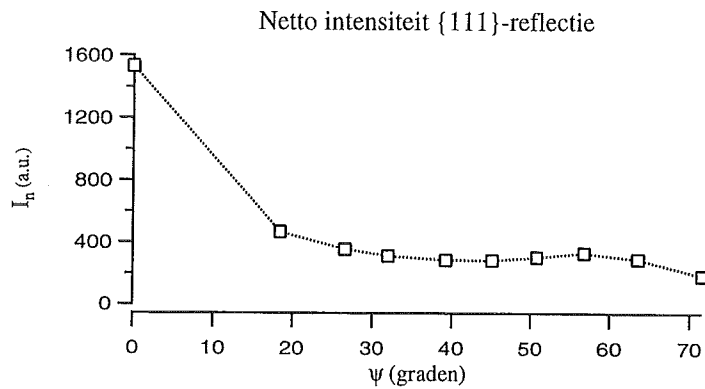
Het valt meteen op dat de piekbreedte behoorlijk afneemt naarmate de opdamptemperatuur toeneemt. Kennelijk worden de afwijkingen in de periodiciteit van het kristalrooster kleiner naarmate de opdamptemperatuur toeneemt. Uit de SEM-foto's is gebleken de kolomdiameter toeneemt bij toenemende opdamptemperatuur, maar het is maar zeer de vraag of die zo sterk van invloed is op de piekbreedte (vooral bij lage kantelhoek, zie 3.5.6). Waarschijnlijk neemt ook het aantal dislocaties en andere roosterfouten af bij toenemende opdamptemperatuur.

De verwachting dat de piekbreedte sterk toeneemt bij kanteling, doordat de "zichtbare" kristalgrootte afneemt, blijkt niet uit te komen. Alleen bij de meting aan de {331}-reflectie in het preparaat dat bij 250 °C is opgedampt neemt de piekbreedte toe bij kanteling, maar dat effect veel kleiner dan de schatting die in 3.5.6 gegeven wordt en kan (dus) eventueel geheel door defocussing verklaard worden. Alle andere metingen laten echter een dalende of gelijkblijvende piekbreedte als functie van de kantelhoek zien. Met name de piekbreedte van de preparaten die bij 70 °C zijn opgedampt, neemt af bij kanteling.

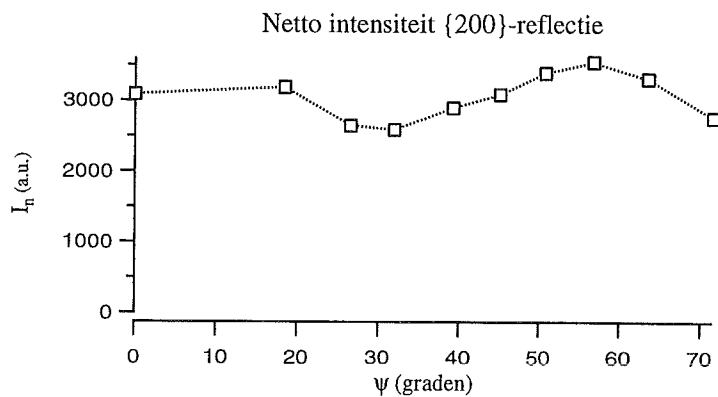
Er zijn verschillende mogelijke verklaringen voor de afname van de piekbreedte bij kanteling. Ten eerste zou het kunnen zijn dat de defectstructuur zo is de afwijkingen in de periodiciteit van het kristalrooster groter zijn in de richting loodrecht op het oppervlak, dan bij kanteling. Het is bijvoorbeeld denkbaar dat tijdens het opdampen veel tweelinggrenzen parallel aan het oppervlak ontstaan.

Het kan ook zijn dat de mate waarin de rek van kristal tot kristal verschilt afneemt bij kanteling. Het feit dat de rek niet in alle kristallen hetzelfde is, is een direct gevolg van de elastische anisotropie van nikkel. Het is zelfs mogelijk voor de elastische modellen te berekenen hoe groot de spreiding is in de rek van de kristallen die aan elke meting bijdragen, met behulp van de formules die in bijlage A gegeven worden. Over het algemeen zal echter de spreiding in rek in de kristallen die bijdragen aan een meting juist toenemen bij kanteling. Voor rotatiesymmetrische spannings- en rektoestand is zelfs vrij eenvoudig in te zien, dat alle kristallen die bijdragen aan de meting van een enkele reflectie bij $\psi=0^\circ$, allemaal dezelfde rek hebben. Dit is dus geen sluitende verklaring voor de afname van de piekbreedte bij kanteling.

Het is eventueel wel denkbaar dat er verschillen in rek zijn tussen grotere delen (d.w.z. groter dan de kristalgrootte) in het preparaat. Met name een spanningsgradiënt in de laag is niet ondenkbaar, ook gezien het feit dat die wel vaker gemeten is^{10,11}. Indien de spanning op een schaal die aanzienlijk groter is dan de kristalgrootte varieert, zal de variatie in rek

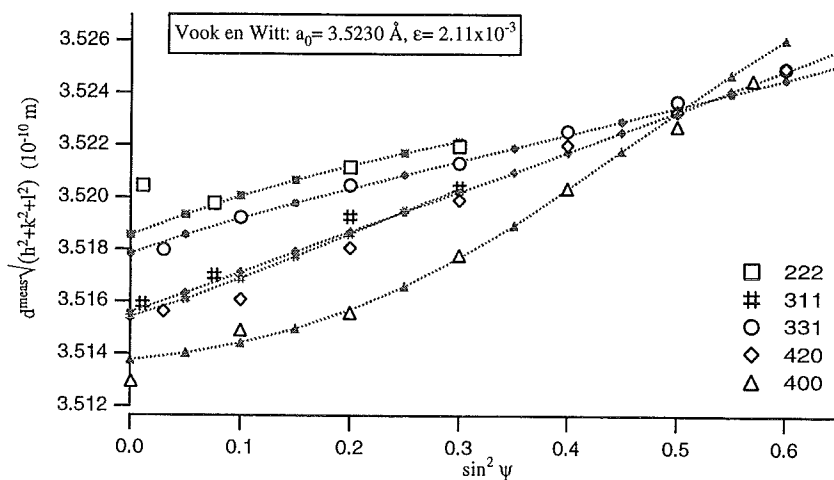


figuur 14: Grafiek van de genormeerde intensiteit van de {111}-reflectie van een laag die bij 70 °C is opgedampt op een vierkant substraat. Meting op de ψ -diffractometer.



figuur 15: Grafiek van de genormeerde intensiteit van de {200}-reflectie van een laag die bij 70 °C is opgedampt op een vierkant substraat. Meting op de ψ -diffractometer.

Metingen op ω -diffractometer, vierkant preparaat



figuur 16: Resultaat van de meting op de ω -diffractometer aan de laag die bij 70 °C is opgedampt op een vierkant substraat.

op die schaal afhangen van de kantelhoek, de $\sin^2 \psi$ -plots voor verschillende spanning gaan namelijk door een punt (waar de gemeten rek nul is). Juist voor een meting bij $\psi=0^\circ$ hebben delen van het preparaat met verschillende spanning een sterk verschillende rek. De piekbreedte neemt dan dus af bij toenemende kantelhoek.

Aanvullende informatie kan gehaald worden uit een vergelijking van de {331}- en de {420}-reflectie. Het is namelijk zo dat variaties in roosterspatie bij verschillende diffractiehoeken verschillende piekverschuiving veroorzaken ($\tan \theta$ -verband, formule 6) en macroscopische rekverschillen dus verschillende piekbreedte. De breedte van de {420}-reflectie neemt echter ongeveer drie keer zoveel af bij kanteling tot $\sin^2 \psi=0,6$ (nl. ca. $1,5^\circ$) dan de breedte van de {331}-reflectie (nl. ca. $0,5^\circ$). Het waargenomen effect is dus behoorlijk sterker dan alleen de afhankelijkheid van de diffractiehoek (een factor 1,7 zie paragraaf 3.5.6). Dit kan eventueel een gevolg zijn van het feit dat de $\sin^2 \psi$ -plot van de {331}-reflectie minder steil is dan die van de {420}-reflectie.

5.3 De preparaten die zijn opgedampt bij 70 °C

In tabel 2 is vermeld dat twee afzonderlijke keren op onverwarmde substraten is opgedampt. Om de preparaten te onderscheiden worden ze in de volgende paragrafen als respectievelijk de vierkante en de ronde preparaten aangeduid.

5.3.1 Textuur in de vierkante preparaten

Om een indruk te krijgen van de textuur in de preparaten zijn in figuur 14 en 15 de integrale intensiteiten van de {111}- en {200}-reflectie, gemeten op de ψ -diffractometer, uitgezet als functie van de kantelhoek ψ . Daarbij is volgens formule 7 gecorrigeerd voor het aangestraald volume. De metingen op de ω -diffractometer met koperstraling ({222} en {400}) zijn minder bruikbaar als textuurmeting, omdat de integrale intensiteit moeilijk te bepalen is doordat de pieken nogal breed zijn. Het scheiden van de ondergrond van de van de piekintensiteit is dan lastig.

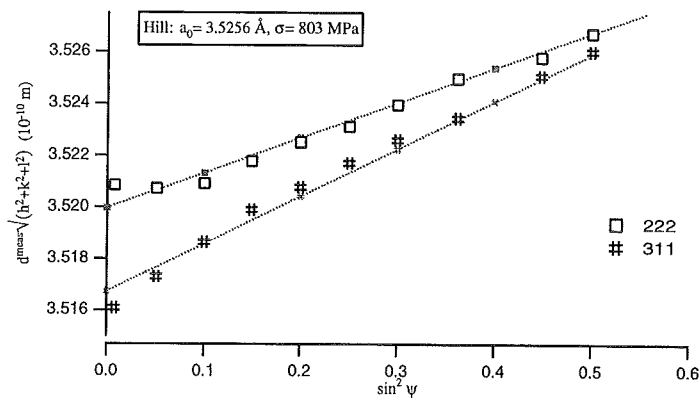
Het geven van het verloop van de intensiteit van de {111}-reflectie en de {200}-reflectie is voldoende om een indruk te krijgen van de textuur, omdat al bekend is uit andere metingen dat het preparaat rotatiesymmetrisch is. De gevonden textuur moet dus een draadtextuur zijn.

In figuur 14 is duidelijk zichtbaar dat er een zekere voorkeur is {111}-vlakken parallel aan het oppervlak te hebben. Uit het feit dat de intensiteit van de {111}-reflectie bij $\psi=0^\circ$ slechts 2 tot 3 keer zo hoog is dan bij andere kantelhoeken, kan geconcludeerd worden dat er ook veel kristallen willekeurig georiënteerd zijn. De kristallen met het {111}-vlak aan het oppervlak, geven in principe ook bij een kantelhoek van $70,5^\circ$ een verhoogde intensiteit, omdat de hoek tussen de {111}-vlakken $70,5^\circ$ is, maar dat effect is in de figuur niet zichtbaar, waarschijnlijk omdat er geen metingen zijn gedaan bij kantelhoeken ver boven 70° . De verhoogde intensiteit van de {200}-reflectie bij kantelhoeken tussen de 50 en 60 graden wordt ook veroorzaakt door de $\langle 111 \rangle$ -draadtextuur, omdat de hoek tussen de {111}- en {200}-vlakken $54,7^\circ$ is. Het preparaat bezit dus een $\langle 111 \rangle$ -draadtextuur.

5.3.2 Spanning in vierkante preparaten

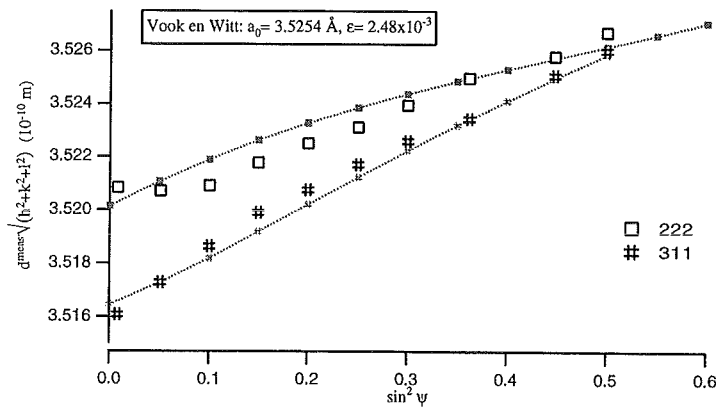
Aan de vierkante preparaten zijn metingen gedaan op de ω -diffractometers met kobalt- en koperstraling en op de ψ -diffractometer met koperstraling. De meeste metingen zijn gedaan op de ω -diffractometer met koperstraling. Uit die metingen is gebleken dat de

Metingen op ω -diffractometer met kobaltstraling



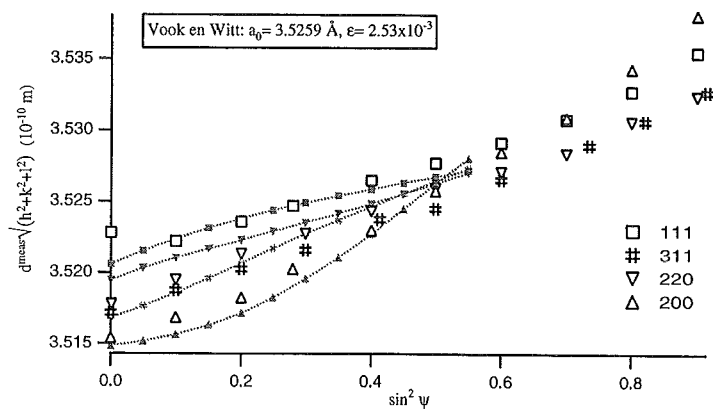
figuur 17: Fit van het Hill model aan de meting op de ω -diffractometer met kobaltstraling.

Metingen op ω -diffractometer met kobaltstraling



figuur 18: Fit van het Vook en Witt model aan de meting op de ω -diffractometer met kobaltstraling.

Metingen op ψ -diffractometer, vierkant preparaat



figuur 19: De metingen op de ψ -diffractometer. De fit met het Vook en Witt-model is getekend om te laten zien hoe de {311}- en {220}- $\sin^2 \psi$ -plots volgens het model lopen

röntgendiffractiemetingen aan beide vierkante preparaten niet significant verschillen. In de figuren zijn steeds metingen aan een van de twee preparaten opgenomen.

In figuur 16 is het Vook en Witt-model gefit aan de metingen op de ω -diffractometer met koperstraling. Bij het fitten is zowel de waarde van de spanningsvrije roosterspatie a_0 als van ε vrijgelaten. De gevonden waarde van a_0 , 3,5230 Å, ligt dicht in de buurt van de literatuurwaarde¹² (3,5238 Å). Dit is een aanwijzing dat de systematische afwijking in de metingen van de gemiddelde roosterspatie niet erg groot is. De overeenstemming tussen het model en de gemeten waarden is goed. Opvallend is vooral het verschil tussen de berekening en de meting aan de {222}-reflectie bij $\sin^2 \psi \approx 0$. Die afwijking kan te maken hebben met de lichte <111>-draadtextuur.

Het model van Voigt beschrijft geen van de metingen goed, de metingen liggen duidelijk niet allemaal op een lijn. De modellen van Reuss en Hill passen ook duidelijk slechter bij de meting dan het Vook en Witt-model.

Aan hetzelfde preparaat zijn ook metingen gedaan op de ω -diffractometer met kobaltstraling (figuren 17 en 18). Het blijkt dat in dit geval het model van Hill de metingen het beste beschrijft, alhoewel het Vook en Witt-model ook aardig past. Daarbij dient wel opgemerkt te worden dat de uit de fit bepaalde roosterspatie (3,5256 Å) voor beide modellen afwijkt van de literatuurwaarde. Dat betekent dat de gemeten roosterspaties niet (allemaal) correct zijn. Over de precieze afwijking in elk meetpunt kan geen uitspraak gedaan worden, omdat de oorzaak van de fout niet bekend is. Conclusies die op grond van deze metingen worden getrokken zijn dus in principe twijfelachtig.

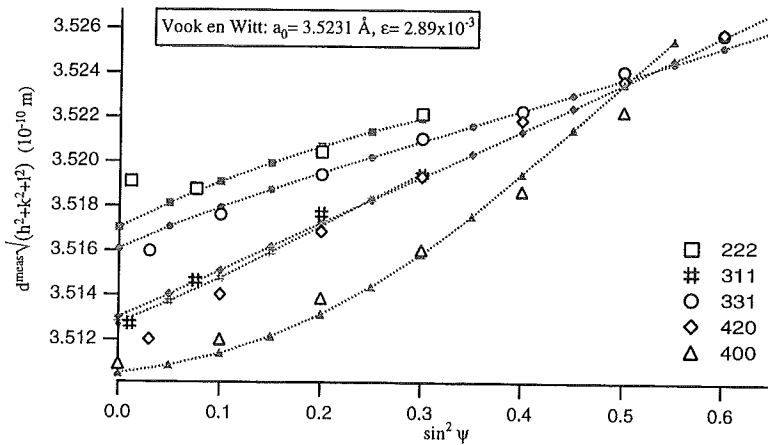
De resultaten van de meting op de ψ -diffractometer zijn te zien in figuur 19. Bij metingen bij hoge kantelhoeken ($\sin^2 \psi > 0,6$), is het gemeten profiel door defocussing nogal vervormd: de diffractiepieken zijn een beetje "afgeplat". Bepaling van de gemiddelde roosterspatie uit dergelijke metingen is erg lastig en de in dit onderzoek gebruikte methode (zie 4.3.1) is daar zeker niet geschikt voor. Dat de met deze methode verkregen waarden voor de gemiddelde roosterspaties inderdaad onbetrouwbaar zijn, blijkt wel uit het feit dat de berekende roosterspaties uit metingen aan de {311}- en {220}-reflectie voor kantelhoeken boven $\sin^2 \psi = 0,6$ niet meer tussen de waarden voor de {111}- en {200}-reflectie in liggen (zie 3.5.3). Daarnaast is het opvallend dat de gemeten $\sin^2 \psi$ -plots van de {311}- en de {220}-reflectie veel dichter bij elkaar liggen dan de berekende lijnen.

Al met al kunnen de metingen op de ψ -diffractometer niet zonder meer met een model gefit worden. Zelfs als niet gefit wordt aan de punten die door defocussing afwijken, is nog duidelijk dat er ook iets mis is met de metingen aan de {311}- en de {220}-reflectie. Hoewel de metingen aan de {111}- en {200}-reflectie bij $\sin^2 \psi < 0,6$ aardig aan bijvoorbeeld het Vook en Witt-model lijken te voldoen, is het gebruik van deze metingen zonder correctie met een spanningsvrije standaard dubieus, omdat de ψ -diffractometer kennelijk nogal wat afwijkingen heeft. Het meten van een standaard is zeker nodig om aan de hand van deze metingen uitspraken te kunnen doen.

Opvallend is wel dat ook bij deze metingen (net als bij de metingen op de ω -diffractometer) de berekende roosterspatie dicht bij $\psi = 0$ voor de {111}-reflectie afwijkt van de lijn die door de andere metingen aan de {111}-reflectie kan worden getrokken. Dit bevestigt het vermoeden dat die afwijking niet door de diffractometer wordt veroorzaakt, maar door het preparaat zelf. Waarschijnlijk heeft het iets te maken met de textuur.

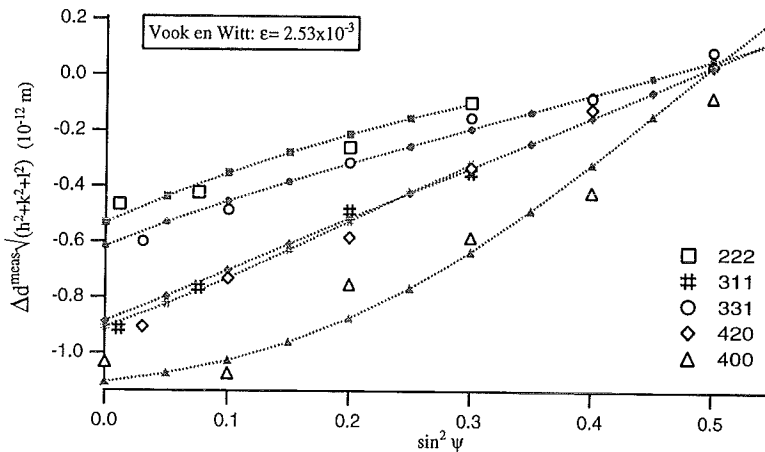
Alleen op grond van de metingen op de ω -diffractometer met koperstraling zijn dus uitspraken te doen over welk model de laag het beste beschrijft, omdat de meetfouten daar waarschijnlijk klein zijn. Uit die meting blijkt dat het Vook en Witt-model deze laag het beste beschrijft. De resultaten van beide andere diffractometers zijn duidelijk onderhevig

Metingen op ω -diffractometer, rond preparaat



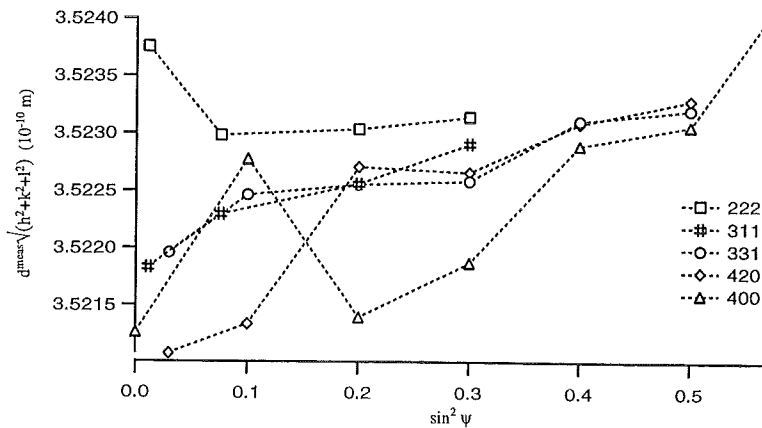
figuur 20: Het Vook en Witt model gefit aan metingen aan een laag die bij 70 °C is opgedampt op een rond substraat. De metingen zijn gedaan op de ω -diffractometer met koperstraling.

Metingen op ω -diffractometer, rond preparaat



figuur 21: Het Vook en Witt model gefit aan de meting aan de laag die bij 70 °C is opgedampt op een rond substraat, na correctie met de meting aan de spanningsvrije laag. De metingen zijn uitgevoerd op de ω -diffractometer met koperstraling.

Meting spanningsvrije laag op ω -diffractometer



figuur 22: Meting aan de spanningsvrije laag op de ω -diffractometer met koperstraling.

aan grotere meetfouten, en moeten dus eerst met metingen aan het spanningsvrije (standaard-)preparaat gecorrigeerd worden (zie 5.3.4).

5.3.3 Spanning in de ronde preparaten

Aan twee van de drie ronde preparaten zijn spanningsmetingen gedaan. De metingen aan beide preparaten leveren vrijwel hetzelfde resultaat op. In figuur 20 is de fit van het Vook en Witt-model aan de metingen aan een van de twee preparaten te zien. De overeenstemming tussen het model en de meting is weer goed. De modellen van Reuss en Hill zijn minder goed te fitten aan de metingen. Ook hier wijkt de meting aan de {222}-reflectie bij $\psi \approx 0$ weer af.

De rek parallel aan het oppervlak ($\varepsilon = 2,89 \cdot 10^{-3}$) in beide ronde preparaten is groter dan in de vierkante preparaten ($\varepsilon = 2,11 \cdot 10^{-3}$).

5.3.4 Standaardmetingen

Het is voorstelbaar dat de dislocatiedichtheid in de spanningsvrije standaard niet meer helemaal gelijk is aan de dislocatiedichtheid in de gespannen laag, omdat waarschijnlijk vloeit plaatsgevonden bij het maken van de standaard (zie 5.8). Het feit dat de diffractiepiekbreedte van het standaardpreparaat niet veel kleiner is (FWHM ca. $3,5 \cdot 2\theta$, {420}-reflectie) dan van de gespannen laag (FWHM ca. $4,5 \cdot 2\theta$, {420}-reflectie) is echter een aanwijzing dat het verschil tussen de standaard en de gespannen laag in dit opzicht niet al te groot is.

Aangezien de rek parallel aan het oppervlak in de ronde preparaten afwijkt van die in de vierkante preparaten, is het niet ondenkbaar dat er ook nog andere verschillen zijn tussen de ronde en de vierkante preparaten. Het is daarom het meest voor de hand liggend om alleen de spanningsmeting aan het ronde preparaat met de standaardmeting te corrigeren. Omdat juist voor de metingen op de ψ -diffractometer aan de vierkante preparaten de correctie zo interessant is, zijn toch ook de metingen aan het vierkante preparaat met de standaard gecorrigeerd.

Uit zowel de microscoop-foto's als de piekbreedte-metingen blijkt dat er een groot verschil is in microstructuur (in ieder geval kristalgrootte) tussen de spanningsvrije standaard (die is gemaakt van een laag die bij $70 \text{ }^\circ\text{C}$ is opgedampt) en de lagen die bij hogere temperatuur zijn opgedampt. Bovendien zal blijken dat ook de kristallografische textuur van de lagen die bij hogere temperatuur zijn opgedampt anders is. Het is dus niet verstandig om de standaardmetingen ook te gebruiken om de metingen die aan de lagen die bij hogere temperatuur zijn opgedampt te corrigeren.

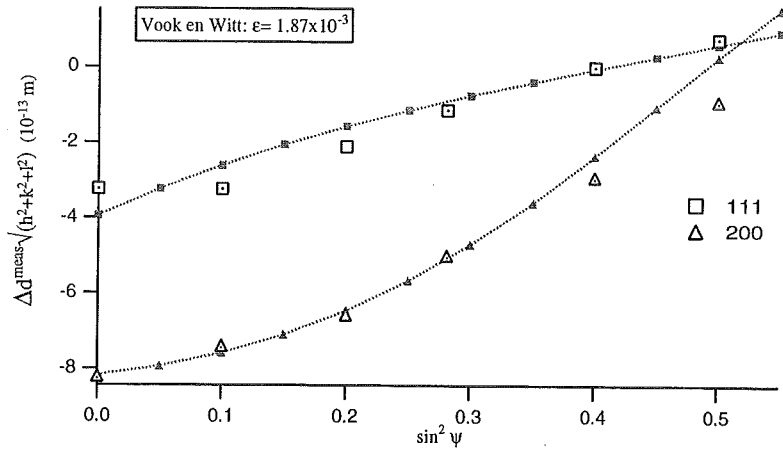
Ronde preparaten

Het resultaat van de correctie van de meting aan een rond preparaat is weergegeven in figuur 21. De overeenstemming van tussen de meting en het Vook en Witt-model is nauwelijks veranderd (vgl. figuur 20), alleen de meting aan de {222}-reflectie in de buurt van $\psi = 0$ ligt beter op de lijn door de andere meetpunten.

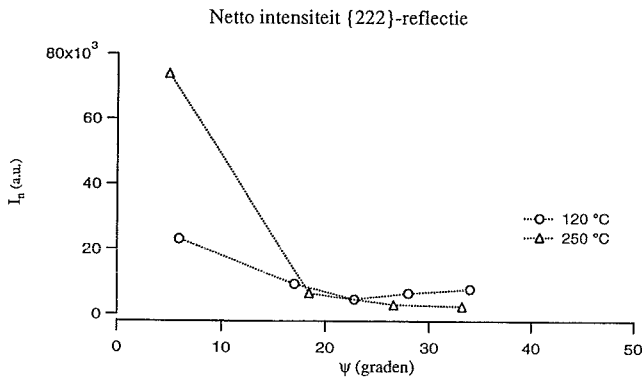
Merk op dat bij de fit aan de gecorrigeerde meting wordt slechts een parameter wordt gefit, nl. de rek ε , in tegenstelling tot de andere fits (aan de ongecorrigeerde metingen), waar ook a_0 wordt gefit. De overeenstemming tussen de fit en de (gecorrigeerde) meting is dus een krachtige aanwijzing dat het Vook en Witt-model het preparaat goed beschrijft. De fits van de andere modellen aan deze metingen zijn beduidend slechter.

De rek parallel aan het oppervlak die uit de fit bepaald is, $2,53 \cdot 10^{-3}$. De literatuurwaarde van de roosterconstante a_0 is gebruikt om de gemeten veranderingen van de gemiddelde

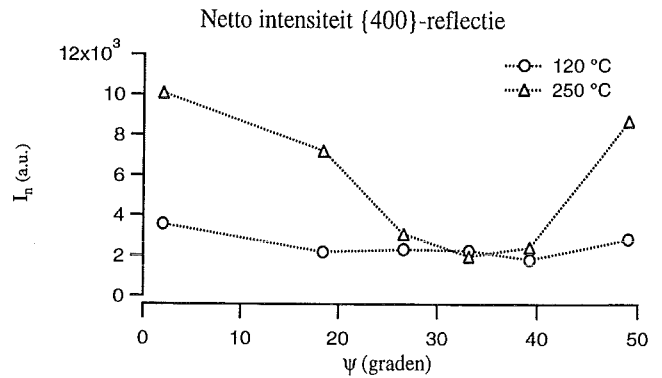
Metingen op ψ -diffractometer na aftrek meting spanningsvrije laag



figuur 23: Het Vook en Witt model gefit aan de meting aan de laag die bij 70 °C is opgedampt op een vierkant substraat, na correctie met de meting aan de spanningsvrije laag. De metingen zijn uitgevoerd op de ψ -diffractometer met koperstraling.

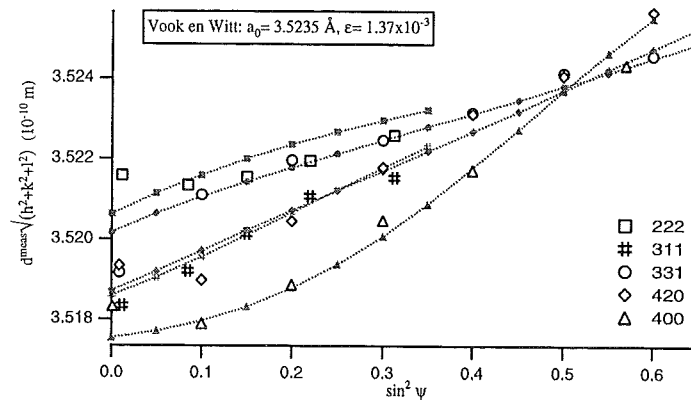


figuur 24: Grafiek van de genormeerde piekintensiteit van de {222}-reflectie van de lagen die bij 120 °C en 250 °C zijn opgedampt. De meting is gedaan op de ω -diffractometer met koperstraling.



figuur 25: Grafiek van de genormeerde piekintensiteit van de {400}-reflectie van de lagen die bij 120 °C en 250 °C zijn opgedampt. De meting is gedaan op de ω -diffractometer met koperstraling.

Metingen aan preparaat 120 °C, op ω -diffractometer



figuur 26: Het Vook en Witt model gefit aan metingen aan een laag die bij 120 °C is opgedampt. De metingen zijn gedaan op de ω -diffractometer met koperstraling.

roosterspatie om te rekenen in een waarde voor de rek. De gevonden waarde voor de rek parallel aan het oppervlak is iets lager dan de waarde die uit de ongecorrigeerde fit wordt gevonden. Kennelijk lopen de $\sin^2 \psi$ -plots nu iets minder steil. In figuur 22 is dan ook zichtbaar dat de uit de meting berekende gemiddelde roosterspatie bij meting aan de standaard op de ω -diffractometer met koperstraling voor de meeste reflecties oploopt bij kanteling.

Vierkante preparaten

Met de meetgegevens uit figuur 22 kan ook de spanningsmeting aan het vierkante preparaat, op de ω -diffractometer met koperstraling gecorrigeerd worden. Omdat de correctie in dit geval weer weinig verandering in de figuur geeft, is hiervan geen aparte figuur opgenomen.

Om de meting op de ψ -diffractometer (figuur 19) te corrigeren, is de standaard ook op die diffractometer gemeten. De gecorrigeerde meting is weergegeven in figuur 23. Daarin zijn alleen metingen bij $\sin^2 \psi < 0,6$ gegeven, omdat de afwijkingen (door defocussing) in de metingen bij grotere kantelhoeken niet gecorrigeerd kunnen worden met de standaard. Duidelijk zichtbaar is dat het Vook en Witt-model de gecorrigeerde meting op de ψ -diffractometer goed beschrijft. De berekende rek, $1,87 \cdot 10^{-3}$, is wel lager dan de rek die uit de ongecorrigeerde meting aan hetzelfde preparaat op de ω -diffractometer (met koperstraling, figuur 16) berekend is, $2,11 \cdot 10^{-3}$, maar dat klopt de waarneming dat na correctie de berekende rek lager is. In bijlage A is een figuur opgenomen, waarin duidelijk te zien is dat de gecorrigeerde metingen op de ψ -diffractometer in goede overeenstemming zijn met de gecorrigeerde metingen op de ω -diffractometer met koperstraling.

Er zijn geen metingen gedaan aan de standaard op de ω -diffractometer met kobaltstraling.

5.4 Het preparaat opgedampt bij 120 °C

5.4.1 Textuur

In de figuren 24 en 25 zijn de gemeten integrale intensiteiten van de {222}- en de {400}-reflectie voor onder andere de preparaten die bij 120 °C zijn opgedampt weergegeven. De metingen zijn uitgevoerd op de ω -diffractometer met koperstraling. Correctie voor het aangestraald volume is uitgevoerd volgens formule 8.

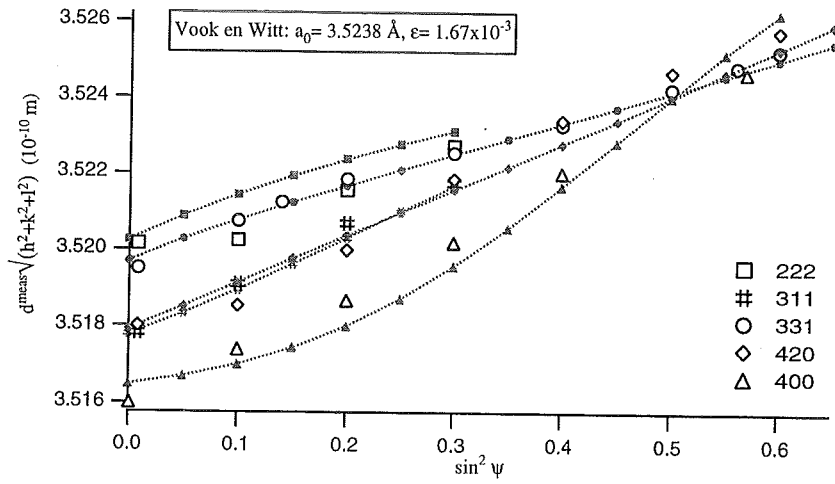
De <111>-draadtextuur in het preparaat dat bij 120 °C is opgedampt is ruwweg even sterk als de <111>-draadtextuur in de preparaten die bij 70 °C zijn opgedampt (vgl. figuur 14). In dit preparaat is ook een lichte <100>-draadtextuur aanwezig.

5.4.2 Spanning

In figuur 26 is de fit van het Vook en Witt-model aan de spanningsmeting aan het preparaat dat bij 120 °C is opgedampt weergegeven. Weer wijkt de meting aan de {222}-reflectie bij $\psi=0$ af van de berekende lijn. Ook de berekende roosterspatie voor de meting van de {400}-reflectie bij $\psi=0$ wijkt af van de lijn door de andere metingen aan die reflectie. Dat heeft wellicht te maken met de <100>-draadtextuur, die in dit preparaat ook aanwezig is. Het kan echter ook om een toevallige afwijking gaan.

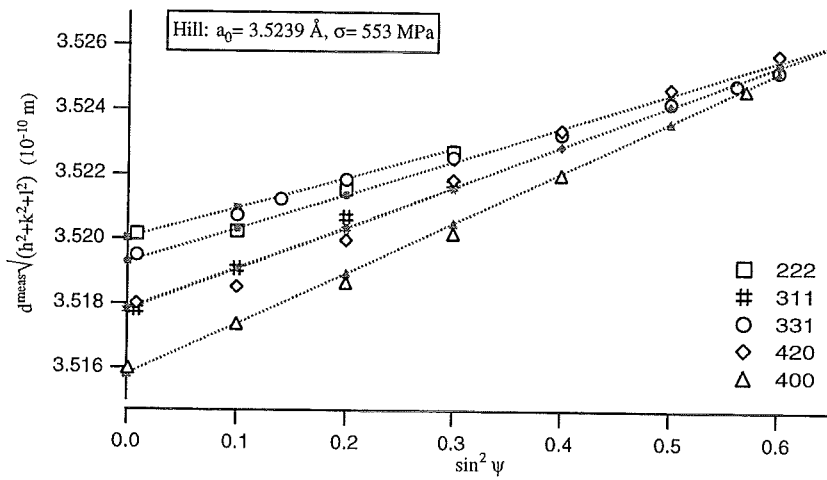
Verder valt op dat metingen aan de {222}-reflectie en de {331}-reflectie min of meer op een lijn liggen. Dat duidt op een meetfout, hoewel de uit de fit bepaalde spanningsvrije roosterconstante ($a_0=3,5235 \text{ \AA}$) goed met de literatuurwaarde overeenkomt. Als de standaardmeting gebruikt zou worden om te corrigeren voor deze meetfout, wordt de

Metingen aan preparaat 250 °C, op ω -diffractometer



figuur 27: Het Vook en Witt-model gefit aan metingen aan de laag die bij 250 °C is opgedampt. De metingen zijn gedaan op de ω -diffractometer met koperstraling.

Metingen aan preparaat 250 °C, op ω -diffractometer



figuur 28: Het model van Hill gefit aan metingen aan een laag die bij 250 °C is opgedampt. De metingen zijn gedaan op de ω -diffractometer met koperstraling.

overeenstemming tussen de modellen en de meting nog slechter: de $\{222\}$ - $\sin^2 \psi$ -plot komt dan zelfs onder de $\{331\}$ -plot te liggen, wat onvoorstelbaar is (zie 3.5.3). Kennelijk is de standaard niet bruikbaar om de metingen aan deze laag te corrigeren.

De helling van de lijn door de metingen aan de $\{420\}$ -reflectie is steiler dan de berekende lijn. Dit is ook zo als met een ander model (Hill of Reuss) gefit wordt.

Beide verschijnselen samen (het samenvallen van de lijnen door de $\{331\}$ -reflectie en de $\{222\}$ -reflectie en de steilheid van de $\{420\}$ - $\sin^2 \psi$ -plot) hebben tot gevolg dat de fits van alle drie de modellen aan de metingen ongeveer even goed zijn. Op grond van deze metingen is dus niet te zeggen welk model meer van toepassing is. Wel is duidelijk dat de rek parallel aan het oppervlak in dit preparaat ($\varepsilon=1,37 \cdot 10^{-3}$) kleiner is dan in de preparaten die bij 70 °C zijn opgedampt ($\varepsilon=2,11 \cdot 10^{-3}$ en $\varepsilon=2,89 \cdot 10^{-3}$).

5.5 Het preparaat opgedampt bij 250 °C

5.5.1 Textuur

De intensiteiten van de $\{222\}$ - en $\{400\}$ -reflectie zijn uitgezet in figuur 24 en 25. In de figuren is duidelijk te zien dat zowel de $\langle 111 \rangle$ -draadtextuur als de $\langle 100 \rangle$ -draadtextuur aanzienlijk sterker zijn dan in de preparaten die bij lagere temperatuur zijn opgedampt.

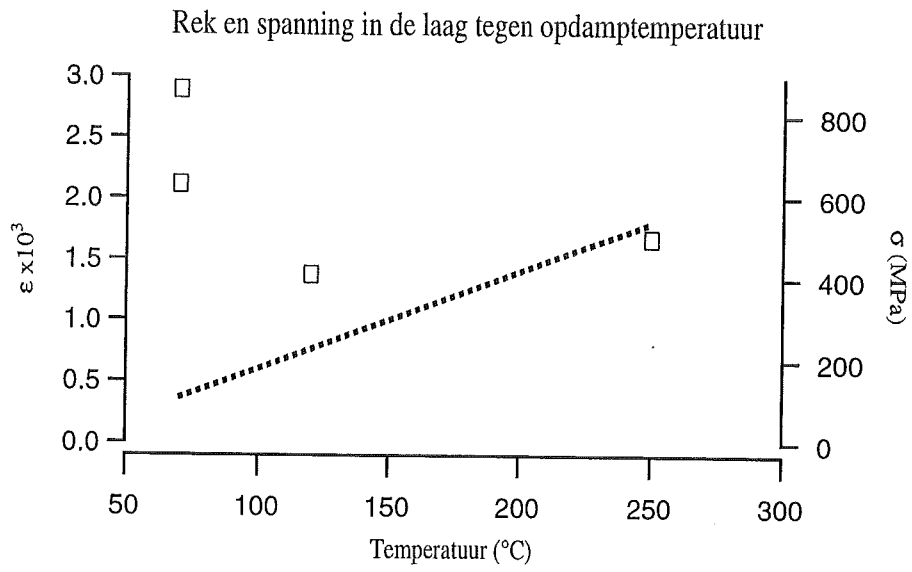
5.5.2 Spanning

Het resultaat van de spanningsmeting aan het preparaat dat bij 250 °C is opgedampt, is te zien in figuur 27. In figuur 28 is te zien dat het Hill-model de beter bij de metingen past, hoewel het model van Vook en Witt de meting nog niet slecht beschrijft.

Ook hier is het zo dat de meting aan de $\{222\}$ -reflectie bij $\psi=0$ afwijkt van de andere metingen aan die reflectie. De lijn door de andere metingen aan de $\{222\}$ -reflectie ligt bij dit preparaat zelfs onder de $\{331\}$ - $\sin^2 \psi$ -plot. Kennelijk is er wel iets aan de hand met deze metingen. Dit effect zou wel eens te maken kunnen hebben met de textuur. In ieder geval is het zo dat de meetpunten van de $\{222\}$ -reflectie bij kanteling een vrij grote meetfout hebben, omdat de intensiteit van die reflectie bij kanteling erg laag is. Opvallend is ook dat de meting aan de $\{400\}$ -reflectie bij $\psi=0$ niet afwijkt van de lijn door de andere metingen aan de $\{400\}$ -reflectie, terwijl er wel een vrij sterke $\langle 100 \rangle$ -draadtextuur is.

Omdat de invloed van de textuur op de spanningsmeting in te kunnen schatten, zijn in de figuur twee extra metingen aan de $\{331\}$ -reflectie opgenomen, bij $\omega=22^\circ$ en $\omega=48,5^\circ$. Die kantelhoeken zijn zo gekozen, dat de gemeten diffractiepiek mede afkomstig is van kristallen met de een $\{111\}$ -vlak aan het oppervlak. Het blijkt dat die twee punten op de lijn door andere $\{331\}$ -metingen liggen (zie figuur 27 of 28). Kennelijk worden metingen onder een kantelhoek niet sterk beïnvloed door de textuur in de laag. Het effect van een (gedeeltelijke) draadtextuur op metingen onder een hoek met het oppervlak (de hoofdas van de textuur staat loodrecht op het oppervlak) is over het algemeen niet erg groot, omdat bij dergelijke metingen ook veel kristallen die niet de voorkeursoriëntatie hebben in de meting bijdragen.

Ook bij dit preparaat loopt de $\{420\}$ - $\sin^2 \psi$ -plot schuiner dan de berekende plot. Dit is weer onafhankelijk van het gebruikte model, en duidt dus op (kleine) meetfouten.



figuur 29: De rek parallel aan het oppervlak, berekend uit het model van Vook en Witt, uitgezet tegen de opdamptemperatuur.

5.6 Het preparaat opgedampt bij 500 °C

Uit röntgendiffractiemetingen aan het preparaat dat is opgedampt bij 500 °C blijkt dat het nauwelijks of geen zuiver nikkel bevat. Uit de overzichtsscan blijkt dat een aantal Ni-Si verbindingen is ontstaan. De vreemde structuur die zichtbaar is in de SEM-foto (figuur 11) is kennelijk een gevolg van chemische reacties die hebben plaatsgevonden.

De vorming van Ni-Si verbindingen had wellicht voorkomen kunnen worden door een siliciumplak met een oxidelaag te gebruiken. Aan dit preparaat zijn verder geen metingen gedaan.

5.7 Spanning als functie van de temperatuur

In figuur 29 is de rek parallel aan het oppervlak, die berekend is uit de fits van het Vook en Witt-model, uitgezet tegen de opdamptemperatuur. Ter vergelijking is in dezelfde figuur de thermische rek die bij afkoelen vanaf de depositietemperatuur in de laag ontstaat getekend (formule 1 met $\alpha_l=12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ en $\alpha_s=4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Het verschil tussen de thermische rek en de gemeten rek is een maat voor de groeispanning, mits er geen vloeit tijdens het afkoelen heeft plaatsgevonden. Uit de grafiek kan geconcludeerd worden dat de groeispanning bij opdampen bij 250 °C zeer laag is. Verder is opvallend dat een verhoging van de opdamptemperatuur van 70 °C naar 120 °C een aanzienlijke verandering van de rek geeft.

Op de rechter as in figuur 29 staan de waarden van de spanning die bij de gemeten rek parallel aan het oppervlak horen. Om de spanning te berekenen, is de elastische constante A voor het Vook en Witt-model gebruikt. De waarde van deze constante voor nikkel is $3,35 \text{ TPa}^{-1}$ (zie bijlage A). De lijn van de thermische spanning voldoet dus aan formule 3.

5.8 Trekproef

Het is gebleken dat de uitvoering van de trekproef en de preparaatbereiding, zoals beschreven in 4.4 afdoende is om het breken van het preparaat, wanneer de aanklemschroef bij een temperatuur van ca. -40 °C wordt aangedraaid, te voorkomen.

Het uitvoeren van de trekproef op een gesputterde aluminiumlaag heeft aangetoond dat er een meetbare rek (eigenlijk röntgendiffractiepiekverschuiving) kan worden opgelegd met de proef. Kennelijk kan de stalen aandrukschroef voldoende hard worden aangedraaid om slip te voorkomen.

De trekproef met een nikkellaag op silicium is mislukt, omdat de laag tijdens het opwarmen loslaat van het substraat. Ook als een substraat met nikkellaag, zonder gebruik van de houder, wordt afgekoeld tot -45 °C en opgewarmd tot kamertemperatuur, laat de laag los tijdens het opwarmen. Uit het feit dat de laag pas tijdens het weer opwarmen van het preparaat loslaat, kan geconcludeerd worden dat er tijdens het afkoelen toch iets verandert in de laag. Waarschijnlijk treedt er vloeit op. De extra opgelegde rek bij afkoeling tot -45 °C is ongeveer $0,5 \cdot 10^{-3}$, een zesde van de al in de laag aanwezige rek.

De laag heeft in stukken van ca. 1x1 cm losgelaten. De losse stukken nikkellaag krullen na het loslaten meteen op. Dat duidt op de aanwezigheid van een spanningsgradiënt in de laag. De grootte van die spanningsgradiënt kan geschat worden uit de kromtestraal en de dikte van de film. De kromtestraal van de opgerolde stukjes nikkellaag (ordegrootte 1 mm) is zo groot ten opzichte van de laagdikte (500 nm) dat de geschatte spanningsgradiënt klein is.

De grootste stukken nikkellaag die hebben losgelaten, zijn gebruikt voor het maken van de spanningsvrije standaard.

5.9 Gloeiproef

Na 4 uur gloeien op 120 °C vertoont het preparaat een sterke <111>-draadtextuur, gecombineerd met een zwakkere <100>-draadtextuur. Daarbij zijn de diffractiepieken veel smaller geworden: de volle breedte op halve hoogte is typisch 0,3 °2θ i.p.v. 2 tot 3 °2θ. Er is kennelijk rekristallisatie opgetreden. De reflecties zijn door de sterke draadtextuur alleen onder bepaalde kantelhoeken zichtbaar, waardoor het onmogelijk is de spanningsmeting aan dit preparaat op dezelfde manier uit te voeren als aan de andere preparaten. Er is daarom geen spanningsmeting aan dit preparaat uitgevoerd.

Waarschijnlijk is er dankzij de rekristallisatie nauwelijks spanning aanwezig in het preparaat. Er kan wel enige thermische spanning ontstaan zijn bij het afkoelen naar kamertemperatuur. De opgelegde rek daarbij is ongeveer $8 \cdot 10^{-4}$ parallel aan het oppervlak.



6. Discussie

6.1 Spanningsvrije standaard

De in dit onderzoek gebruikte spanningsvrije standaard is gemaakt van een nikkellaag die bij 70 °C is opgedampt. Experimenteel is vastgesteld dat deze standaard gebruikt kan worden om de röntgendiffractiespanningsmetingen aan de lagen die bij 70 °C zijn opgedampt te corrigeren voor systematische afwijkingen. Het is ook gebleken dat de standaard niet gebruikt kan worden om de spanningsmeting aan lagen die bij hogere temperatuur zijn opgedampt te corrigeren.

Hieruit kan geconcludeerd worden dat er in de berekende gemiddelde roosterspatie beïnvloed wordt door effecten die van de opdamptemperatuur afhangen. Dat moeten dan wel effecten zijn die met het preparaat en niet met het meetinstrument te maken hebben. Waarschijnlijk spelen zowel de textuur als de kristal grootte (of in ieder geval de diffractiepiekbreedte) hier een belangrijke rol. Eventueel kunnen ook tweelingen (of andere roosterfouten) piekverschuiving veroorzaken. De dichtheden van dergelijke roosterfouten kunnen van preparaat tot preparaat verschillen.

Hoewel de standaard niet geschikt is om de metingen aan de lagen die bij 120 °C en 250 °C zijn opgedampt, te corrigeren, kan deze wel gebruikt worden als schatting voor de piekverschuiving ten gevolge van systematische effecten in de preparaten. De uit de piekverschuiving bepaalde verschillen in roosterspatie bij metingen aan de spanningsvrije standaard (ca. $2 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$ in $d^{meas} \cdot \sqrt{\Sigma h^2}$) is aanzienlijk kleiner dan de door spanning veroorzaakte piekverschuivingen bij metingen aan de lagen die bij 120 °C en 250 °C zijn opgedampt (ca. $6 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$ in $d^{meas} \cdot \sqrt{\Sigma h^2}$). De invloed van piekverschuiving ten gevolge van systematische afwijkingen (zowel van instrumentele als van andere aard) op de metingen is dus vrij klein, zodat op grond van de gemeten $\sin^2 \psi$ -plots toch redelijk betrouwbare uitspraken gedaan kunnen worden.

6.2 Reproduceerbaarheid opdampen

Uit de metingen blijkt dat er verschil is tussen de ronde en de vierkante preparaten die bij 70 °C zijn opgedampt. Met name de spanning in de lagen verschilt behoorlijk: $\varepsilon=2,11 \cdot 10^{-3}$ in de vierkante preparaten en $\varepsilon=2,89 \cdot 10^{-3}$ in de ronde preparaten. De meest waarschijnlijke verklaring voor het verschil in rek tussen de vierkante en de ronde preparaten, die bij 70 °C zijn opgedampt, is een klein verschil in opdamptemperatuur; als in figuur 29 een van de twee punten die bij 70 °C zijn getekend eigenlijk ca. 10 °C naar rechts of naar links liggen, liggen alle meetpunten weer op een vloeiende lijn. Een dergelijk temperatuurverschil tussen beide preparaten is ook niet ondenkbaar, omdat de hoeveelheid straling die van de opdambron afkomstig is, de belangrijkste oorzaak van de opwarming, niet elke keer hetzelfde is. Bij het opdampen bij hogere temperatuur is de onzekerheid in de substraattemperatuur veel kleiner, omdat de temperatuur constant wordt gemeten.

Het is ook niet ondenkbaar dat er nog andere factoren van invloed zijn op de spanning, zoals bijvoorbeeld de druk tijdens het opdampen, de oppervlaktegesteldheid van het substraat, de zuiverheid van het opdampmateriaal en kleine fluctuaties in de opdampsnelheid. Naar de invloed van deze factoren op de spanning in de laag kan nu slechts gegist worden. Uitgebreider onderzoek zou hier meer informatie over kunnen geven.



6.3 Geldigheid verschillende modellen

Een van de onderzoeksvragen is welk röntgenelastisch model het verloop van de gemiddelde roosterspatie voor elke reflectie het beste beschrijft. Uit de metingen blijkt dat niet voor elk preparaat hetzelfde model van toepassing is. Voor de laag die bij 70 °C is opgedampt is het model van Vook en Witt het meest geschikt, terwijl de metingen aan de laag die bij 250 °C is opgedampt het best beschreven worden door het model van Hill. Bij de daartussen liggende temperatuur, 120 °C, is onduidelijk welk model het beste is.

De overgang van het Vook en Witt-model naar het model van Hill gaat gelijk op met afname van de groeispanning en toename van de thermische spanning in de laag. Het ligt dus voor de hand te concluderen dat thermische spanning in de nikkellaag beter met het model van Hill beschreven kan worden, terwijl groeispanning beter door het model Vook en Witt beschreven wordt.

Het is echter ook niet onwaarschijnlijk dat de overgang van het Vook en Witt-model naar het Hill-model samenhangt met een overgang in microstructuur; de vorm en grootte van de kristallen hangt sterk samen met de elastische interactie tussen de kristallen.

Op grond van de metingen in dit verslag kan niet gezegd worden wat de oorzaak is van het verschil tussen de resultaten, wat betreft de geldigheid van de verschillende modellen voor de spanningsmeting aan de verschillende lagen.

6.4 Correlatie piekbreedte en spanning

Uit de metingen is gebleken dat de röntgendiffractiepiekbreedte van de spanningsvrije standaard kleiner is dan van de gespannen laag. Dat duidt er op dat de spanning in de laag bijdraagt aan de piekbreedte. Dat de spanning in de laag niet het enige is dat bijdraagt aan de piekbreedte blijkt duidelijk uit het feit dat de piekbreedte van de standaard nog aanzienlijk is. Een ondersteuning voor de conclusie dat de piekbreedte onder andere afhangt van de spanning in de laag, is dat de piekbreedte van de lagen die bij 70 °C zijn opgedampt met de hogere spanning (de ronde preparaten) ook groter is dan die van de lagen met een lagere spanning (zie figuur 12 en 13).

De toename van de piekbreedte met toenemende spanning heeft waarschijnlijk te maken met het feit dat een toenemende spanning een toenemende (absolute) spreiding in de spanning tot gevolg heeft. Daarbij kan zowel gedacht worden aan het ontstaan van spanningsgradiënten als aan het verschil in rek tussen de verschillende kristallen, dat uit de röntgenelastische modellen volgt.

Op grond van de metingen kan niet gezegd worden welk effect de belangrijkste bijdrage heeft in de toename van de piekbreedte, die het gevolg is van de toename van spanning.

Opmerkelijk is verder dat diffractiepiekbreedte van de laag die bij 250 °C is opgedampt wel kleiner is dan van de laag die bij 120 °C is opgedampt, terwijl de spanning wel hoger is. Effecten zoals kristalgrootte en dislocatiedichtheid spelen hier kennelijk een grotere rol dan het verschil in spanning.



6.5 Haalbaarheid trekproef

Hoewel de meeste praktische problemen bij het gebruik van de trekproefhouder zijn overwonnen, is de trekproef mislukt, omdat de hechting van de nikkellaag niet goed genoeg is. Het is moeilijk in te schatten of de hechting eenvoudig te verbeteren is of niet. De eenvoudigste oplossing is wellicht een laag op te dampen van een materiaal dat beter op silicium hecht. Het gebruik van een ander substraatmateriaal is ook te overwegen, maar daarbij moet er wel rekening mee gehouden worden dat de thermische uitzettingscoëfficiënt van dat materiaal (flink) kleiner moet zijn dan die van de houder (die is nu van staal⁶ ($\alpha=12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)). Daardoor vallen aluminium en staal af als substraatmateriaal, tenzij een trekproefhouder van een materiaal met een hogere thermische uitzettingscoëfficiënt (bijv. roestvast staal of messing) gemaakt wordt.

Als dit probleem opgelost is, is de rek die met de houder kan worden opgelegd voldoende groot om meetbaar te zijn. Het beantwoorden van de vraag met welk röntgenelastisch model de extra opgelegde rek het best beschreven kan worden, zal nog wel praktische problemen met zich meebrengen, omdat de metingen dan erg nauwkeurig moeten zijn.

6.6 Gloeiproef

De gloeiproef heeft nogal een opmerkelijk resultaat opgeleverd: na 4 uur gloeien op 120 °C van een laag die bij 70 °C is opgedampt is de structuur sterk verschillend van die van een laag die bij 120 °C is opgedampt. Het ligt voor de hand te veronderstellen dat relaxatie in een opgedampte laag langzamer verloopt dan relaxatie tijdens het opdampen (verschil oppervlakte-/bulk-mobiliteit). Experimenteel is gevonden dat de na het opdampen gegloeide laag vergeleken met de bij hogere temperatuur opgedampte laag een sterke textuur heeft en erg smalle röntgendiffractiepieken. De gegloeide laag is dus veel sterker gerelaxeerd (gerekristalliseerd zelfs, waarschijnlijk), dan de laag die bij hogere temperatuur is opgedampt.

Er zijn meerdere oorzaken denkbaar voor dit verschil. Allereerst is er de tijd. De tijd dat er gegloeid is, is langer dan de totale tijd dat het preparaat dat bij 120 °C is opgedampt een temperatuur boven kamertemperatuur heeft gehad. Het is echter wel onwaarschijnlijk dat er zoveel verschil is tussen grofweg 2 uur warm zijn en 4 uur gloeien.

Het kan ook zijn dat de hoge spanning die in de laag die bij 70°C is opgedampt aanwezig is, de rekristallisatie bevordert. Het is voorstelbaar dat als er tijdens het opwarmen vloeit heeft plaatsgevonden, tegelijkertijd rekristallisatie optreedt.

Andere factoren die een rol kunnen spelen zijn: de kleinheid van de korrels, de dislocatiedichtheid in de laag, verontreinigingen in de laag en (misschien) de argonatmosfeer bij het gloeien.

7. Conclusies

De meest opvallende conclusies die uit het onderzoek naar voren zijn gekomen worden zijn achtereenvolgens:

Als de substraattemperatuur waarbij een nikkellaag wordt opgedampt hoger wordt, is de bijdrage van de thermische spanning in de totale gemeten spanning steeds groter. Als aangenomen kan worden dat er in het onderzochte temperatuurgebied (tot 250 °C) geen of weinig vloeï plaatsvindt tijdens het afkoelen, dan is de groeispanning al verwaarloosbaar bij een opdamptemperatuur van 250 °C (0,30 T_m).

Naast een lagere groeispanning wordt bij hogere opdamptemperatuur een sterkere kristallografische textuur waargenomen. Zowel de <111>- als de <100>-draadtextuur worden steeds sterker.

De microstructuur van de laag is ook afhankelijk van de opdamptemperatuur. Uit de piekbreedtemetingen en de microscoopfoto's kan worden geconcludeerd dat bij toenemende temperatuur de kristalgrootte toeneemt en het aantal defecten in de laag afneemt.

De piekbreedte van de röntgendiffractiepieken neemt af als de spanning in de laag wordt weggenomen. De piekbreedte is dus niet alleen een gevolg van de microstructuur, maar ook van de spanning in de laag.

Om vast te stellen welk elastisch model een preparaat goed beschrijft, moeten de systematische afwijkingen in de meting klein zijn. Het verdient daarom de voorkeur om ofwel meerdere $\sin^2 \psi$ -plots te meten, ofwel gebruik te maken van een geschikte standaard en liefst beide.

Een spanningsvrije standaard is niet zonder meer geschikt om een röntgendiffractie-spanningsmeting voor systematische afwijkingen te corrigeren. Experimenteel is vastgesteld dat de in dit onderzoek gebruikte standaard alleen geschikt is om de metingen aan de lagen die bij 70 °C zijn opgedampt, te corrigeren.

Het Vook en Witt model beschrijft de metingen aan de lagen die bij 70 °C zijn opgedampt het best. De metingen aan de lagen die bij hogere temperatuur zijn opgedampt, vertonen minder overeenstemming met het Vook en Witt-model. De meting aan de laag die bij 250 °C is opgedampt wordt het best door het model van Hill beschreven. Op grond van de metingen is niet te zeggen of dat een gevolg is van de verschillen in microstructuur of een verschil in de manier waarop de spanning is ontstaan: door groei of thermisch.

De trekproef zoals die beschreven is in dit verslag, is bruikbaar om extra rek op te leggen aan een preparaat, mits de hechting tussen de laag en het substraat voldoende is.

Gloeien gedurende 4 uur bij 120 °C na opdampen bij 70 °C heeft een grote verandering in de microstructuur, waarschijnlijk door rekristallisatie, tot gevolg. Of de relaxatie bij gloeien sneller gaat dan bij opdampen valt op grond van de metingen niet met zekerheid te zeggen.

Bij het opdampen van nikkel op silicium bij een substraattemperatuur van 500 °C vindt een reactie tussen nikkel en silicium plaats. Dat resulteert in een laag van Ni-Si verbindingen.



8. Aanbevelingen

De geëigende weg om meer duidelijkheid te krijgen over de toepasbaarheid van de verschillende röntgenelastische modellen, is het uitvoeren van de trekproef. Zowel de piekverschuiving als de veranderingen van de piekbreedten wanneer een laag extra rek krijgt opgelegd met de trekproefhouder, zijn interessante gegevens. Uit de piekverschuiving kan duidelijk worden welk model het meest van toepassing is. De piekverbreding bij het aanleggen van extra rek kan aanvullende aanwijzingen geven over wat er precies in de laag gebeurt. Dit is wel een moeilijk gebied, waar zeker ook nog het een en ander aan modelvorming moet worden gedaan.

De trekproefhouder kan ook gebruikt worden om meer inzicht te krijgen in het effect van de microstructuur en de textuur op de spanningsmeting. Met name de invloed van textuur op de spanningsmeting is erg interessant, maar ook behoorlijk ingewikkeld. Bovendien is er eigenlijk altijd wel textuur in een preparaat aanwezig. Een goed begrip van de invloed van textuur op de spanningsmeting is dus (vrijwel altijd) noodzakelijk voor een goede interpretatie van een spanningsmeting. De invloed van textuur op de spanningsmeting is iets wat zich in principe ook wel leent voor theoretisch onderzoek: de meeste te verwachten effecten kunnen met berekeningen worden afgeschat.

Het verdient zeker ook de aanbeveling de proeven uit dit verslag uit voeren met een ander metaal. Door bijvoorbeeld een andere metaal met ongeveer hetzelfde smeltpunt, maar een sterkere of minder sterke elastische anisotropie te kiezen, kan meer zekerheid over de geldigheid van het Vook en Witt-model worden gekregen. Het is ook interessant juist proeven uit te voeren aan een metaal met een ander smeltpunt, om te zien of de microstructuur van dat metaal vergelijkbaar is met de in dit verslag gevonden structuren (een en ander natuurlijk als functie van de temperatuur). Daarbij is dan natuurlijk ook de vraag in welk temperatuurgebied het Vook en Witt-model van toepassing is.

Het is zeker de moeite waard om te proberen de resultaten van dit onderzoek te proberen te interpreteren met behulp van een berekening zoals die gegeven is door Itoh². Hij berekent de spanning in de laag uitgaande van de interatomaire aantrekkingskrachten in zijn kolommenmodel. Het is misschien zelfs mogelijk om op theoretische gronden een verband aan te geven tussen de berekeningen van Itoh en de resultaten van röntgen-diffractiespanningsmetingen. Ook daarbij is het interessant om de resultaten van de berekening en het experiment voor verschillende metalen naast elkaar te leggen.

Om meer inzicht te krijgen in rekristallisatie in de lagen en het ontstaan van textuur daarbij, kan de gloeiproef bij verschillende tijden en temperaturen uitgevoerd worden. Vervolgens kan met röntgendiffractie de textuur gemeten worden en een indruk van de kristalgrootte gekregen worden.

Om de microstructuur van opgedampte lagen beter te kunnen karakteriseren, moet meer onderzoek gedaan worden naar de invloed van de preparatie op de TEM-preparaten. Met name het voorkomen van opwarming tijdens de preparatie is verstandig. Daarbij kan gedacht worden aan chemisch dunnen of het gebruik van een gekoelde ion-mill. Daarnaast zou eigenlijk meer bekend moeten zijn over de invloed van schuren en polijsten op het preparaat.



Literatuurlijst

- ¹ E.S. Machlin, *Materials science in microelectronics*, Giro Press, 1995
- ² M. Itoh, M. Hori, S. Nadahara, *J. Vac. Sci. Technol. B* 9, (1991), 149
- ³ K.H. Muller, *J. Appl. Phys.* 62, (1987), 1797
- ⁴ C.C. Fang, F. Jones, V. Prasad, *J. Appl. Phys.* 74, (1993), 4472
- ⁵ M. van Leeuwen, *Groeispanning in gesputterde metaallagen*, literatuurscriptie TU Delft, 1998
- ⁶ David R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 73rd Edition, CRC Press, 1992
- ⁷ E.A. Brandes, G.B. Brooks (Eds), *Smithells Metals reference handbook*, 7th edition, Heinemann Ltd. Oxford, 1992
- ⁸ B.D. Cullity, *Elements of X-Ray diffraction*, second edition, Addison-Wesley, 1978
- ⁹ M. Hendriks, *X-Ray Diffraction Study of polycrystalline Silicon Layers*, disseration TH Delft, 1985
- ¹⁰ T.J. Vink, W. Walrave, J.L.C. Daams, A.G. Dirks, M.A.J. Somers, K.J.A. van den Akker, *J. Appl. Phys.* 74, (1993), 988
- ¹¹ Ch. Genzel, *Phys. Stat. Sol. (a)* 165, (1998), 347
- ¹² W.B. Pearson, *Lattice spacings and structures of metals and alloys*, Pergamon Press, 1958

Bijlage A

In deze bijlage is het concept artikel dat onderdeel is van het afstudeerwerk opgenomen. De nummers van de figuren, formules en literatuurverwijzingen beginnen opnieuw bij 1. Het artikel heeft een eigen bijlage, die Appendix A is genoemd.

1. Introduction

X-ray diffraction strain measurements are often used to determine the state of internal stress in thin films. Generally strain measurements of one reflection at several specimen tilt angles are carried out. The interpretation of these measurements in terms of macroscopic stress is not straightforward, since the single crystallites of virtually all metals are elastically anisotropic. Therefore a model has to be adopted to calculate the macroscopic average stress from the strains which have been measured by X-ray diffraction. In the past many different models have been proposed for this purpose. The most widely used of these are the models of Voigt, Reuss, Hill and Eshelby-Kröner¹. The interpretation of X-ray strain measurements using these models is fairly simple, since for all these models the so called $\sin^2 \psi$ -method can be used. This implies the measurement of the lattice spacing of one reflection at different tilt angles ψ . To calculate the stress in the film, which is in a state of rotationally symmetric plane stress, a straight line is fitted to the data. The stress can be calculated from the slope of the line, using the elastic constants which are provided by one of the models.

There are also other models to be found in literature, such as the Vook and Witt² model and the Bruggeman³ model. The relation between the measured strains and the macroscopic average stress (or strain) for these models has only been calculated for some specific cases, i.e. reflections or tilt angles, in literature, since the general form of the calculation requires the evaluation of lengthy expressions. In the present work, the Vook and Witt model was used to calculate the $\sin^2 \psi$ -plots, i.e. the strain in different crystallographic planes as a function of the tilt angle, for the case of rotationally symmetric plane stress.

The implications of the use of the Vook and Witt model were investigated by comparing the calculated $\sin^2 \psi$ -curves to those of the Voigt and Reuss models for the case of rotationally symmetric plane stress. Furthermore X-ray strain measurements on an evaporated nickel layer have been carried out and the results have been fitted using the different models. The accordance between the measurements and the Vook and Witt model is the experimental justification for the use of this model.

To our knowledge, this is also the first time that a calculation is given which provides proof that non-linear $\sin^2 \psi$ -plots are not necessarily a result of crystallographic texture, contrary to what is generally found in literature.

2. Theory

In the following an approach to the calculation of the measured strain as a function of the crystallographic plane hkl , the tilt angle ψ and the rotation angle φ , is presented.

In order to describe the problem, three coordinate systems are introduced:

- the \mathcal{S} -system: the specimen system. This cartesian system is fixed to the sample geometry. The \mathcal{S}_3 -axis is perpendicular to the sample surface and the \mathcal{S}_1 and \mathcal{S}_2 axes are in the surface plane.
- the \mathcal{L} -system: the laboratory system. This cartesian system is defined by the experiment: the strain is measured along the \mathcal{L}_3 axis. For X-ray diffraction measurements this is the direction of the diffraction vector of the measurement. The orientation of this system with respect to the \mathcal{S} system is defined by the angles φ and ψ .
- the \mathcal{C} -system: the crystal system. For cubic crystal systems, the axes are along the $\langle 100 \rangle$ -directions in the crystal lattice. For non-cubic crystal structures, a convention, such as the one given by Nye⁵, must be chosen to define the relation between the \mathcal{C} -system and the a, b and c directions in the crystal lattice. Literature values of the single crystal elastic constants are defined in this coordinate system.

In the following each tensor will be represented in one of the above coordinate systems.

The basis of the representation is indicated by a superscript, for example: $s_{ijkl}^{\mathcal{C}}$ is the representation of the compliance tensor on the crystal axes. The elements of this tensor are called the single crystal elastic constants⁵. Values of the single crystal elastic constants for most common materials can be found in the literature⁴.

For each crystallite the stress and strain tensors in the sample coordinate system, $\sigma^{\mathcal{S}}$ and $\varepsilon^{\mathcal{S}}$, satisfy the following equation:

$$\varepsilon_{ij}^{\mathcal{S}} = s_{ijkl}^{\mathcal{S}} \sigma_{kl}^{\mathcal{S}} = a_{im}^{\mathcal{SC}} a_{jn}^{\mathcal{SC}} a_{ko}^{\mathcal{SC}} a_{lp}^{\mathcal{SC}} s_{mnop}^{\mathcal{C}} \sigma_{kl}^{\mathcal{S}} \quad (1)$$

In this equation the Einstein notation convention for tensor products has been used⁵: an index which is mentioned twice in the right-hand terms means that a summation has to be made over all values of that index. This means that all elements of the strain tensor $\varepsilon_{ij}^{\mathcal{S}}$ have contributions of all elements of the stress tensor $\sigma_{kl}^{\mathcal{S}}$, multiplied by the appropriate element of the compliance tensor $s_{ijkl}^{\mathcal{S}}$. This convention will be used in all equations throughout this article.

The fact that the compliance tensor of a crystallite in the sample coordinate system, depends on the orientation of the crystallite (in the sample coordinate system) is made explicit in equation (1) by the direction cosines between the \mathcal{S} - and \mathcal{C} -system, $a_{ij}^{\mathcal{SC}}$ which are different for each crystallite orientation. Expressions for $a_{ij}^{\mathcal{SC}}$ in cubic crystallite systems are given in Appendix A.

Although both the stress and the strain tensor have nine (3×3) components, each tensor has only six independent components, since both tensors are symmetrical⁵. Equation 1 is thus a short notation for six equations, which connect six strain tensor components to six



stress tensor components. Consequently, a total of six stress and strain tensor components can be calculated when the other six are known.

In the following, a total of six stress and strain tensor components in the (sample) \mathcal{S} -system, are set to a fixed value (i.e. independent of crystallite orientation), so the other six can be calculated for each crystallite (as a function of its orientation in the \mathcal{S} -system). The six components of the stress and strain tensor that are independent of the orientation of the crystallite, will be called the model parameters. The choice of the model parameters involves which components are held constant as well as the values of these components. Examples are given in sections 2.4.x.

2.1 Mechanical elastic constants; plane state of stress/strain

The mechanical (macroscopic) elastic constants characterise the macroscopic average elastic behaviour of a polycrystalline aggregate of crystallites. The expected mechanical behaviour of the aggregate depends on the model parameters. In this section the calculation of mechanical elastic constants is presented. The calculated values of the mechanical elastic constants can be used to compare different elastic models.

The mechanical stress and strain tensor components are averages over all occurring crystallite orientations. In the following section $\langle \rangle$ indicates a mechanical macroscopic average of a tensor component.

Since it is impracticable to discuss the average macroscopic elastic constants for all possible model parameters, the discussion will be restricted to cases of rotationally symmetric stress and strain in the plane of the sample:

$$\begin{aligned} \langle \sigma_{11}^{\mathcal{S}} \rangle = \langle \sigma_{22}^{\mathcal{S}} \rangle = \sigma_{//}^{\mathcal{S}} \quad \langle \sigma_{12}^{\mathcal{S}} \rangle = \langle \sigma_{21}^{\mathcal{S}} \rangle = 0 \\ \langle \varepsilon_{11}^{\mathcal{S}} \rangle = \langle \varepsilon_{22}^{\mathcal{S}} \rangle = \varepsilon_{//}^{\mathcal{S}} \quad \langle \varepsilon_{12}^{\mathcal{S}} \rangle = \langle \varepsilon_{21}^{\mathcal{S}} \rangle = 0 \end{aligned} \quad (2)$$

The fact that both $\langle \sigma_{11}^{\mathcal{S}} \rangle = \langle \sigma_{22}^{\mathcal{S}} \rangle$ and $\langle \varepsilon_{11}^{\mathcal{S}} \rangle = \langle \varepsilon_{22}^{\mathcal{S}} \rangle$ implies that the mechanical behaviour is isotropic in the plane of the sample, the sample is transversely isotropic.

The state of stress and strain in a thin film on a substrate is normally rotationally symmetric, as specified in equation (2), and therefore the film is transversely isotropic. Furthermore, the film is in a state of plane stress, all mechanical average stress components perpendicular to the film are zero:

$$\langle \sigma_{3i}^{\mathcal{S}} \rangle = \langle \sigma_{i3}^{\mathcal{S}} \rangle = 0 \quad (3)$$

The strain perpendicular to a stressed film is non-zero:

$$\langle \varepsilon_{33}^{\mathcal{S}} \rangle = \varepsilon_{\perp}^{\mathcal{S}} \quad (4)$$

To characterise the elastic behaviour of a rotationally symmetric film in a state of plane stress, two elastic constants A and B are defined:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{//}^{\mathcal{S}} &= A \cdot \sigma_{//}^{\mathcal{S}} \\ \varepsilon_{\perp}^{\mathcal{S}} &= B \cdot \sigma_{//}^{\mathcal{S}} \end{aligned} \quad (5)$$

To calculate A and B for a certain set of model parameters, the average stress and strain parallel and perpendicular to the sample surface should be calculated. The average is calculated by integrating the appropriate stress and strain tensor components in the sample coordinate system over all possible crystallite orientations. The expression for $a^{c\mathcal{L}}$ in terms of μ , λ and α as given in Appendix A, can be used for this purpose. The laboratory system and the sample system can be set to coincide; $a^{s\mathcal{L}}$ is the unit matrix. The resulting

expression for a^{CS} is inserted in equation (1) and the stress and strain tensor components can be calculated as a function of the crystallite orientation parameters μ , λ and α .

The average of a tensor component is a three-fold integral* :

$$\langle \sigma_{ij}^S \rangle = \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \sigma_{ij}^S d\alpha \sin \mu d\lambda d\mu \quad (6)$$

In the calculation of this average, the assumption is made that all crystallite-orientations have the same probability to occur, i.e. no texture is present. The same integral can be applied to the strain tensor. From ε_\perp^S , $\varepsilon_{//}^S$ and $\sigma_{//}^S$ the elastic constants A and B can be calculated using equation (5).

For mechanically isotropic aggregates (note that certain model parameters imply an isotropic aggregate, even when the single crystal is not isotropic), S_1^{mech} and $\frac{1}{2}S_2^{mech}$ can be used instead of A and B. These constants* are defined on principal axes, i.e. no shear stresses are applied:

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon_{11} \rangle &= (S_1^{mech} + \frac{1}{2}S_2^{mech}) \langle \sigma_{11} \rangle + S_1^{mech} \langle \sigma_{22} \rangle + S_1^{mech} \langle \sigma_{33} \rangle \\ \langle \varepsilon_{22} \rangle &= S_1^{mech} \langle \sigma_{11} \rangle + (S_1^{mech} + \frac{1}{2}S_2^{mech}) \langle \sigma_{22} \rangle + S_1^{mech} \langle \sigma_{33} \rangle \\ \langle \varepsilon_{33} \rangle &= S_1^{mech} \langle \sigma_{11} \rangle + S_1^{mech} \langle \sigma_{22} \rangle + (S_1^{mech} + \frac{1}{2}S_2^{mech}) \langle \sigma_{33} \rangle \end{aligned} \quad (7)$$

For the rotationally symmetric, plane stress state (see eqs (2), (3)), where the principal axes coincide with the S -axes, this leads to the following expressions:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{//}^S = \langle \varepsilon_{11}^S \rangle = \langle \varepsilon_{22}^S \rangle &= (2S_1^{mech} + \frac{1}{2}S_2^{mech}) \sigma_{//}^S \\ \varepsilon_\perp^S = \langle \varepsilon_{33}^S \rangle &= S_1^{mech} (\sigma_{11}^S + \sigma_{22}^S) = 2S_1^{mech} \sigma_{//}^S \end{aligned} \quad (8)$$

Comparison of equation (8) and equation (5) readily provides the relations between A and B and S_1^{mech} and $\frac{1}{2}S_2^{mech}$ for elastically isotropic aggregates:

$$\begin{aligned} A &= 2S_1^{mech} + \frac{1}{2}S_2^{mech} \\ B &= 2S_1^{mech} \end{aligned} \quad (9)$$

For elastically isotropic aggregates the average strain tensor on the principal axes can be used to calculate the average strain tensor in any coordinate system. In this tensor transformation only the principal strains contribute, since all other strain components are zero. For example, to calculate ε'_{33} , the strain along the 3-axis in a coordinate system which does not coincide with the principal axes:

$$\langle \varepsilon'_{33} \rangle = a_{31}a_{31} \langle \varepsilon_{11} \rangle + a_{32}a_{32} \langle \varepsilon_{22} \rangle + a_{33}a_{33} \langle \varepsilon_{33} \rangle \quad (10)$$

* In many cases the symmetry of the problem can be used to simplify the integral and thereby reduce the complexity (and thus duration) of the calculation. For example, the integration can be reduced to cover one-eighth of the unit sphere for cubic crystals. In the case of rotational symmetry in the S_1 - S_2 -plane, the averaging over α can be replaced by a simple average of σ_{11}^S and σ_{22}^S for one value of α .

* Note that it is also possible to use the more familiar constants E and ν for this purpose. Here S_1^{mech} and $\frac{1}{2}S_2^{mech}$ are used because of the analogy between these and the X-ray elastic constants (cf. 2.3).

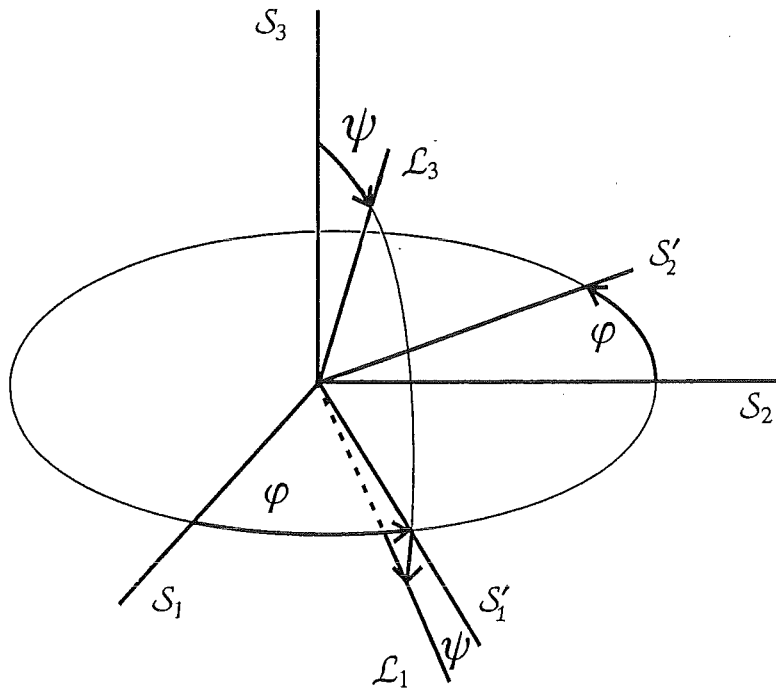


Figure 1: Definition of the Eulerian angles φ and ψ , which define the orientation of the measurement direction L_3 with respect to the \mathcal{S} -system. The \mathcal{S}' -system is used in Appendix A.

It is convenient to define the orientation of the coordinate system with respect to the principal axes in terms of the Eulerian angles ψ and φ , as shown in Fig. 1, because the transformation matrix for this transformation is given in Appendix A as $a^{\mathcal{L}S}$. The strain ε^{mech} in a direction which is tilted over ψ with respect to the specimen surface is calculated from equation (10) and the expressions for $a^{\mathcal{L}S}$ from appendix A, for the rotationally symmetric case (equation (2))¹:

$$\varepsilon^{mech} = \langle \varepsilon_{11}^S \rangle \sin^2 \psi + \langle \varepsilon_{33}^S \rangle \cos^2 \psi = \langle \varepsilon_{33}^S \rangle + \left(\langle \varepsilon_{11}^S \rangle - \langle \varepsilon_{33}^S \rangle \right) \sin^2 \psi \quad (11)$$

For the plane state of stress (equation (3)), the strain tensor values on principal axes which are given in equation (8) can be inserted in equation (11) to yield the mechanical analogy of the ‘ $\sin^2 \psi$ -formula’ (cf. 2.3):

$$\varepsilon^{mech} = (2S_1^{mech} + \frac{1}{2} S_2^{mech} \sin^2 \psi) \sigma_{//}^S \quad (12)$$

2.2 X-ray strain measurement

In X-ray measurements the strain is measured along a direction which is defined with respect to the sample surface, by the angles φ and ψ of the experimental geometry (see Fig. 1). The expression for $a^{\mathcal{L}S}$ as given in appendix A, is used to calculate the strain in the measurement direction from the strain tensor in the sample coordinate system:

$$\varepsilon_{33}^{\mathcal{L}} = a_{3i}^{\mathcal{L}S} a_{3j}^{\mathcal{L}S} \varepsilon_{ij}^S \quad (13)$$

The calculated strain $\varepsilon_{33}^{\mathcal{L}}$ depends on the model parameters and the crystallite orientation (equation (1), $a^{\mathcal{L}S}$) and the measurement direction (equation (13), $a^{\mathcal{L}S}$).

The X-ray experimental geometry defines a relation between crystallite orientation and measurement direction: the diffracting planes are perpendicular to the measurement direction. In terms of the coordinate-systems: the \mathcal{L}_3 -direction is perpendicular to the (hkl) -planes in the C -system. For cubic systems, the \mathcal{L}_3 -direction coincides with the $[hkl]$ -direction in the C -system. Since the orientation in the diffracting planes is not specified, there still is a range of possible orientations of crystallites that contribute to the measured strain. Therefore, in appendix A, the orientation in the diffracting planes is defined as the angle α between the $[0, l, -k]$ -direction and the \mathcal{L}_2 -axis. The $[0, l, -k]$ -direction is a direction in the diffracting planes, since it is perpendicular to the $[h, k, l]$ -direction. For a non-textured sample, it is now possible to calculate the average of the strain in all crystallites contributing to the measurement in the following way:

$$\varepsilon^{meas} = \langle \varepsilon_{33}^{\mathcal{L}} \rangle_{\alpha} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \varepsilon_{33}^{\mathcal{L}} d\alpha \quad (14)$$

For textured samples, it is possible to insert a distribution function in equation (14), to incorporate crystallographic texture, by giving higher weight to some orientations (i.e. values of α).



2.3 X-ray elastic constants

For X-ray diffraction stress measurements of specimens in a rotationally symmetric (equation (2)) plane state of stress (equation (3)), the so-called $\sin^2 \psi$ -method is often used: the strain in a certain reflection is measured at different tilt angles ψ with respect to the sample surface. For this case the result of the calculation in section 2.2 is often expressed in the form of the so-called $\sin^2 \psi$ -formula:

$$\varepsilon^{meas} = (2S_1^{hkl} + \frac{1}{2} S_2^{hkl} \sin^2 \psi) \sigma_{//}^S \quad (15)$$

Although both equation (15) and equation (12) can be used to calculate the average stress in a sample from strain measurements in different directions, there is a large difference. Equation (15) is the expression for the X-ray strain measurement: ε^{meas} is the average strain in the crystallites which contribute to the diffraction peak, whereas equation (12) is the expression for the mechanical measurement: ε^{mech} is the average strain in all crystallites. Hence the dependence of the X-ray elastic constants S_1^{hkl} and $\frac{1}{2} S_2^{hkl}$ from the measured reflection hkl .

It can be proved⁶ that equation (15) is valid for polycrystalline aggregates which are mechanically (i.e. on the macroscopic scale) elastically isotropic only, as is equation (12).

2.4 The choice of model parameters

In the above the model parameters have not been inserted in the equations. For the choice of the model parameters, i.e. the components of the stress and strain tensor in the sample coordinate system which are equal for all crystallites, a range of possibilities exists. In the past only a few types of model parameters have been suggested in the literature. In the following sections three approaches will be presented. The first two are the well known Voigt and Reuss approach. The application of both approaches to biaxially stressed thin films serves as an illustration of the calculations as outlined in the previous sections.

The third example is the Vook and Witt approach. The result of this approach has never been fully calculated. Only the solutions for some specific cases can be found in literature^{2,7}.

2.4.1 The Voigt approach

In the Voigt approach the strain tensor in the S -system is equal for all crystallites⁸. The stress tensor in each crystallite can be calculated from equation (1). The mechanical elastic constants can be calculated from equations (5) and (6).

The result of the calculation is given in analytical form in the literature. Use is made of the fact that the Voigt assumption yields a mechanically isotropic aggregate (this follows from symmetry), and thus the macroscopic elastic constants can be expressed in terms of S_1^{mech} and $\frac{1}{2} S_2^{mech}$. Also, the strain which is measured in an X-ray measurement is equal to the macroscopic strain, since the strain tensor (in the sample system) is the same for all crystallites. Thus, the strain which is measured in an X-ray measurement can be calculated from the stress parallel to the sample surface using either equation (12) or (15), using the same elastic constants. For the Voigt model the elastic constants are:

$$S_1^{hkl} = S_1^{mech} = \frac{(s_{1111}^c - s_{1122}^c - 2s_{1212}^c)(s_{1111}^c + 2s_{1122}^c) + 10s_{1122}^c s_{1212}^c}{3s_{1111}^c - 3s_{1122}^c + 4s_{1212}^c} \quad (16)$$

$$\frac{1}{2} S_2^{hkl} = \frac{1}{2} S_2^{mech} = \frac{10s_{1212}^c (s_{1111}^c - 2s_{1122}^c)}{3s_{1111}^c - 3s_{1122}^c + 4s_{1212}^c}$$

The relation between this result, which can be found in literature^{1,9} and the calculations in section 2.1, is given by equation (9).

2.4.2 The Reuss approach

In the Reuss approach the stress tensor (in the S -system) is equal for all crystallites¹⁰. The strain tensor in the S -system in each crystallite can be calculated from equation (1). The calculations in sections 2.1 and 2.2 can be used to calculate the macroscopic elastic constants and the expected strain for an X-ray strain measurement.

The result of this calculation can also be given in analytical form. As in the Voigt case, use is made of the fact that an aggregate which satisfies the Reuss-assumption is mechanically isotropic and the mechanical elastic constants S_1^{mech} and $\frac{1}{2} S_2^{mech}$ can be used. The values of these constants are given by Möller and Martin¹¹:

$$S_1^{mech} = s_{1122}^c + \frac{1}{5}(s_{1111}^c - s_{1122}^c - 2s_{1212}^c) \quad (17)$$

$$\frac{1}{2} S_2^{mech} = s_{1111}^c - s_{1122}^c - \frac{3}{5}(s_{1111}^c - s_{1122}^c - 2s_{1212}^c)$$

The relation between this result and the calculation in section 2.1 is given by equation (9).

Since the aggregate is mechanically isotropic, the X-ray measurement of specimen in a state of rotationally symmetric plane stress (eqs (2) and (3)) satisfies the $\sin^2 \psi$ -formula, equation (15). The values of the X-ray elastic constants are given by Möller and Martin¹¹:

$$S_1^{hkl} = s_{1122}^c + (s_{1111}^c - s_{1122}^c - 2s_{1212}^c) \frac{h^2 k^2 + k^2 l^2 + l^2 h^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2} \quad (18)$$

$$\frac{1}{2} S_2^{hkl} = s_{1111}^c - s_{1122}^c - 3(s_{1111}^c - s_{1122}^c - 2s_{1212}^c) \frac{h^2 k^2 + k^2 l^2 + l^2 h^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2}$$

2.4.3 The Vook and Witt approach

In the Vook and Witt² approach the following assumptions are made: (i) the *strain* is rotationally symmetric in the plane of the film (equation (2)) and (ii) equal for all crystallites and (iii) the *stresses* perpendicular to the layer are zero for all crystallites. Vook and Witt assumed that this situation would exist in a thermally stressed thin layer. The following stress and strain tensor elements are fixed by these assumptions, where ε is the strain parallel to the sample surface:

$$\varepsilon_{11}^S = \varepsilon_{22}^S = \varepsilon \quad (19)$$

$$\varepsilon_{12}^S = \varepsilon_{21}^S = 0$$

$$\sigma_{i3}^S = \sigma_{3i}^S = 0$$

The restrictions which are imposed by the symmetry of the stress and strain tensors⁵, are indicated by =. This leaves only six independent stress and strain tensor components

($\varepsilon_{11}^S, \varepsilon_{22}^S, \varepsilon_{21}^S$ and σ_{i3}^S) which are fixed by the model parameters, indicated by =^{def}. With

these, equation (1) can be solved. In this case the easiest way is to first solve σ_{11}^S , σ_{22}^S and $\sigma_{12}^S = \sigma_{21}^S$ from the following set of equations:

$$\begin{aligned}\varepsilon_{12}^S &= s_{1211}^S \sigma_{11}^S + s_{1222}^S \sigma_{22}^S + 2s_{1212}^S \sigma_{12}^S = 0 \\ \varepsilon_{11}^S &= s_{1111}^S \sigma_{11}^S + s_{1122}^S \sigma_{22}^S + 2s_{1112}^S \sigma_{12}^S = \varepsilon \\ \varepsilon_{22}^S &= s_{2211}^S \sigma_{11}^S + s_{2222}^S \sigma_{22}^S + 2s_{2212}^S \sigma_{12}^S = \varepsilon\end{aligned}\quad (20)$$

With these the stress tensor on sample coordinates σ^S is completely solved and the strain tensor in the sample system can be calculated for each crystallite, using equation (1).

Vook and Witt² only calculated the strain for measurements perpendicular to the surface. This is mathematically the most simple case, since the strain in the \mathcal{L}_3 -direction does not vary (see equation (14)) when the crystallite is rotated around the measurement axis (the surface normal), because of the rotational symmetry. Consequently, averaging over all α is not necessary. However, in other cases, when the measurement direction is not perpendicular to the sample surface, the averaging integral, equation (14), leads to lengthy expressions. These can best be evaluated numerically.

The calculated $\sin^2 \psi$ -plots are curved lines (see 4.1.2). Therefore it is impossible to calculate meaningful values of S_1 and $\frac{1}{2}S_2$. Some effort has been directed to finding another simple representation of the result, but none has been found.

Furthermore, a non-textured aggregate of crystallites satisfying the Vook and Witt assumptions is not mechanically isotropic (see 2.1), since the $\sin^2 \psi$ -plots are non-linear. The constants S_1^{mech} and $\frac{1}{2}S_2^{mech}$ can therefore not be used to characterise the elastic behaviour of the aggregate. The mechanical elastic constants A and B can be calculated using equations (2-6).

2.4.4 The empirical approach: the Hill-average

In practice, the Hill-average is often used to determine internal stress from $\sin^2 \psi$ measurements. The Hill-average implies use of the arithmetic mean values of S_1 and $\frac{1}{2}S_2$ from the Voigt and Reuss calculations in the $\sin^2 \psi$ -formula equation (15), to calculate the observed strain for different tilt angles and different reflections.

The Hill-average was originally introduced on experimental grounds; in experiments with externally applied loads it was found that the Hill-average gave the best estimate for the applied load¹².

There is however also some theoretical justification for the Hill-average: it can be shown that the Voigt and Reuss calculation are the thermodynamical limits for the calculation of mechanical elastic constants¹³. It should be noted that the fact that the *mechanical elastic constants* of a polycrystalline aggregate should be between the Voigt and the Reuss calculation does not necessarily imply that the *X-ray elastic constants* are between these bounds.

The equations of sections 2.1 and 2.2 cannot be used for the calculation of the Hill-average, since there are no model parameters for this model. The Hill average is directly calculated from the X-ray elastic constants and no assumptions are made for the stress and strain tensor elements. The mechanical elastic constants A and B can still be calculated using equation (9) and the Hill values of the mechanical elastic constants S_1^{mech} and $\frac{1}{2}S_2^{mech}$: the arithmetic mean values of S_1^{mech} and $\frac{1}{2}S_2^{mech}$ according to Voigt and Reuss.

3. Experimental

3.1 Nickel layer growth

Nickel films were evaporated onto silicon single-crystalline silicon substrates. The silicon substrates are pieces of wafers with a <111>-direction perpendicular to the sample surface. The wafers were cleaned with alcohol before deposition. The substrates were attached to a specimen holder which is mounted in a vacuum vessel. The vessel was pumped down to 10^{-8} mbar. Nickel was evaporated by heating pellets of the 99,998% pure metal with an electron beam. The distance between the evaporation source and the substrate was about 1 meter. During evaporation the pressure varied as a result of the outgassing of the nickel pellets and 'gettering' on the deposited nickel. The maximum pressure during evaporation was 10^{-7} mbar. During deposition the layer thickness was measured using a piezo crystal resonator. A 500 nm thick nickel layer was deposited at a rate of 2.5 Å/s.

Two separate runs using several substrates were made. Before the start of the deposition the substrate was at room temperature, but the substrate temperature rose to approximately 70 °C at the start of the layer deposition.

3.2 X-ray diffraction measurement

The X-ray diffraction measurements were carried out using a ω -diffractometer and a ψ -diffractometer. The ω -diffractometer is a Siemens 500 diffractometer which is capable of ω -tilting, i.e. tilting around the θ - 2θ -axis. The diffractometer is equipped with a Cu X-ray source and a diffracted beam monochromator to select the Cu- K_α radiation. Incident beam divergence was 1° and the receiving slit $0.01^\circ 2\theta$. For this type of measurement, the angle ω corresponds to the tilt angle ψ as defined in Figure 1.

The ψ -diffractometer is a Siemens d5000 diffractometer. The diffractometer is equipped with an Eulerian cradle, for ψ -tilting, i.e. tilting of the specimen around the axis in the plane of incident and diffracted beam. This diffractometer is also equipped with a Cu X-ray source and diffracted beam monochromator for Cu K_α radiation. A divergence slit of 2 mm width ($=1.0^\circ$), a separate height slit of 0.5 mm and a receiving slit of 0.2 mm ($=0.046^\circ 2\theta$) were used in all experiments. The irradiated height is approximately 1 mm. The tilt angle ψ for these measurements is identical to the angle ψ as defined in Figure 1.

3.2.1 Strain measurement

X-ray strain measurements should have an accuracy in the 10^{-4} to 10^{-5} range since the measured strains are in the order of 10^{-3} . X-ray measurements can be made to reproduce within this accuracy by using an experimental procedure which avoids specimen displacement, using sufficiently long counting times to reduce counting statistics and by controlling the measurement temperature and the temperature of the cooling water to within a few degrees Centigrade. Structural effects, i.e. reproducible deviations of the measurement can only be avoided by the use of a stress-free reference. Structural deviations in the determination of the average lattice spacing can be a result of both structural deviations in the diffraction measurement and deviations in the determination of

the average lattice spacing (i.e. peak position) from the measurement. Both effects are compensated for by the use of a stress-free reference. Optimum correction is achieved by the use of a stress-free reference which is in all aspects identical to the sample on which the strain measurement is carried out. The most important of these aspects are the peak width and texture of the sample since these can both influence the peak fitting and therefore the determination of the peak position. Moreover, when the peak width of the reference and the stressed sample are of the same magnitude, the same slits can be used for both measurements. Lastly, the thickness of the reference and the stressed sample should be identical to avoid specimen displacement due to transparency.

The measured strain can be calculated from the average lattice spacings of the stressed layer d^{meas} and of the stress-free reference d^{ref} for a certain reflection hkl and tilt angle ψ :

$$\varepsilon^{meas} = \frac{d^{meas} - d^{ref}}{d_0} \quad (21)$$

In this formula the literature value of the lattice spacing d_0 is used to calculate the strain, since the measured lattice spacings of both the reference and the stressed layer are subject to structural deviations.

To compare measurements of different reflections, both the numerator and the denominator of the right-hand side of equation (21) are multiplied by $\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ and $d_0 \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ is replaced by a_0 , the lattice constant:

$$\varepsilon^{meas} a_0 = (d^{meas} - d^{ref}) \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = \Delta d \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (22)$$

3.2.2 Determination of peak position

The measured peak profiles have been fitted with split pseudo-Voigt profiles, using Philips Profit 1.0. This programme fits a $K_{\alpha 1}$ and $K_{\alpha 2}$ peak with the same shape and a fixed intensity ratio (0.5) and wavelength difference and a linear background. The position of the middle at half the height of the $K_{\alpha 1}$ -peak has been determined for asymmetrical fits as well as symmetrical fits. The results for both fits are equal to within 0.01° . Values obtained from the symmetrical fits are converted to lattice spacing using Braggs law ($K_{\alpha 1}$ wavelength 1.540562 \AA) and used in the Results.

3.3 Production of the stress-free reference

The stress-free reference was obtained by removing a layer from its substrate. This has been accomplished by cooling the substrate with the layer to -45°C in alcohol and subsequently leaving it to warm up to room temperature. The layer detached itself from the substrate in pieces of approx. $5 \times 5 \text{ mm}$, during the warming up. These pieces were re-attached to a new substrate using a solution of bees wax in alcohol.

4. Results

4.1 Calculations

4.1.1 Mechanical elastic constants

The mechanical elastic constants have been calculated for the different approaches in sections 2.4.1 to 2.4.3, using the single crystal elastic constants of nickel. For a crystal of cubic symmetry, such as nickel, the compliance tensor on crystal axes s^C is filled with only three different constants⁵. The values of these constants are $S_{11}=7.67 \text{ TPa}^{-1}$, $S_{12}=-2.93 \text{ TPa}^{-1}$ and $S_{44}=8.23 \text{ TPa}^{-1}$ in the case of nickel⁴.

The macroscopic elastic constants A and B as mentioned in section 2.1 have been calculated for the three different models, using equations (2-6), and the results are presented in Table 1.

Table 1: Macroscopic elastic constants A and B of nickel for the different models.

	Voigt	Reuss	Vook and Witt
$A \text{ (TPa}^{-1}\text{)}$	3.02	3.45	3.35
$B \text{ (TPa}^{-1}\text{)}$	-2.42	-3.27	-3.07

The values of the macroscopic elastic constants for the Vook and Witt model are in-between the Voigt and Reuss values. This is as expected, since the Voigt and Reuss models are the thermodynamical bounds for the calculation of the mechanical elastic constants¹³.

4.1.2 Comparison of the models for X-ray measurements

To compare the three different models for X-ray measurements, $\sin^2 \psi$ -plots (i.e. the strain as a function of tilt angle ψ and reflection hkl) have been calculated for the three models. The plots have been calculated for the rotationally symmetric plane stress situation (cf. equation (2) and (3)) where the macroscopic average stress parallel to the sample surface is using 800 MPa:

$$\begin{aligned}
 \langle \sigma_{11}^s \rangle &= \langle \sigma_{22}^s \rangle = \sigma_{//}^s = 800 \text{ MPa} \\
 \langle \sigma_{12}^s \rangle &= \langle \sigma_{21}^s \rangle = 0 \\
 \langle \sigma_{3i}^s \rangle &= \langle \sigma_{i3}^s \rangle = 0
 \end{aligned} \tag{23}$$

The average strain parallel $\varepsilon_{//}^s$ to and perpendicular ε_{\perp}^s to the sample surface have been calculated from equation (6) for each model, using the values of A and B in Table 1 and the result is given in Table 2.

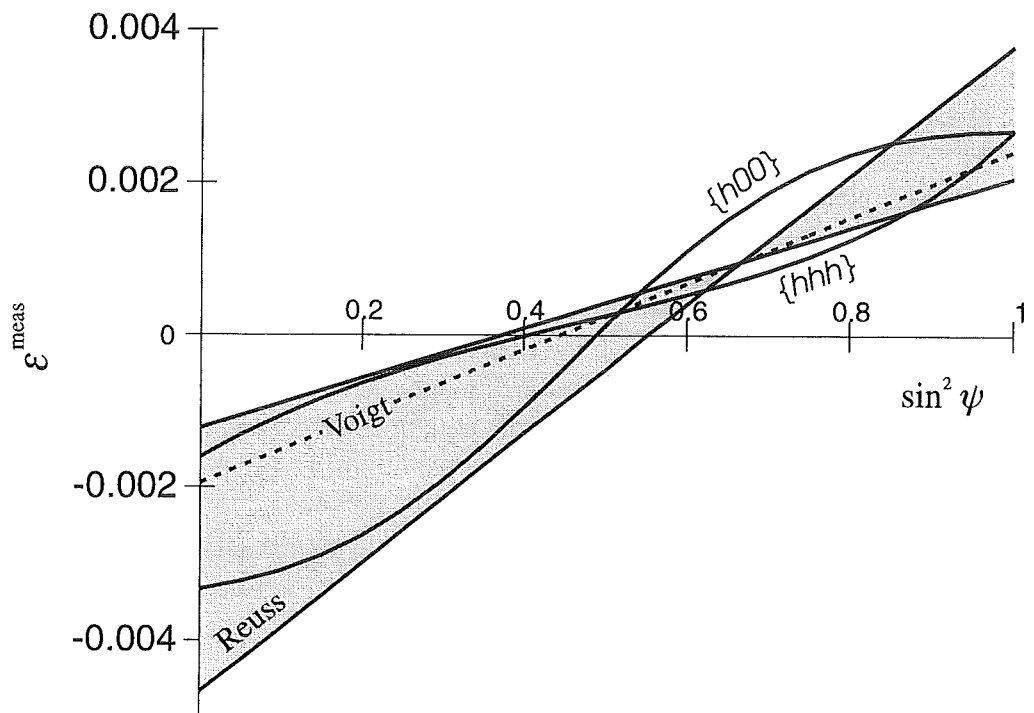


Figure 2: The calculated $\sin^2 \psi$ -plots for the Voigt, Reuss and Vook and Witt-models for a rotationally symmetric plane stress state. The macroscopic average stress parallel to the sample surface is 800 MPa. All Reuss-plots are within the lightly shaded area. For the Vook and Witt model only the {100}- and {111}-plots are drawn but the plots for the other reflections are between those of the {111}- and {100}-reflection (see text).

Table 2: Average strain parallel to and perpendicular to the sample surface calculated for each model assuming a 800 MPa rotationally symmetric plane state of stress (eq. (23)).

	Voigt	Reuss	Vook and Witt
$\varepsilon_{//}^s \times 10^3$	2.42	2.76	2.68
$\varepsilon_{\perp}^s \times 10^3$	-1.94	-2.62	-2.46

It can be readily seen (from Table 2) that the average strain parallel to the sample surface for the Vook and Witt model differs only a few percent from the value for the Reuss model. The average strain perpendicular to the sample surface for the Vook and Witt model is also closer to the Reuss value than the Voigt value, but the difference is somewhat larger (ca. 6%) in this case.

For the Vook and Witt-model, the strain parallel to the sample surface is inserted in equation (19) ($\varepsilon = \varepsilon_{//}^s$) and the calculation as outlined in section 2.4.3 can be used to calculate the $\sin^2 \psi$ -plots.

For the Voigt model, the calculated strains can be inserted in the strain tensor, all other components are zero (equation (2)). Then the $\sin^2 \psi$ -plot(s) can be calculated using either equation (14) (note that equation (13) is equivalent in this case, since the strain is independent of α) or the mechanical $\sin^2 \psi$ -formula equation (12). This procedure is identical to the use of the $\sin^2 \psi$ -formula equation (15) and the expression for S_1 and $\frac{1}{2}S_2$ given in section 2.4.1 (equation (16)).

For the Reuss model, the stress tensor in each crystallite is equal to the average stress tensor as given in equation (23) and the $\sin^2 \psi$ -plots can be calculated from equation (13) and (14). It is also possible to use the analytical result of this calculation: the $\sin^2 \psi$ -formula equation (15) and the expressions for S_1 and $\frac{1}{2}S_2$, equation (18).

The results of all three calculations have been plotted in Fig. 2. The Voigt model yields a single straight line, because all crystallites have the same strain. The Reuss calculation also results in straight lines, but both the slope and the abscissa of the lines are different for different reflections. All Reuss-lines are within the lightly shaded area in Fig. 2. Note that all Reuss-lines intersect at the point where $\sin^2 \psi = 0.67$ and $\varepsilon^{\text{meas}} = 1.0 \cdot 10^{-3}$. It can be easily verified that the intersection is at exactly $\sin^2 \psi = 2/3$ for all cubic materials. The steepest $\sin^2 \psi$ -plot is the {h00}-plot and the {hhh}-plot the least steep. This is a result of the fact that the [111]- and the [100]-direction are the stiffest and the most compliant direction in the crystal.

The calculated $\sin^2 \psi$ -plots for the Vook and Witt model are curved. In Fig. 2 only the {hhh}- and {h00}- $\sin^2 \psi$ -curve have been plotted. The intersection point of both plots is, contrary to the Reuss model, *not* the intersection point of all $\sin^2 \psi$ -plots, in the Vook and Witt model. Still, all other calculated $\sin^2 \psi$ -plots are within the bounds set by the {hhh}- and the {h00}-plots, except for the region near the intersection point, $\sin^2 \psi \approx 0.56$ (see Fig. 3).

It can be clearly seen in Fig. 2 that for $\sin^2 \psi$ below approximately 0.52 the results for the Vook and Witt model are between the results for the Voigt and the Reuss model. For larger values of $\sin^2 \psi$, the measured strain according to the Vook and Witt model can be outside the Voigt and Reuss bounds.

Measurements on both diffractometers

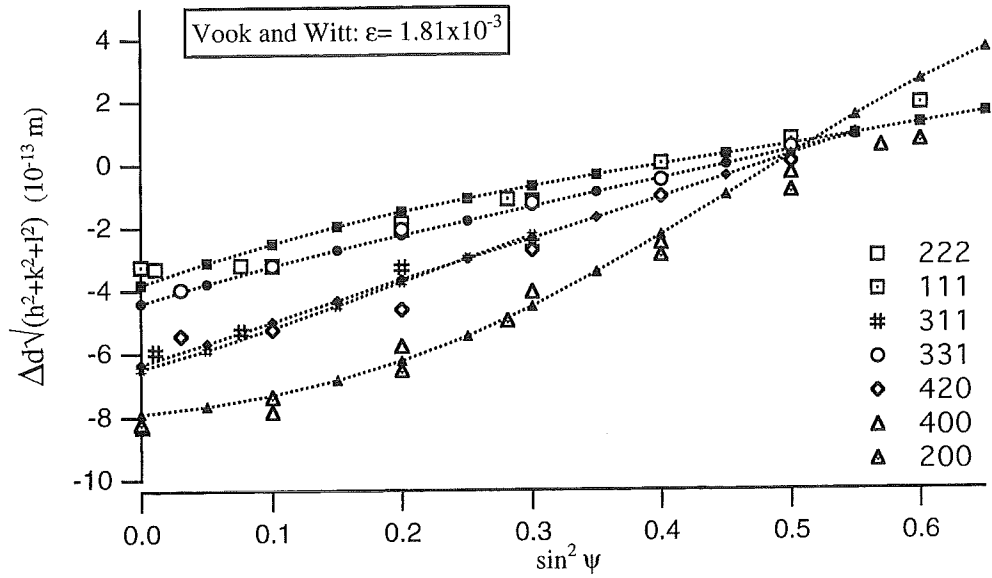


Figure 3: A fit of the Vook and Witt model to the measured lattice spacings. The stress-free reference has been used to correct for instrumental errors, using equation (22). The measurements on the ψ -diffractometer are marked with a dot.

Measurements on both diffractometers

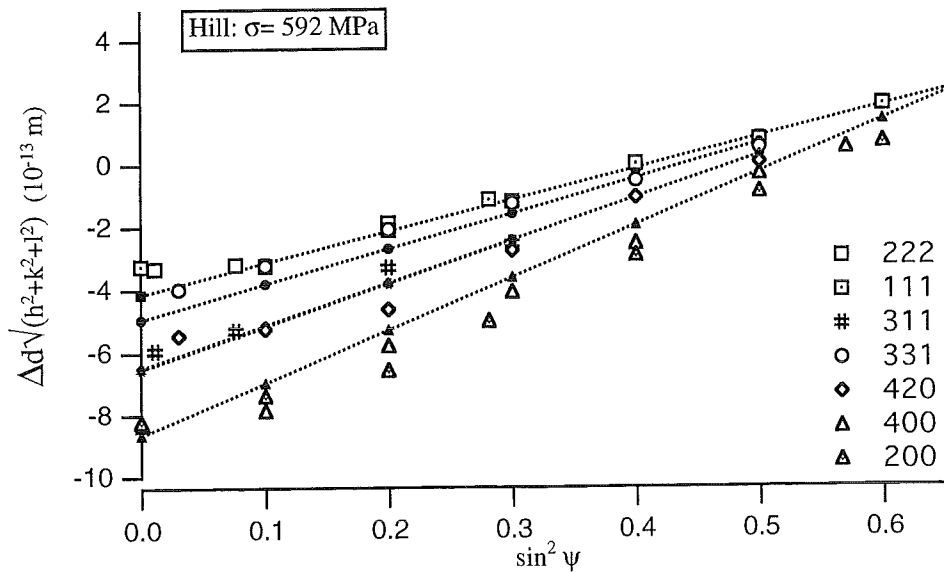


Figure 4: A fit of the Hill model to the measured lattice spacings. The stress-free reference has been used to correct for instrumental errors, using equation (22). The measurements on the ψ -diffractometer are marked with a dot.

4.2 Experiments

4.2.1 Reproducibility

To check the reproducibility of the nickel layer deposition, two deposition runs have been executed. During the first run layers have been deposited simultaneously onto two substrates; during the second run on three substrates. The X-ray diffraction results of different layers which have been simultaneously deposited in one run are identical.

When the results of layers from different deposition runs are compared, the same characteristic behaviour, i.e. shape and relative positions of the $\sin^2 \psi$ -curves, is found. The measured strain, i.e. the overall steepness of the $\sin^2 \psi$ -curves, of the layers from the first run ($\varepsilon=2 \cdot 10^{-3}$) is, however, different from the strain in the layers from the second run ($\varepsilon=3 \cdot 10^{-3}$).

For practical reasons, the measurements which are given in the following sections have been carried out on samples from the first deposition run, whereas the stress-free reference has been obtained from a layer of the second deposition run. The differences in crystallographic texture and peak width (i.e. grain size and crystal defect density) are so small, if existent at all, that the stress-free reference sample can be used to correct measurements on the samples from the first run.

4.2.2 X-ray strain measurement

The sample and the reference have been measured on both the ψ - and the ω -diffractometer. The results of these measurements have been combined in one graph, which is shown in Fig. 3. The measurements have been fitted with the Vook and Witt model. To calculate the strain, the literature value of the lattice constant $a_0=3.5238 \text{ \AA}$ ¹⁴ was used in equation (22).

It is clear that the Voigt model, which predicts one single $\sin^2 \psi$ -plot for all reflections is not applicable to this sample. As for the other two models, Hill and Reuss, the Hill model yields the best fit of the measurements. The fit of the Hill model to the measurement is shown in Figure 4.

It should also be mentioned here that the agreement between the measurements of the {111}- and {200}-reflection on the ψ -diffractometer and the {222}- and {400}-reflection on the ω -diffractometer is only obtained using the stress-free reference, according to equation (23). The uncorrected measurements (i.e. d^{ref} in equation (22) is replaced by d_0) indicate structural deviations of the order of $3 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$ in $d^{meas} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ between both diffractometers.

5. Discussion

The value of the strain parallel to the sample which has been determined by the measurements, is $1.81 \cdot 10^{-3}$. The corresponding macroscopic average stress is 540 MPa (calculated using equation (5) and the macroscopic elastic constant A). The stress in the layer is only partly due to thermal strain, since the thermal strain upon cooling down from the deposition temperature, 70 °C, to room temperature is approximately $4 \cdot 10^{-4}$. The measured stress exceeding the thermal stress is generally called growth stress. The most accepted explanation for growth stress in evaporated films originates from the columnar structure which is often found in these films. The columnar grains are separated by void networks¹⁵. Itoh¹⁶ has shown that the interatomic forces acting over the intercolumnar separation can lead to macroscopically measurable stress. The Vook and Witt assumption that the stress perpendicular to the layer is zero in each crystallite is in accordance with the model of free-standing columns. The other Vook and Witt assumption, that the strain parallel to the sample surface is equal in all crystallites cannot be directly linked to the free-standing columns model, but follows from the measurement.

If the validity of Vook and Witt model for the sample in this investigation is a result of the columnar structure, the model will be valid for all evaporated layers.

In the future, calculations like those of Itoh, combined with accurate X-ray diffraction strain measurements may shed more light on the origins of growth stress.

6. Conclusion

In this work the Vook and Witt model has been implemented to calculate the stress and strain parallel to the sample surface from X-ray strain measurements. The macroscopic elastic constants for the case of rotational symmetric plane stress are also given.

The calculations show that the Vook and Witt-assumptions result in non-linear $\sin^2 \psi$ -plots. To our knowledge, this is the first evidence that non-linear $\sin^2 \psi$ -plots are not necessarily a result of crystallographic texture.

It is shown that accurate measurements are necessary to distinguish between the different models for X-ray diffraction strain measurements on experimental grounds.

Furthermore it is shown that the Vook and Witt model is the best model for an evaporated nickel layer. This is the first experimental evidence of direction-dependent elastic interaction between crystallites in an evaporated film.

In the future, X-ray diffraction strain measurements may be used to research the interaction between crystallites in thin films.

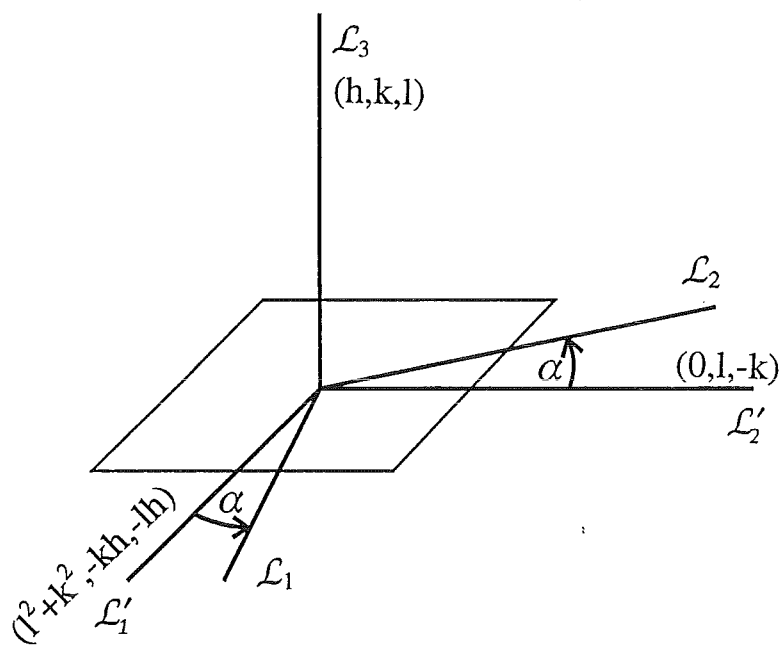


figure A-1: The conversion of the \mathcal{L}' to the \mathcal{L} system.

Appendix A: Calculation of the direction cosines

The direction cosines a_{ij} for transformation of a tensor from one coordinate system to another, are themselves a two-dimensional tensor and can therefore be represented by a matrix a . The tensor element a_{ij} is the j^{th} element of the i^{th} row of the corresponding matrix, just as in the usual matrix-notation.

The elements a_{ij} of the tensor transformation matrices a are the cosines of the angle between directions in two different coordinate systems. The matrices can be used to transform the representation of a tensor from one coordinate system to the other. For example, if $V^{\mathcal{S}}$ is the representation of a vector on \mathcal{S} -coordinates, the representation of this vector in the \mathcal{L} -system is calculated in the following way:

$$V_i^{\mathcal{L}} = a_{ij}^{\mathcal{L}\mathcal{S}} \cdot V_j^{\mathcal{S}} \quad (\text{A-1})$$

Note that each component of the new vector $V^{\mathcal{L}}$ has contributions from all components of the old vector $V^{\mathcal{S}}$ (cf. eqs (1), (13)).

In the calculations outlined in sections 2.1 and 2.2, the following direction cosines are used: $a_{ij}^{\mathcal{S}\mathcal{C}}$ (e.g. equation (1)) and $a_{ij}^{\mathcal{L}\mathcal{S}}$ (e.g. equation (13)). An expression for the corresponding matrices $a^{\mathcal{S}\mathcal{C}}$ and $a^{\mathcal{L}\mathcal{S}}$ as a function of the measured crystal planes and the angles φ and ψ , which define the measurement direction will be given. A third angle α will be introduced to specify the orientation of the crystallite in the diffracting planes.

In the following, it is assumed that the crystal has cubic symmetry: the crystal axes are the a , b and c lattice directions and the $[hkl]$ -direction is perpendicular to the (hkl) -plane.

We will start to calculate $a^{\mathcal{C}\mathcal{L}}$, an intermediate matrix. This matrix defines the relation between the crystal coordinate system and the coordinate system on which the measurement is carried out. The \mathcal{L}_3 axis is taken in the (hkl) crystal direction. The orientation of the other two axes is specified by α . It is now convenient to define an intermediate coordinate system \mathcal{L}' , having a fixed orientation with respect to the crystal axis (see Fig. A-1). The \mathcal{L}'_3 axis is along the diffraction vector of the experiment, the (h,k,l) -direction of the crystal coordinate system. The other two axes are chosen to be along $(l^2+k^2, -kh, -lh)$ and $(0, l, -k)$. The $a^{\mathcal{C}\mathcal{L}'}$ matrix can now be written down by noting that the multiplication of each of the basis vectors $\{(1,0,0), (0,1,0), (0,0,1)\}$ in the \mathcal{L}' -representation with $a^{\mathcal{C}\mathcal{L}'}$ should yield these vectors in \mathcal{S} -representation, i.e. the above vectors (cf. equation (A-1)):

$$a^{\mathcal{C}\mathcal{L}'} = \begin{pmatrix} \frac{l^2+k^2}{\sqrt{l^2+k^2}\sqrt{h^2+k^2+l^2}} & 0 & \frac{h}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \\ \frac{-kh}{\sqrt{l^2+k^2}\sqrt{h^2+k^2+l^2}} & \frac{l}{\sqrt{l^2+k^2}} & \frac{k}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \\ \frac{-lh}{\sqrt{l^2+k^2}\sqrt{h^2+k^2+l^2}} & \frac{-k}{\sqrt{l^2+k^2}} & \frac{l}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \end{pmatrix} \quad (\text{A-2})$$

The \mathcal{L} -system in turn, is rotated over α with respect to the \mathcal{L}' -system, which leads through the above argument to the following expression (see Figure A-1):

$$a^{\mathcal{L}'\mathcal{L}} = \begin{pmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha & 0 \\ \sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{A-3})$$

The following relation now yields $a^{\mathcal{C}\mathcal{L}}$:

$$a^{\mathcal{C}\mathcal{L}} = a^{\mathcal{C}\mathcal{L}'} a^{\mathcal{L}'\mathcal{L}} \quad (\text{A-4})$$

The matrix $a^{c\mathcal{L}}$ can also be expressed in terms of polar coordinates μ and λ . With the following substitutions in equation (A-2), the \mathcal{L}_3 -direction is defined by the spherical polar coordinates μ and λ instead of the indices h, k and l :

$$\begin{aligned} h &= \sin \mu \sin \lambda \\ k &= \sin \mu \cos \lambda \\ l &= \cos \mu \end{aligned} \tag{A-5}$$

Calculation of $a^{c\mathcal{L}}$ using equations (A-4) and (A-5) now provides an expression for $a^{c\mathcal{L}}$ in terms of λ and μ , which define the \mathcal{L}_3 -direction with respect to the crystal system and α which defines the orientation of \mathcal{L}_2 and \mathcal{L}_1 with respect to the crystal system.

The calculation of $a^{\mathcal{L}\mathcal{S}}$ can be carried out in a similar way by introducing an intermediate coordinate system \mathcal{S}' , which is only rotated over φ with respect to \mathcal{S} (see Figure 1):

$$a^{s\mathcal{S}'} = \begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi & 0 \\ \sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{A-6}$$

The \mathcal{L} -system is tilted over ψ with respect to \mathcal{S}' :

$$a^{s'\mathcal{L}} = \begin{pmatrix} \cos \psi & 0 & \sin \psi \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \psi & 0 & \cos \psi \end{pmatrix} \tag{A-7}$$

Now $a^{\mathcal{L}\mathcal{S}}$ can be calculated:

$$a^{\mathcal{L}\mathcal{S}} = (a^{s'\mathcal{L}})^{-1} = (a^{s\mathcal{S}'} a^{s'\mathcal{L}})^{-1} \tag{A-7}$$

Of course $a^{c\mathcal{S}}$ is calculated in the following way:

$$a^{c\mathcal{S}} = (a^{c\mathcal{L}})^{-1} = (a^{c\mathcal{L}} a^{\mathcal{L}\mathcal{S}})^{-1} \tag{A-8}$$

Literature

- ¹ I.C. Noyan, J.B. Cohen, Residual Stress, Measurement by Diffraction and Interpretation, Springer-Verlag, 1987
- ² R.W. Vook, F. Witt, Journal of Applied Physics, 7 (1965), 2169
- ³ D.A.G. Bruggeman, Elastizitätskonstanten von Kristallaggregaten, Dissertation Utrecht, 1930
- ⁴ E.A. Brandes, G.B. Brooks (Eds), Smithells Metals reference handbook, 7th edition, Heinemann Ltd. Oxford, 1992
- ⁵ J.F. Nye, Physical properties of crystals, The Clarendon Press, Oxford, 1957
- ⁶ J. Stickforth, Tech. Mitt Krupp Forsch. Ber., Band 24 (1966), 89
- ⁷ M. Hendriks, X-Ray Diffraction Study of Polycrystalline Silicon Layers, Ph.D. Thesis, TU Delft, 1985
- ⁸ W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, Leipzig and Berlin, 1910
- ⁹ H. Möller, H. Neerfeld, Mitt. K.-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Band XXIII (1941), 97
- ¹⁰ A. Reuss, Zeitschrift für angewandte Mathematik und Mechanik, 9 (1929), 49
- ¹¹ H. Möller, G. Martin, Mitt. K.-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Band XXI (1939), 261
- ¹² H. Neerfeld, Mitt. K.-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Band XXIV (1942), 61
- ¹³ R. Hill, Proc. Phys. Soc. London 65, (1952), 349
- ¹⁴ W.B. Pearson, Lattice spacings and structures of metals and alloys, Pergamon Press, 1958
- ¹⁵ E.S. Machlin, Materials science in microelectronics, Giro Press, New York, 1995
- ¹⁶ M. Itoh, M. Hori, S. Nadahara, J. Vac. Sci. Technol. B 9, (1991), 149

