

**Toepassing van XPS in het onderzoek naar
de vaste stof amorfisatie in Ni/Ti multilagen**

Peter Graat

begeleiding: dr. ir. M.A.J. Somers
dr. A.J. Böttger
hoogleraar: prof. dr. ir. E.J. Mittemeijer

afstudeerverslag
Delft, augustus 1993

vakgroep Fysische en Chemische Materiaalkunde
faculteit der Scheikundige Technologie en der Materiaalkunde
Technische Universiteit Delft



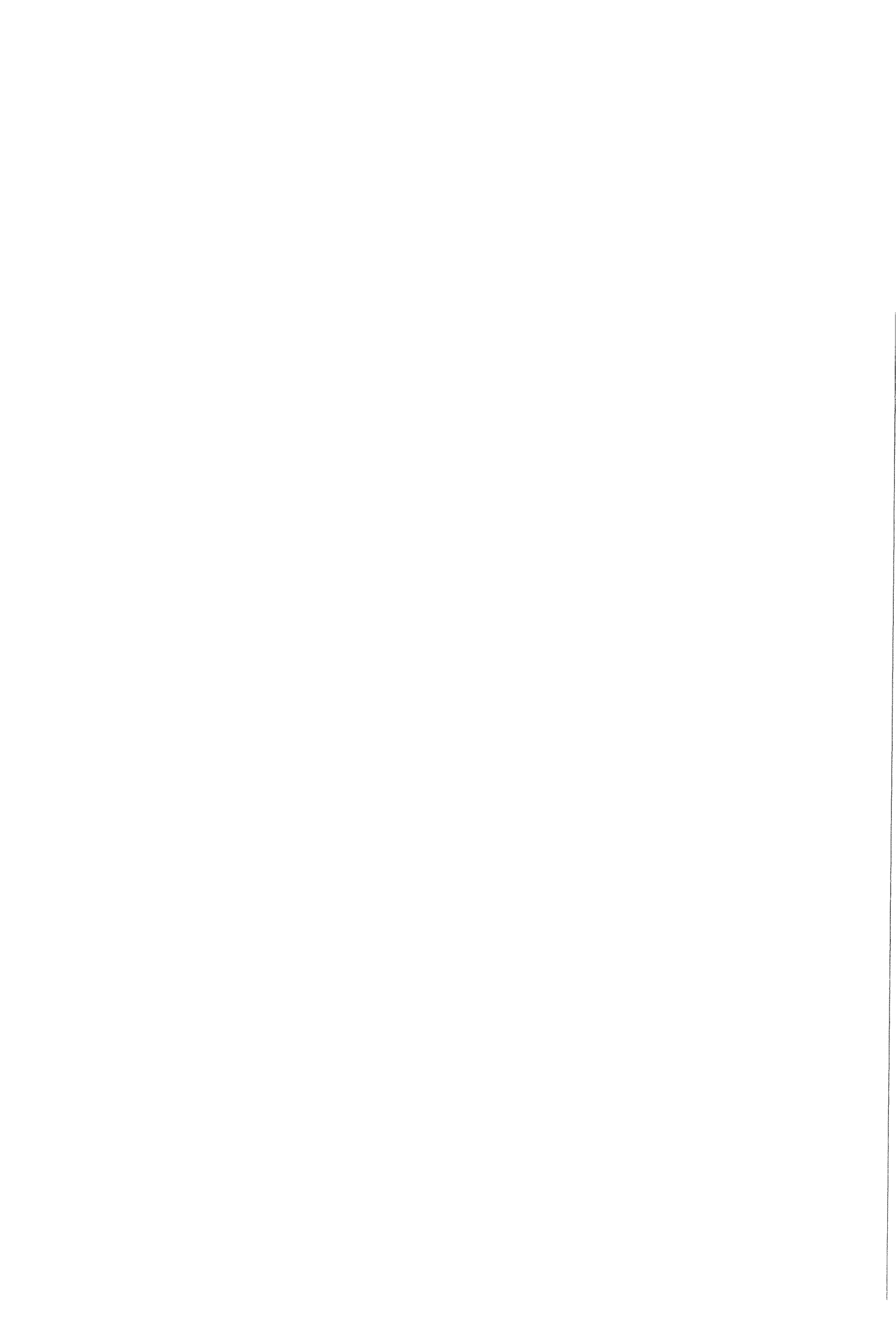
Dankwoord

Op deze plaats wil ik allen bedanken die op enige wijze hebben bijgedragen aan de totstandkoming van dit verslag. In het bijzonder ben ik dank verschuldigd aan Elke Fakkeldij, Wim Sloof en Kees Borsboom voor het ter beschikking stellen van en de hulp bij de XPS apparatuur.

Fouten en onduidelijkheden in dit verslag zijn uiteraard geheel voor mijn rekening. Positieve aspecten zijn mede te danken aan de hulp van mijn begeleiders Amarante Böttger en Marcel Somers.

Peter Graat

Delft, augustus 1993

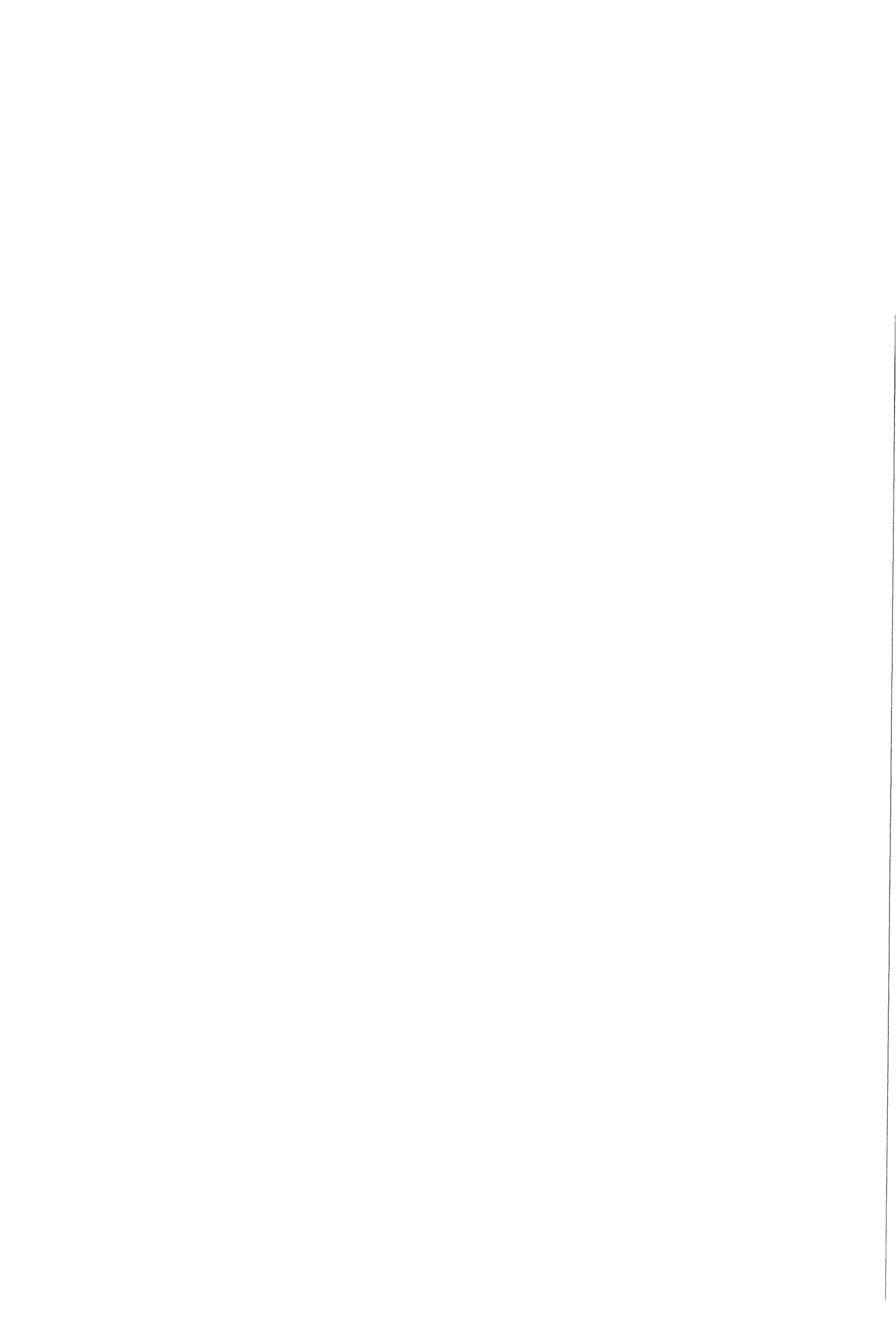


Samenvatting

In Ni/Ti multilagen wordt bij een gloeibehandeling amorf NiTi gevormd aan de grensvlakken van de sublagen. Er wordt verondersteld dat de amorfe fase niet alleen aan de grensvlakken van de sublagen wordt gevormd, maar ook langs de korrelgrenzen in de sublagen. Resultaten van modelberekeningen laten zien dat uit het verloop van de intensiteiten van de Ni 2p en Ti 2p foto-elektronenpieken als functie van de detektiehoek in principe aangetoond kan worden of korrelgrensamorfisatie optreedt. Om de resultaten van ARXPS metingen daadwerkelijk te kunnen interpreteren in termen van een amorfe NiTi fase langs de korrelgrenzen in een sublaag, moet speciale aandacht aan de kwantificering van de resultaten besteed worden:

- Er moet rekening gehouden worden met de verandering van de concentratie-diepte-verdeling van Ni en Ti veroorzaakt door het sputteren met Ar^+ ionen, dat noodzakelijk is om de buitenste sublagen te verwijderen. Er is een model gepresenteerd om het effect van "atomic mixing" te berekenen, gebaseerd op de resultaten van TRIM.
- De ondergrond van inelastisch verstrooide elektronen in XPS spectra hangt af van de diepte-verdeling van de elementen. Om de verschillende concentratie-diepte-verdelingen van Ni en Ti in rekening te kunnen brengen is de methode, zoals voorgesteld door Tougaard, toegepast om deze ondergrond te berekenen.

Tijdens het sputteren is gebleken dat de ionenstroom niet constant is in het gesputterde gebied, zodat de hoeveelheid materiaal die weggesputterd wordt afhangt van de positie in dit gebied. Vanwege het relatief grote geanalyseerde oppervlak bij de XPS metingen zijn de resultaten daarom verstoord door kleine veranderingen in de positie van het gesputterde oppervlak t.o.v. de positie van het geanalyseerde oppervlak, zodat de randen van het gesputterde gebied zijn (mee)gemeten. Als gevolg hiervan kunnen uit de resultaten van de XPS metingen geen conclusies getrokken worden over het al dan niet optreden van korrelgrensamorfisatie.

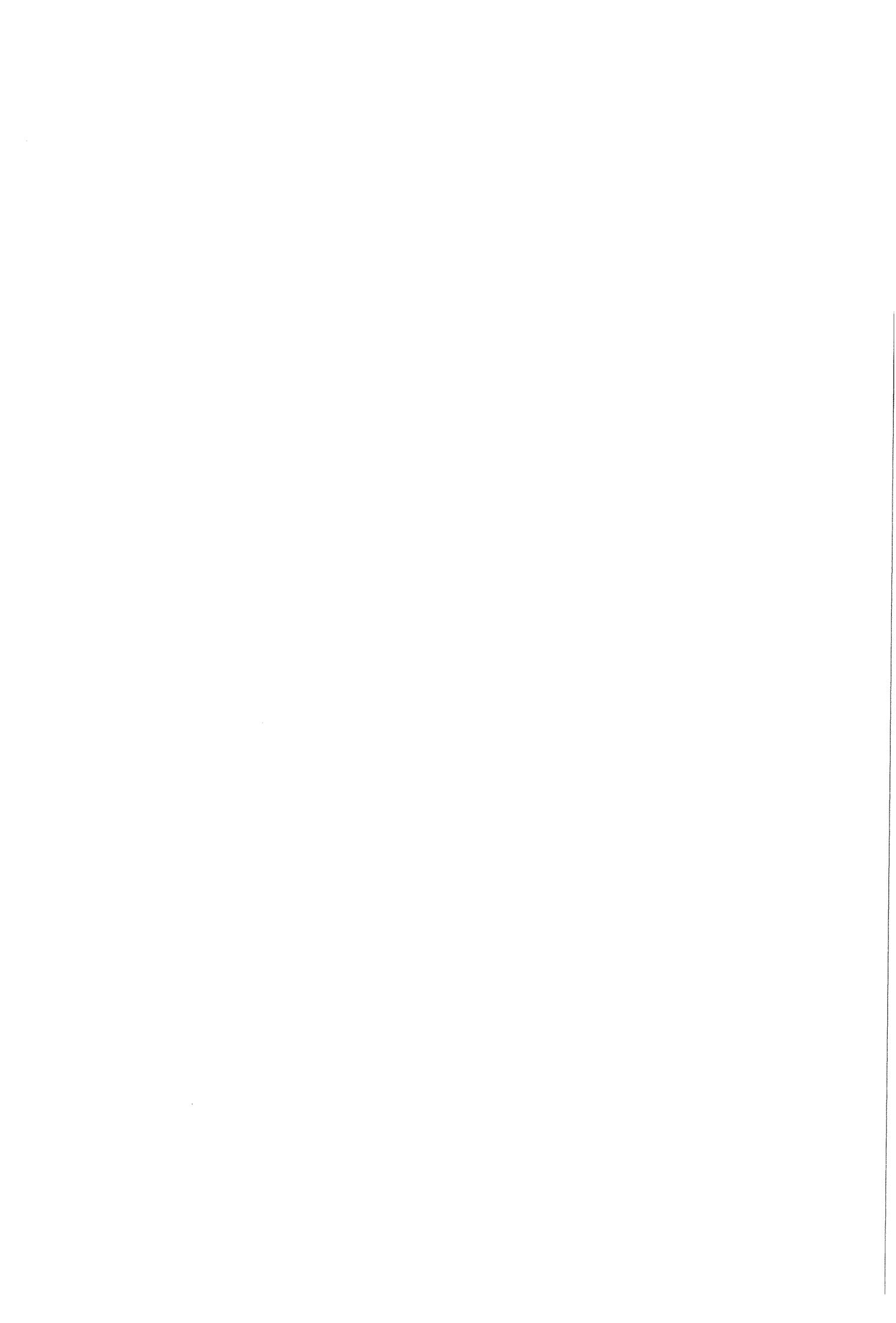


Summary

Solid state amorphisation in multilayer systems at elevated temperatures occurs predominantly at the interfaces between the constituting sublayers. It has been put forward that the development of amorphous phase at grain boundaries within the sublayers contributes to amorphisation of the system. Model calculations show that, for the Ni/Ti multilayer system the occurrence of grain-boundary amorphisation can, in principle, be revealed by the dependence on take-off angle of the intensities of the Ni 2p and Ti 2p photoelectron lines. In order to be able to evaluate the intensity variations with take-off angle in terms of a laterally inhomogeneous distribution induced by grain-boundary amorphisation, the quantification of the results needs special attention:

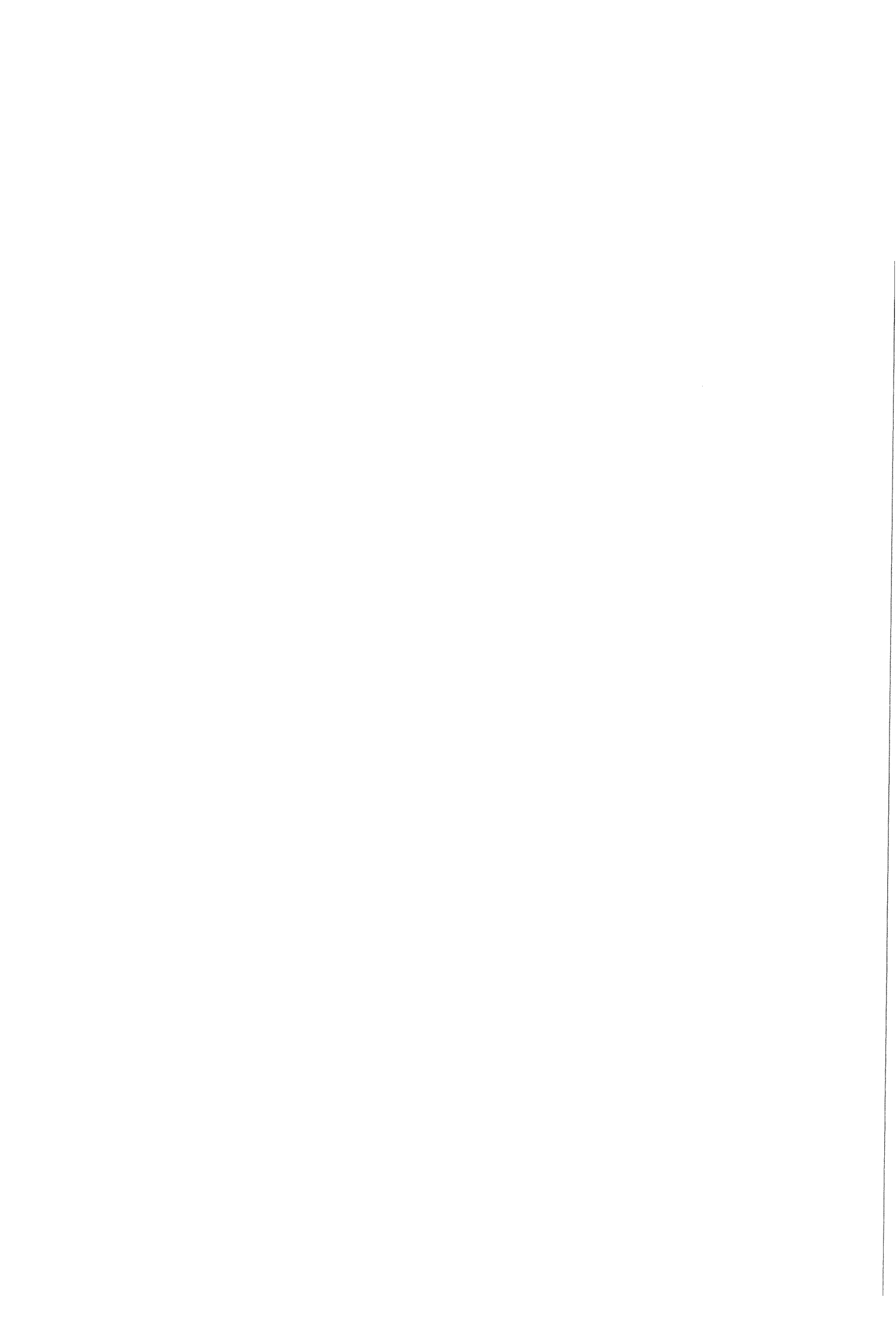
- The change of the elemental distribution, owing to sputtering with Ar^+ -ions to remove the top layers and to arrive at a specific depth in the multilayer stack, has to be accounted for. A model, using TRIM results, was introduced to calculate the influence of atomic mixing.
- The contribution of inelastically scattered photoelectrons to the intensities measured depends on the depth distribution of the elements and is different for Ni 2p and Ti 2p photoelectron peaks. The background-correction formalism as proposed by Tougaard was applied to take into account the anticipated Ti- and Ni-depth distributions.

During sputtering the ion-current density was not constant in the sputtered area. Therefore the amount of material removed by sputtering depended on the position in this area. Because of the relatively large area analysed in the XPS measurements, the results were easily disturbed by small changes in the position of the sputtered area relative to position of the analysed area, causing the edges of the sputtered area to be measured. Therefore no conclusions can be drawn from the results of the XPS measurements about the occurrence of grain-boundary amorphisation.

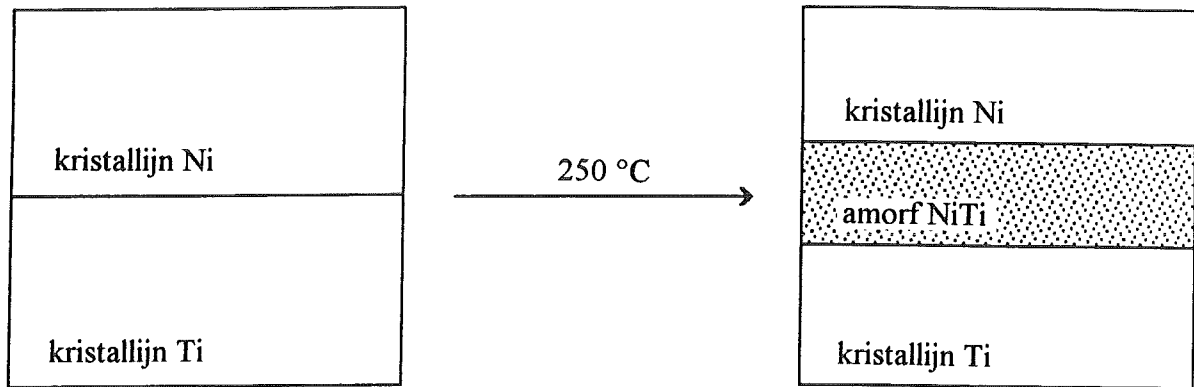


Inhoudsopgave

1. Inleiding	6
2. Invloed van korrelgrensamorfisatie op XPS intensiteiten	7
2.1 Inleiding	7
2.2 Modelberekeningen	8
2.3 Praktische overwegingen	10
3. Berekening van de ondergrond van inelastisch verstrooide elektronen	12
3.1 Inleiding	12
3.2 De methode van Shirley	12
3.3 De methode van Tougaard	13
3.4 De "differential inelastic-electron scattering cross section" $K(E, T)$	15
4. Simulatie van sputter-diepteprofielen van Ni/Ti multilagen	17
4.1 Inleiding	17
4.2 TRIM	17
4.2.1 <i>Principe van het programma</i>	18
4.2.2 <i>Resultaten voor de elementen Ni en Ti</i>	18
4.3 Simulatie van het sputterproces	19
4.4 Toepassing van het model	21
5. Experimenteel	
5.1 Vervaardiging van de multilagen	23
5.2 Gloeien	24
5.3 Karakterisering van de multilagen	24
5.4 XPS experimenten	25
5.4.1 <i>Sputter-diepteprofielen</i>	25
5.4.2 <i>ARXPS metingen</i>	26
6. Resultaten en discussie: Karakterisering van de multilagen	27
6.1 Inleiding	27
6.1.1 <i>Bepaling van de sublaagdiktes</i>	27
6.1.2 <i>Analyse van de röntgendiffraktieresultaten</i>	27
6.2 De niet gegloeide multilaag	28
6.3 De gegloeide multilaag	29



7. Resultaten en discussie: Sputter-diepteprofielen	31
7.1 Inleiding	31
7.1.1 <i>Bepaling en normering van de intensiteiten</i>	31
7.1.2 <i>Bepaling van de diepteschaal</i>	31
7.2 De niet gegloeide multilaag	32
7.3 De gegloeide multilaag	34
8. Resultaten en discussie: ARXPS metingen	35
8.1 Inleiding	35
8.1.1 <i>Spectra van de referentielagen</i>	35
8.1.2 <i>Bepaling van de intensiteiten</i>	36
8.2 De niet gegloeide multilaag	37
8.2.1 <i>Correctie voor de ondergrond van inelastisch verstrooide elektronen</i>	37
8.2.2 <i>Resultaten ARXPS metingen</i>	38
8.3 De gegloeide multilaag	40
9. Conclusies	41
Literatuur	42
Bijlage A: Numerieke berekening van de intensiteiten van een foto-elektronenpiek	44
Bijlage B: Analytische uitdrukkingen voor de integralen P1 en P(s)	45



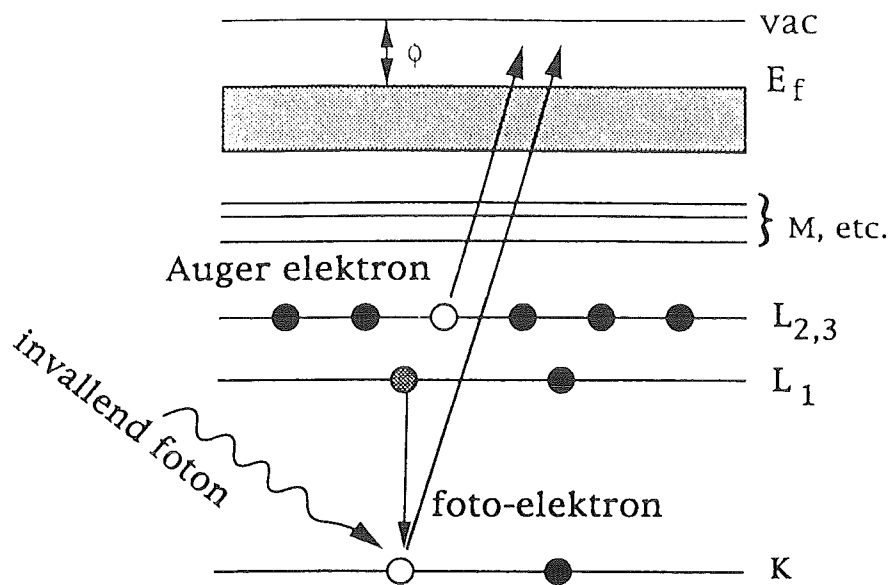
Figuur 1.1. Amorfisatie aan het grensvlak van twee kristallijne vaste stoffen door interdiffusie van de atomen tijdens een gloeibehandeling.

1. Inleiding

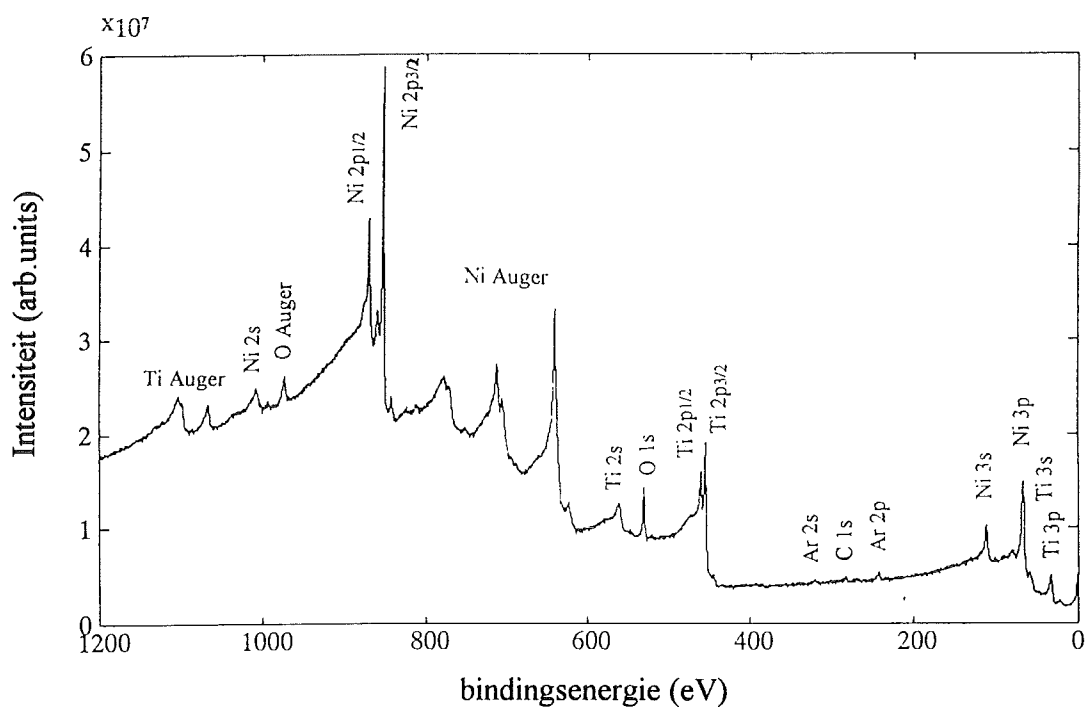
In amorfe vaste stoffen zijn de atomen niet regelmatig gerangschikt zoals in kristallijne materialen. De specifieke eigenschappen die hiermee verbonden zijn maken deze stoffen interessant voor fundamenteel onderzoek en mogelijke technologische toepassingen. Thermodynamisch gezien zijn kristallijne fasen meestal stabiel dan amorfe fasen. Een amorfe fase ontstaat dan alleen als de vorming van de kristallijne fase om kinetische redenen belemmerd wordt. De meest bekende methode om een vaste amorfe legering te maken is het snel afkoelen uit de vloeibare toestand. De zeer grote afkoelsnelheden die nodig zijn om de vorming van de kristallijne fasen te voorkomen, hebben als consequentie dat de gevormde amorfe produkten in één richting een zeer kleine afmeting hebben. Recente methoden, waarbij de amorfe fase wordt gevormd via een transformatie in de kristallijne vaste stof, bieden de mogelijkheid om amorfe bulk produkten te maken^[1]. Bij één van deze methoden worden twee kristallijne fasen met elkaar in contact gebracht en op een bepaalde temperatuur gegloeid. Door interdiffusie van de atomen uit de beide kristallijne fasen kan in bepaalde gevallen aan het grensvlak een amorfe mengfase gevormd worden^{[2]-[5]} (zie figuur 1.1). De voorwaarden waaronder dit verschijnsel optreedt zijn een grote thermodynamische drijvende kracht voor menging van de beide elementen en een voldoende groot verschil in afmetingen van de atomen. Het laatste leidt in het algemeen tot een complexe eenheidscel van de kristallijne intermetallische verbinding en een geringe mobiliteit van één van de elementen, zodat de stabiele kristallijne verbinding niet snel gevormd wordt.

Eén van de combinaties van elementen die op deze manier een amorfe fase vormen is de combinatie Ni/Ti^{[5]-[8]}. Resultaten van onderzoek met röntgendiffractie aan Ni/Ti multilagen doen vermoeden dat de amorfe fase niet alleen aan de grensvlakken tussen de sublagen wordt gevormd, maar ook langs de korrelgrenzen in de sublagen^[7]. Onderzoek met een (oppervlaktegevoelige) techniek, waarmee een afzonderlijke sublaag bekeken kan worden, zou uitsluitsel kunnen geven over het wel of niet optreden van korrelgrensamorfisatie.

Dit verslag geeft een beschrijving van onderzoek dat met XPS ("X-ray Photoelectron Spectroscopy") verricht is naar de amorfisatie van Ni/Ti multilagen. In hoofdstuk 2 worden de resultaten van modelberekeningen gegeven, die laten zien dat met XPS metingen, waarbij de detektiehoek gevarieerd wordt, in principe onderscheid gemaakt kan worden tussen de situaties waarbij wel en geen amorfe fase langs de korrelgrenzen is gevormd. De hoofdstukken 3 en 4 behandelen twee aspecten die van belang zijn bij de praktische uitvoering van het onderzoek, namelijk correctie van de gemeten spectra voor de (inelastische) ondergrond, noodzakelijk voor de bepaling van intensiteiten en het effect van sputteren met Ar⁺ ionen om de buitenste sublagen te verwijderen. Hoofdstuk 5 geeft een beschrijving van de vervaardiging van de multilagen en van de verrichte experimenten. In de hoofdstukken 6 t/m 8 volgen de resultaten van de metingen en in hoofdstuk 9 de conclusies.



Figuur 2.1. Schematische weergave van de elektronenniveaus in een atoom en het vrijkomen van een foto-elektron en een Auger elektron als gevolg van een invallend (röntgen)foton bij XPS.



Figuur 2.2. Voorbeeld van een XPS spectrum van een preparaat dat Ni, Ti, O, C en Ar bevat, gemeten met Al $K\alpha$ straling als fotonenbron.

2. Invloed van korrelgrensamorfisatie op XPS intensiteiten

2.1 Inleiding

De basis voor XPS ("X-ray Photoelectron Spectroscopy") is het foto-elektrisch effect, waarbij fotonen, in dit geval röntgenfotonen, elektronen vrijmaken uit atomen (zie schematische weergave in figuur 2.1). De kinetische energie E_k van de vrijgemaakte elektronen hangt af van de bindingsenergie E_b van het elektronenniveau waaruit de elektronen afkomstig zijn, van de energie $h\nu$ van de invallende fotonen en van de "work function" ϕ van de spectrometer:

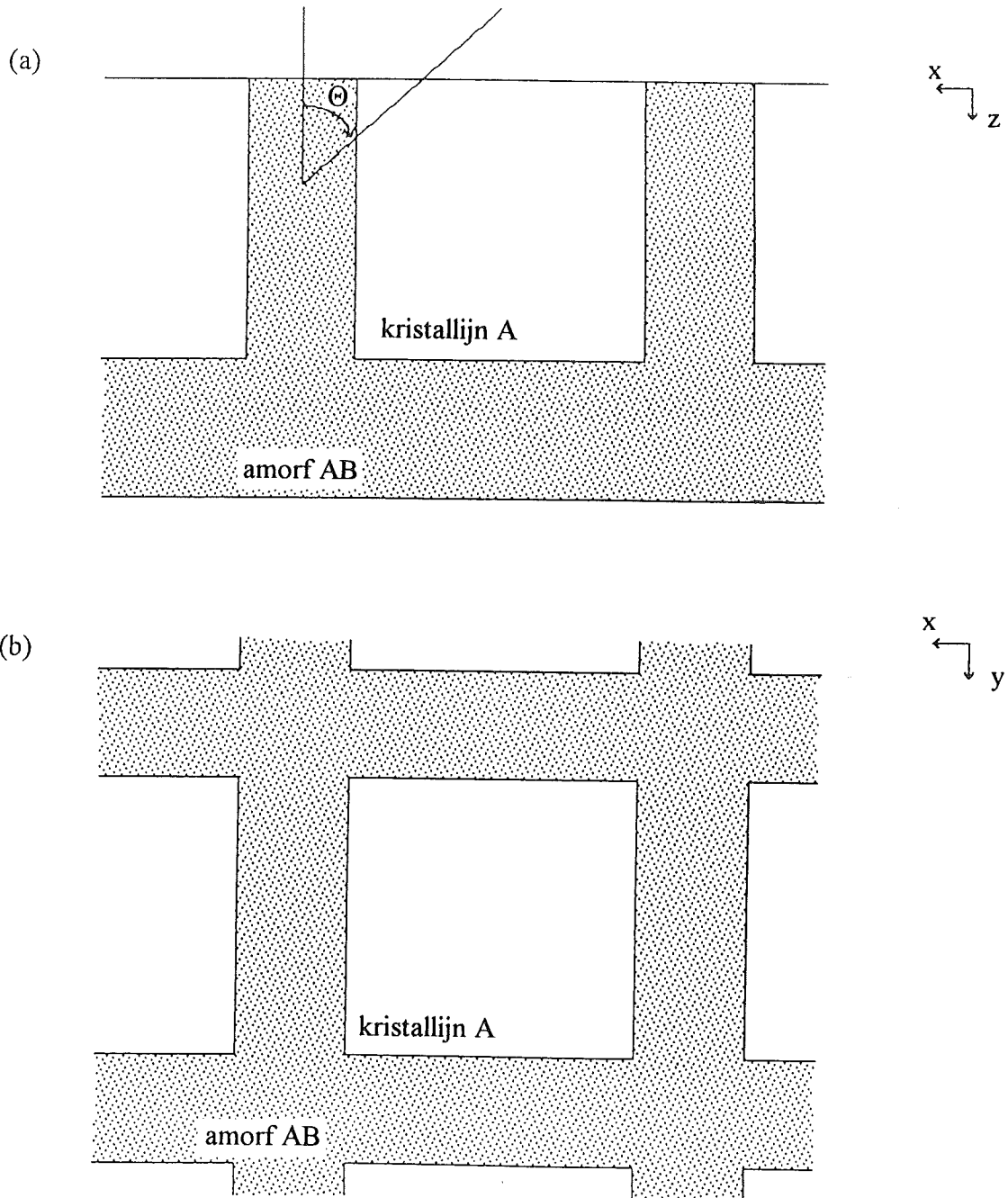
$$E_k = h\nu - E_b - \phi \quad (2.1)$$

Door de elektronen te selekteren naar energie en het aantal elektronen (per tijdseenheid) te tellen wordt een XPS spectrum verkregen, waarvan figuur 2.2 een voorbeeld laat zien. De posities van de foto-elektronenpieken in het spectrum corresponderen met de bindingsenergieën van de betreffende elektronenniveaus en geven aan welke elementen aanwezig zijn. Het oppervlak van de pieken is een maat voor het aantal gedetekteerde elektronen en zodoende voor de hoeveelheid van een element. Behalve foto-elektronen komen bij XPS ook Auger elektronen vrij. Het gat dat een foto-elektron heeft achtergelaten in het elektronenniveau waar het uit voortkomt kan opgevuld worden door een elektron uit een niveau met een lagere bindingsenergie. De energie die hierbij vrijkomt kan worden gebruikt om een ander elektron (een Auger elektron) vrij te maken (zie figuur 2.1)*.

Omdat elektronen maar een korte afstand (enkele nanometers) in een vaste stof kunnen afleggen, voordat zij door inelastische botsingen** hun karakteristieke energie verloren hebben, is XPS een oppervlaktegevoelige techniek en daarom geschikt om alleen de buitenste sublaag van een multilaag te onderzoeken. Het aantal elektronen dat met de oorspronkelijke energie gedetekteerd wordt hangt behalve van de hoeveelheid van het betreffende element ook af van de verdeling van dit element in een preparaat en van het materiaal waardoor de elektronen hun weg naar het oppervlak moeten afleggen. Figuur 2.3a laat zien dat door de detektiehoek van de elektronen te variëren ("Angle Resolved" XPS) informatie kan worden verkregen over de verdeling van een element in een preparaat. Elektronen afkomstig van element B zullen bij toenemende detektiehoek (t.o.v. de oppervlaktenormaal) een toenemend deel van hun weg naar het oppervlak door fase A afleggen. Als de gemiddelde afstand die de elektronen kunnen afleggen voordat ze hun karakteristieke energie verliezen in de A fase en in

* De energie kan ook vrijkomen in de vorm van een (röntgen)foton.

** Onder een inelastische botsing of inelastische verstrooiing wordt verstaan dat een elektron dat door een materiaal beweegt een hoeveelheid energie verliest (zonder van richting te veranderen). Onder een elastische botsing of elastische verstrooiing wordt verstaan dat een elektron van richting verandert (zonder energie te verliezen).



Figuur 2.3. Zijaanzicht (a) en bovenaanzicht (b) van een korrel in de buitenste sublaag volgens het model dat is aangenomen voor een gegloeide A/B multilaag.

de AB fase verschillend zijn, dan zal de intensiteit van een piek van element B variëren met de detektiehoek. Op deze manier kan in principe de aanwezigheid van een AB fase (NiTi) langs de korrelgrenzen in een sublaag van element A (Ni of Ti) aangetoond worden.

2.2 Modelberekeningen

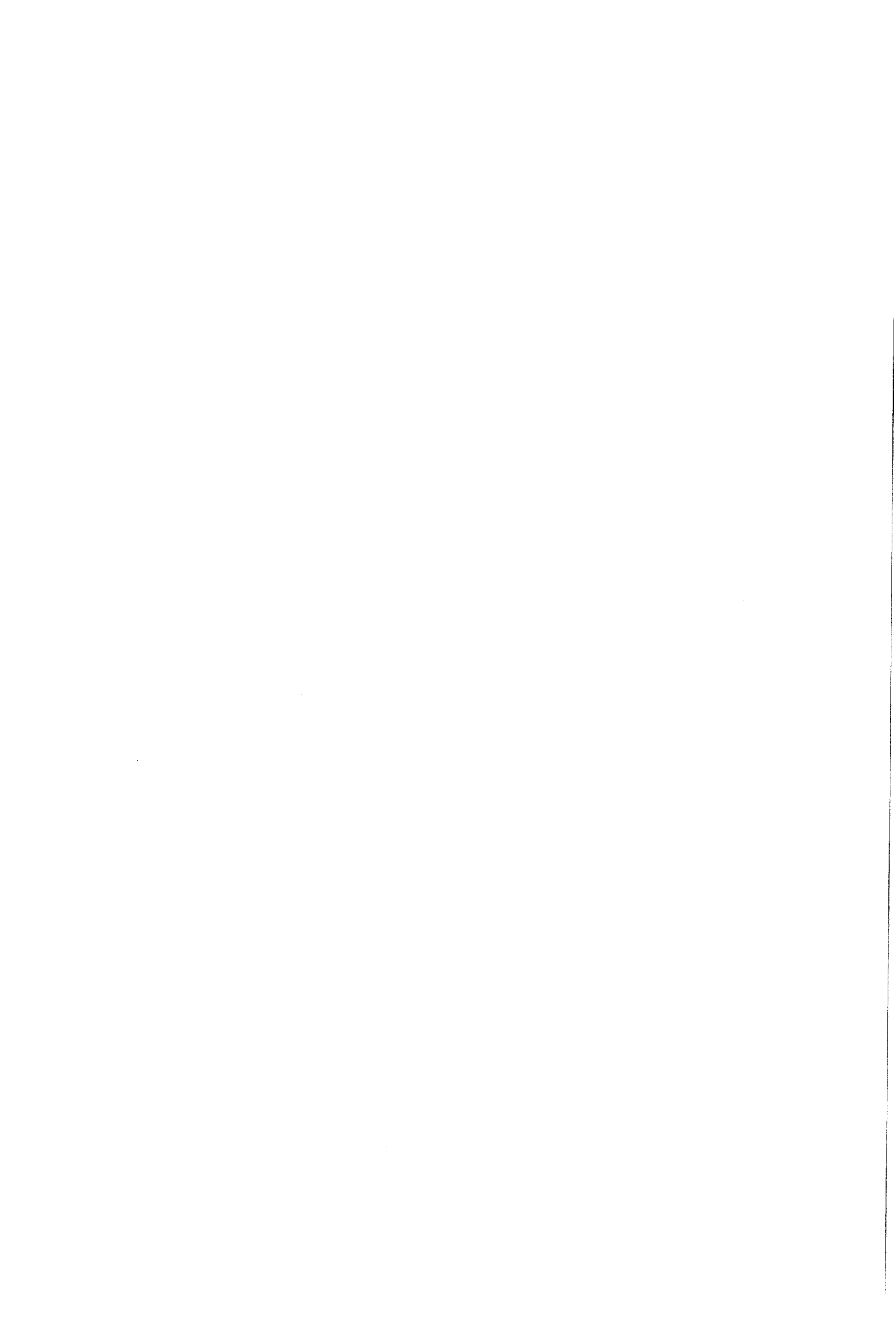
Recentelijk zijn de intensiteiten die verwacht kunnen worden bij "Angle Resolved" XPS (ARXPS) metingen aan een gegloeide Ni/Ti multilaag berekend aan de hand van een eenvoudig model^[9]. In het model is de oorspronkelijke multilaag samengesteld uit kristallijne sublagen A en B. De lagen zijn opgebouwd uit kubusvormige korrels met een breedte die gelijk is aan de dikte van de sublagen. Na gloeien is aan de grensvlakken van de sublagen en eventueel aan de korrelgrenzen een (amorfe) AB laag gevormd (zie figuur 2.3). Om de detektiehoek van de elektronen te variëren wordt het preparaat om de y-as gerooteerd. Voor de berekening van de intensiteit I van een XPS piek van een element is de volgende basisvergelijking gebruikt^[9]:

$$I = \int_z \int_y \int_x K(\Theta, E_k) C(x, y, z) e^{-\frac{z}{\cos\Theta \lambda(x, y, z, E_k)}} dx dy dz \quad (2.2)$$

Hierin is C de atoomconcentratie van het element en is K een faktor die afhangt van het instrument, de gebruikte röntgenstraling, de detektiehoek Θ , de kinetische energie E_k van de gedetekteerde elektronen en van het betreffende elektronenniveau van het element.

Verondersteld wordt dat K niet afhangt van de omgeving van het element. De exponentiële faktor geeft de fractie van de elektronen die de afstand naar het oppervlak ($z/\cos\Theta$) zonder energieverlies afleggen. De "inelastic mean free path" λ is de gemiddelde afstand die de elektronen afleggen tussen twee opeenvolgende inelastische botsingen en hangt af van het materiaal dat de elektronen doorlopen en de kinetische energie E_k van de elektronen. Er is aangenomen dat de vrijkomende elektronen een rechte weg naar het oppervlak en de spectrometer afleggen; elastische verstrooiing, reflectie en breking aan de grensvlakken en de openingshoek van de spectrometer worden verwaarloosd. Van elke positie in het preparaat kan dan bepaald worden hoe groot de afstanden zijn die de elektronen, afkomstig van deze positie, door de beide fasen afleggen. Met behulp van vergelijking (2.2) zijn vervolgens analytische uitdrukkingen afgeleid voor de intensiteit als functie van de detektiehoek^[9].

Intensiteiten zijn berekend voor de situatie van een gegloeide Ni/Ti multilaag met en zonder amorfe NiTi fase langs de korrelgrenzen. Bij de berekeningen is verondersteld dat alleen de buitenste sublaag (met een oorspronkelijke dikte van 10 nm) bijdraagt aan de intensiteit. Van deze sublaag is, volgens de resultaten van de eerder genoemde röntgendiffraktiemetingen aan Ni/Ti multilagen, gemiddeld 25% van de oorspronkelijke dikte van een sublaag en ongeveer



15% van de oorspronkelijke korrelbreedte amorf geworden^[7]. Atoomconcentraties zijn berekend uit de dichtheden ($\rho_{Ni}=8,9 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$; $\rho_{Ti}=4,5 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$) en de atoommassa's ($M_{Ni}=58,7 \text{ g/mol}$; $M_{Ti}=47,9 \text{ g/mol}$) van de zuivere elementen^[10], met als resultaat $C_{Ni}=152 \cdot 10^3 \text{ mol/m}^3$ en $C_{Ti}=94 \cdot 10^3 \text{ mol/m}^3$. Voor de amorfe NiTi fase is uitgegaan van een samenstelling van 50 at% Ni en 50 at% Ti, zodat $C_{Ni,am}=C_{Ti,am}=61 \cdot 10^3 \text{ mol/m}^3$. Verder is bij de berekeningen uitgegaan van Al K α straling ($h\nu=1486,6 \text{ eV}$) en de Ni 2p $_{3/2}$ en Ti 2p $_{3/2}$ pieken (respectievelijk $E_b=855 \text{ eV}$ en $E_b=458 \text{ eV}$)^[11]. Waarden voor λ in de zuivere elementen zijn verkregen uit de literatuur^[12]. Voor een homogene fase AB bestaande uit een fractie f_A van element A en een fractie f_B van element B is aangenomen dat een afstand z in deze fase opgesplitst kan worden in een afstand $f_A z$ in het zuivere element A en $f_B z$ in het zuivere element B. De exponentiële factor in vergelijking (2.2) wordt dan:

$$e^{-\frac{f_A z}{\cos\Theta} \frac{1}{\lambda_A}} e^{-\frac{f_B z}{\cos\Theta} \frac{1}{\lambda_B}} = e^{-\frac{z}{\cos\Theta} \left(\frac{f_A}{\lambda_A} + \frac{f_B}{\lambda_B} \right)} \quad (2.3a)$$

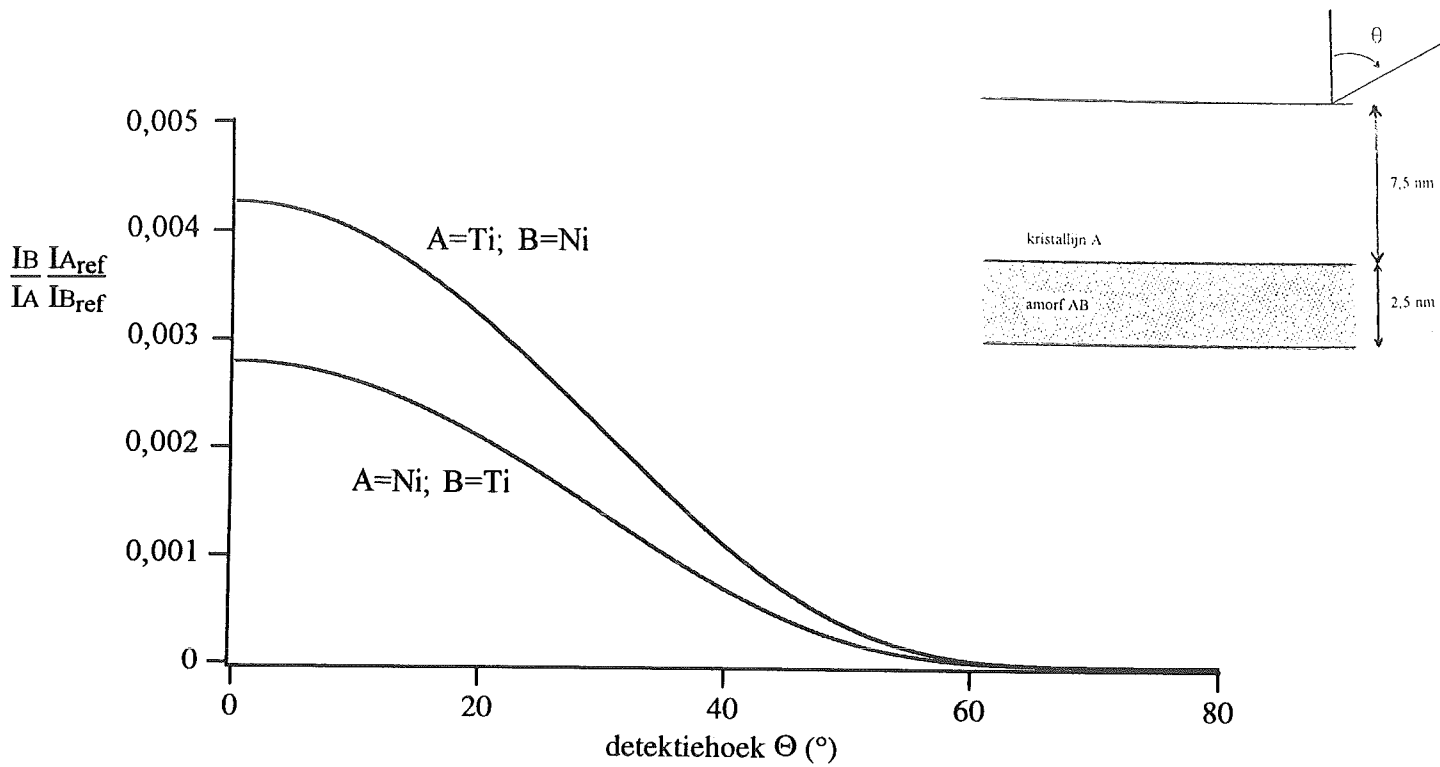
waarin λ_A en λ_B de gemiddelde vrije weglengtes van de elektronen in de zuivere elementen A en B zijn. Voor λ_{AB} in een homogene legering AB geldt dus:

$$\frac{1}{\lambda_{AB}} = \frac{f_A}{\lambda_A} + \frac{f_B}{\lambda_B} \quad (2.3b)$$

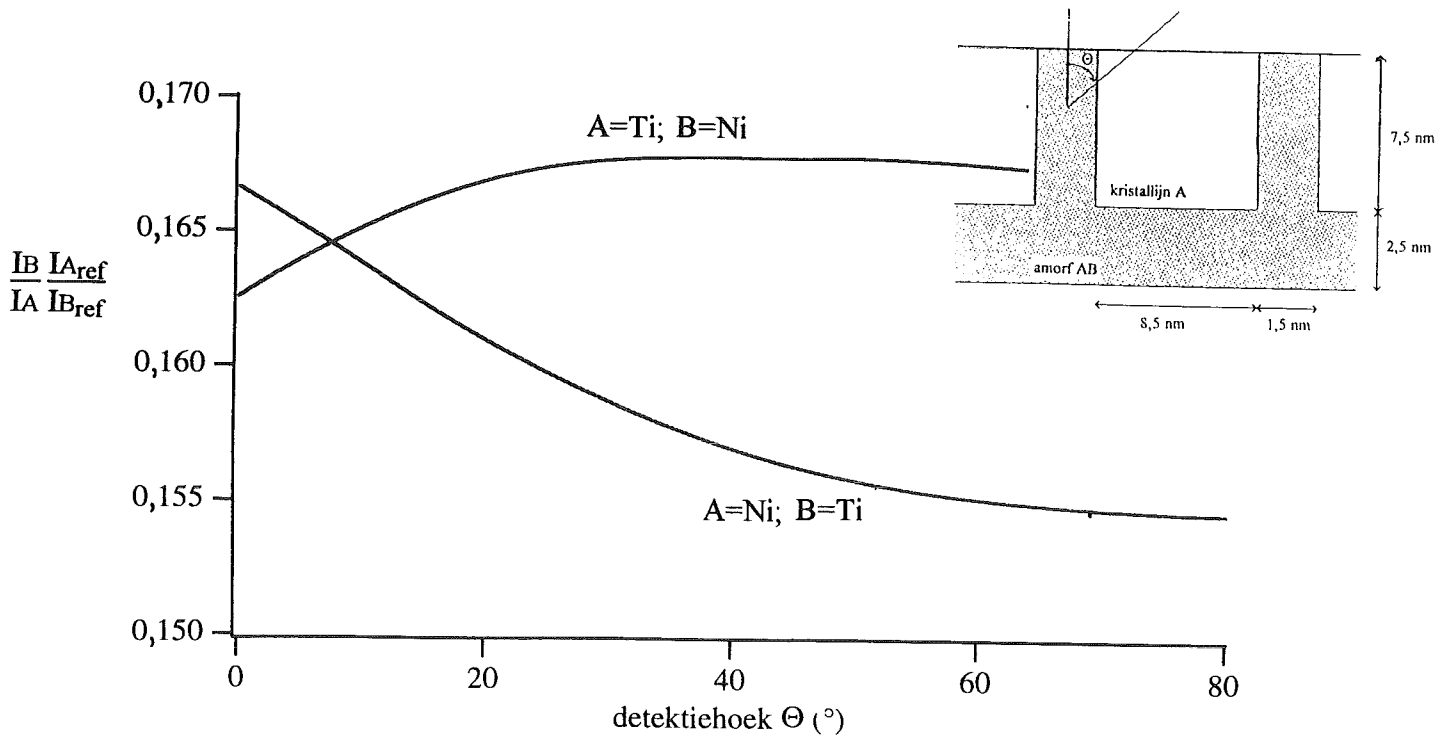
De waarden die met vergelijking (2.3b) worden verkregen komen goed overeen met de waarden die worden verkregen met andere uitdrukkingen in de literatuur^{[12],[13]}. De waarden van λ worden gegeven in tabel 2.1, waarbij voor de amorfe NiTi fase weer is uitgegaan van een samenstelling van 50 at% Ni en 50 at% Ti.

Tabel 2.1. De waarden voor λ van Ni 2p $_{3/2}$ en Ti 2p $_{3/2}$ foto-elektronen in zuiver Ni, zuiver Ti^[12] en in NiTi, bij gebruik van Al K α straling. De waarden in NiTi zijn berekend met vergelijking (2.3b), uitgaande van een samenstelling van 50 at% Ni en 50 at% Ti.

XPS piek	E_k (eV)	λ in Ni (nm)	λ in Ti (nm)	λ in NiTi (nm)
Ni 2p $_{3/2}$	631,6	1,07	1,63	1,29
Ti 2p $_{3/2}$	1028,6	1,53	2,37	1,86



Figuur 2.4. Het berekende verloop van de intensiteitsverhouding van de Ni 2p_{3/2} en Ti 2p_{3/2} pieken als er geen amorf NiTi fase langs de korrelgrenzen is gevormd.



Figuur 2.5. Het berekende verloop van de intensiteitsverhouding van de Ni 2p_{3/2} en Ti 2p_{3/2} pieken als er wel een amorf NiTi fase langs de korrelgrenzen is gevormd.

De berekende intensiteiten zijn genormeerd door te delen door de intensiteit van de zuivere referenties, die volgt uit vergelijking (2.2):

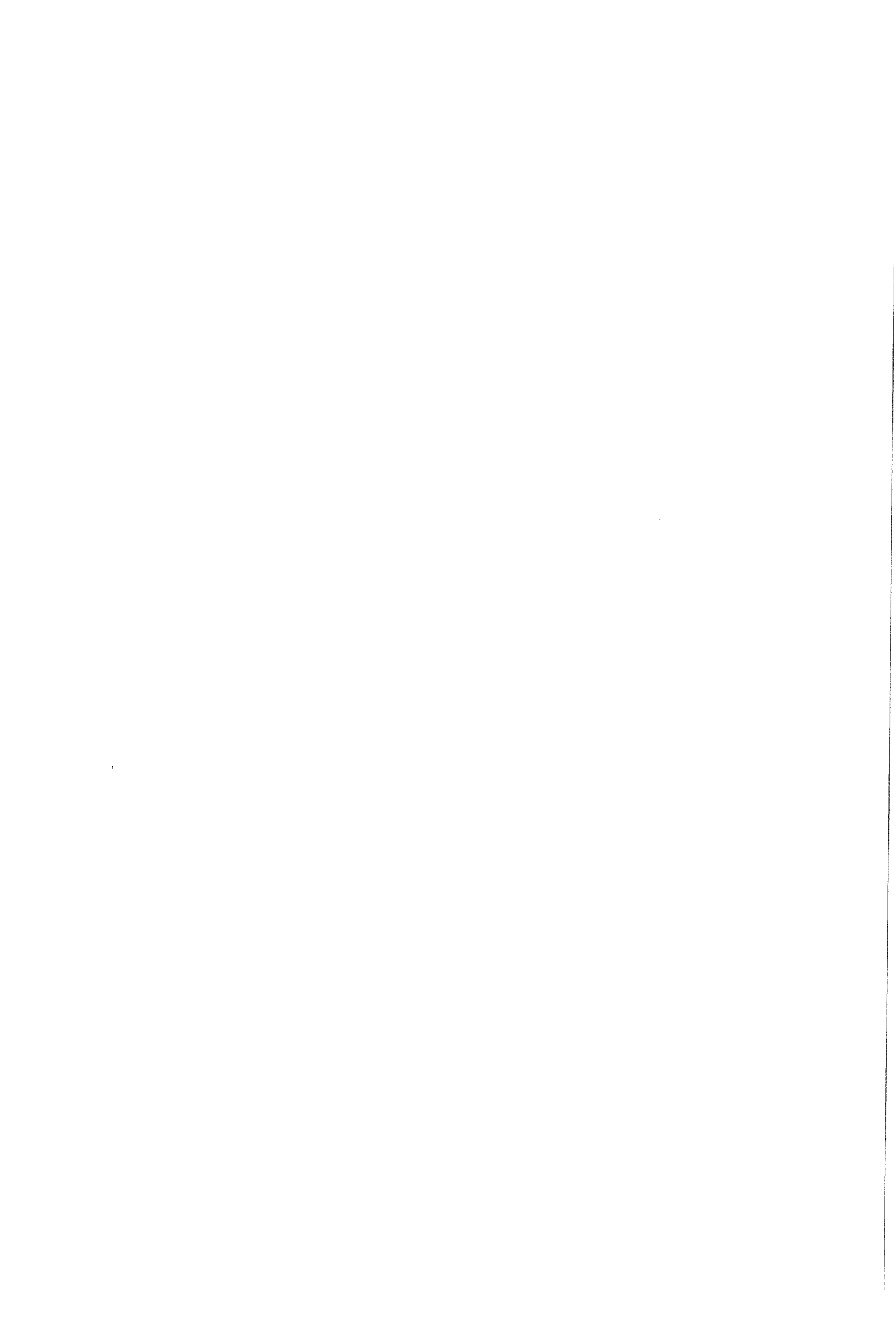
$$I_{\text{ref}} = K C_{\text{ref}} \lambda_{\text{ref}} \cos\Theta \quad (2.4)$$

De figuren 2.4 en 2.5 tonen de resultaten van de berekeningen voor de situaties zonder en met een NiTi fase langs de korrelgrenzen. De figuren geven de verhouding van de genormeerde intensiteit van de Ni 2p en Ti 2p pieken als functie van de detektiehoek Θ . De intensiteitswaarden zijn uitgezet als quotient omdat onder praktijkomstandigheden een dergelijke presentatie minder beïnvloed wordt door preparaatafhankelijke effecten, zoals bijvoorbeeld oppervlakteruwheid.

Het verloop van de intensiteitsverhouding in figuur 2.4 kan kwalitatief eenvoudig verklaard worden. Naarmate de detektiehoek Θ toeneemt zal de bijdrage van element B, die uitsluitend afkomstig is van de amorfe laag, kleiner worden en dus zal I_B/I_A afnemen. De vrije weglengte van elektronen in Ti is groter dan die in Ni (zie tabel 2.1), zodat de intensiteitsverhouding groter is met een kristallijne Ti sublaag als buitenste laag, dan met Ni als buitenste laag. De aanwezigheid van element B in de amorfe fase langs de korrelgrenzen geeft, zoals te verwachten, grotere intensiteitsverhoudingen, zoals vergelijking van figuur 2.5 met figuur 2.4 laat zien. Verder zullen elektronen afkomstig uit de amorfe AB fase bij toenemende detektiehoek gemiddeld een steeds grotere afstand door de kristallijne A fase afleggen. Afhankelijk of de vrije weglengte van de elektronen in A groter (A=Ti) of kleiner (A=Ni) is dan in AB (zie tabel 2.1) zal de intensiteit van element B respectievelijk toenemen of afnemen met toenemende detektiehoek. Voor element A, waarvan de elektronen vooral afkomstig zijn uit de kristallijne A fase, geldt het tegengestelde. Hierdoor zal de intensiteitsverhouding I_B/I_A toenemen als element A titaan is en afnemen als element A nikkel is. Evenals in de situatie van figuur 2.4 zal de bijdrage van de amorfe laag langs het grensvlak met de volgende sublaag afnemen met toenemende detektiehoek.

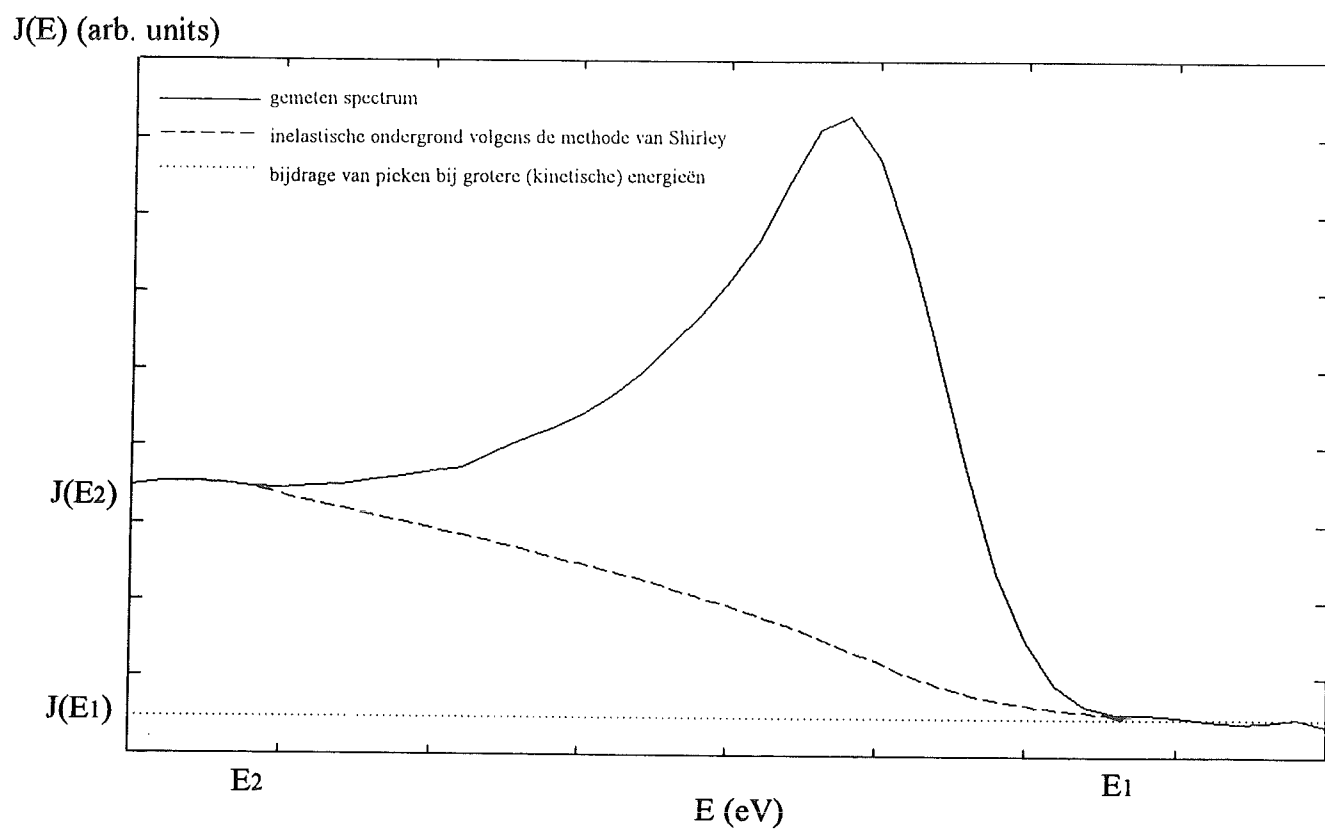
2.3 Praktische overwegingen

Uit de figuren 2.4 en 2.5 kan geconcludeerd worden dat met ARXPS metingen in principe onderscheid gemaakt kan worden tussen de situaties met en zonder NiTi fase langs de korrelgrenzen. Dit onderscheid is het duidelijkst in het geval dat een Ti sublaag de buitenste laag is. Onderzoek aan een Ti sublaag heeft ook het voordeel dat de oplosbaarheid van Ni in Ti verwaarloosbaar is^[7]. Bovendien leveren Ni atomen een grotere intensiteit op dan Ti atomen^[11], zodat Ni, dat alleen in de amorfe fase aanwezig is, een voldoende meetbare intensiteit van de Ni 2p piek oplevert. Een nadeel van de situatie met een Ti laag als buitenste laag is de grote affiniteit van Ti voor zuurstof en koolstof, waardoor contaminatie van het



oppervlak kan plaatsvinden tijdens de metingen.

In de praktijk zal de situatie afwijken van de modelaannamen. De grensvlakken en korrelgrenzen zijn bijvoorbeeld niet vlak en elektronen bewegen niet in een rechte lijn naar het oppervlak. Verder is gebleken dat in de buitenste sublaag van de multilaag geen amorfisatie plaatsvindt, waarschijnlijk doordat tijdens het gloeien oxidatie van de eerste Ti sublaag kan optreden^[7]. Deze eerste sublagen zullen dus, voordat de ARXPS metingen uitgevoerd worden, verwijderd moeten worden. Dit kan op een gecontroleerde wijze uitgevoerd worden door middel van sputteren met ionen. Het ionenbombardement zal echter de toestand van het oppervlak veranderen. Gezien de genoemde effecten en de relatief kleine variatie van de intensiteitsverhouding als gevolg van de aanwezigheid van een amorfe NiTi fase langs de korrelgrenzen (zie figuur 2.5) is een zorgvuldige kwantificering van de metingen noodzakelijk. Hiertoe wordt in de volgende hoofdstukken verder ingegaan op de twee belangrijkste aspecten, namelijk de ondergrondcorrectie van de gemeten spectra noodzakelijk voor de intensiteitsbepaling en de beïnvloeding van de elementverdeling als gevolg van het sputteren.



Figuur 3.1. Voorbeeld van de inelastische ondergrond van een XPS piek volgens de methode van Shirley.

3. Berekening van de ondergrond van inelastisch verstrooide elektronen

3.1 Inleiding

Het XPS spectrum van figuur 2.2 toont dat iedere piek gevolgd wordt door een verhoogde intensiteit bij lagere kinetische energie (hogere bindingsenergie). Deze ondergrond wordt veroorzaakt door elektronen die energie verloren hebben door inelastische botsingen in het materiaal. Een gemeten spectrum $J(E)$, waarbij E de kinetische energie van de elektronen is, bestaat dus uit een (elastische) bijdrage $J_{el}(E)$ van elektronen die geen energie verloren hebben tijdens transport naar het oppervlak en een (inelastische) bijdrage $J_{inel}(E)$, die de ondergrond vertegenwoordigt van elektronen die wel energie verloren hebben tijdens transport naar het oppervlak:

$$J(E) = J_{el}(E) + J_{inel}(E) \quad (3.1)$$

Om de intensiteiten van de (elastische) pieken te bepalen moet de (inelastische) ondergrondbijdrage van het spectrum worden afgetrokken. Hiervoor kunnen verschillende methoden worden toegepast, waarvan een tweetal hierna besproken zal worden*. Alvorens de ondergrond van een piek afgetrokken kan worden, moeten de spectra gecorrigeerd worden voor de afhankelijkheid van het gemeten signaal van de kinetische energie van de elektronen ("analyser transmission function") en moet de bijdrage van instrumentele ruis en van pieken bij hogere kinetische energieën van het spectrum afgetrokken worden.

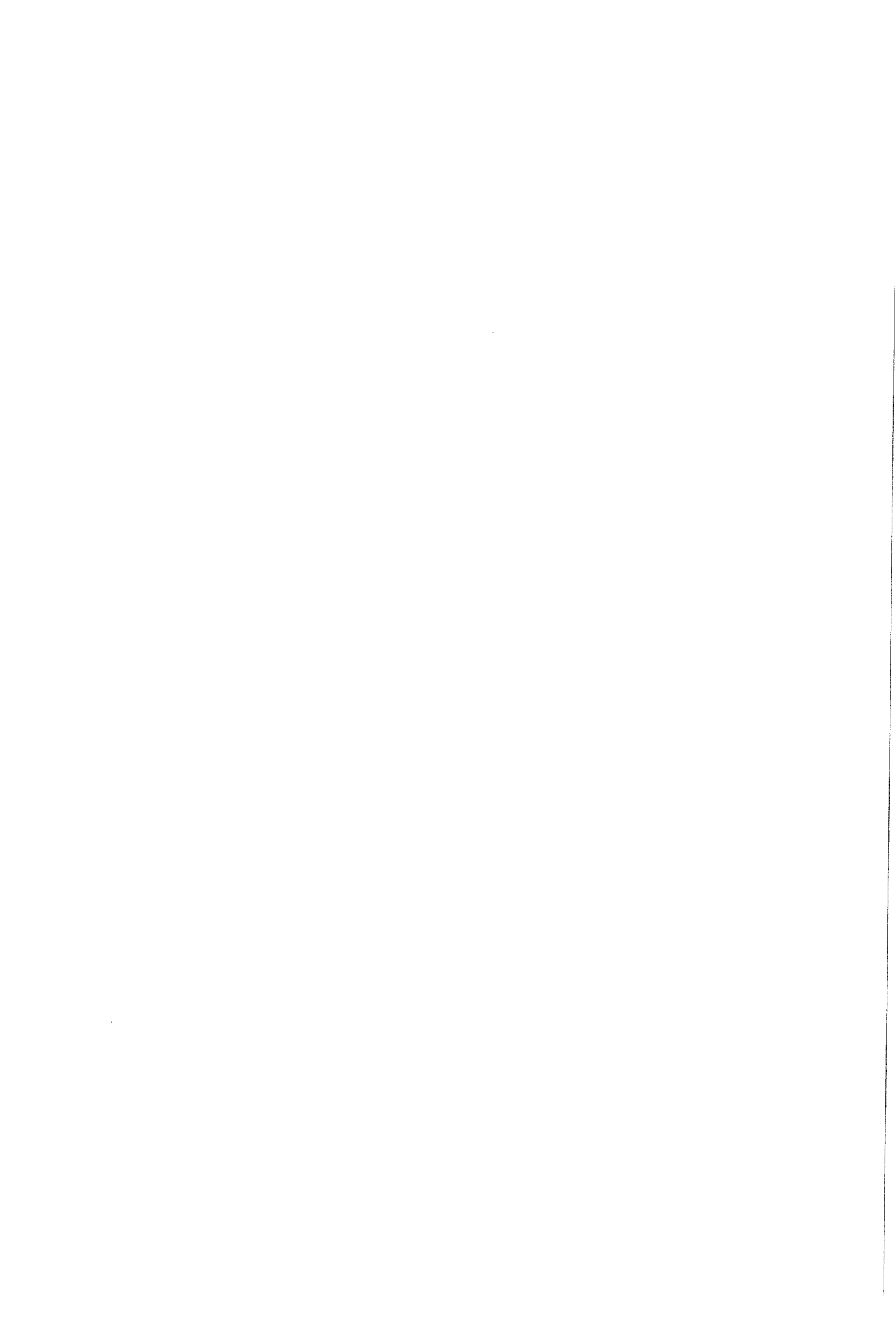
3.2 De methode van Shirley

Een veel toegepaste methode voor ondergrondcorrectie is de zogenaamde methode van Shirley^[14]. Bij deze methode wordt verondersteld dat de inelastische ondergrond bij een bepaalde energie evenredig is met de geïntegreerde intensiteit van het gemeten spectrum bij hogere kinetische energieën:

$$J_{inel}(E) = \text{constante} \int_E^{\infty} J(E') dE' \quad (3.2)$$

De methode wordt toegepast door in een gemeten spectrum twee energieën, E_1 en E_2 , aan weerszijden van de betreffende piek te kiezen, waar de intensiteit van het gecorrigeerde (elastische) spectrum, J_{el} , verondersteld wordt nul te zijn (zie figuur 3.1). Van het spectrum wordt een horizontale ondergrond, ter grootte van $J(E_1)$, afgetrokken als correctie voor de

* De in dit hoofdstuk besproken methoden voor de bepaling van de ondergrond van inelastisch verstrooide elektronen zijn ook geldig voor de Auger pieken in een XPS spectrum.



bijdrage van pieken bij hogere kinetische energieën en instrumentele ruis. De resterende intensiteit bij energie E_2 wordt verondersteld geheel afkomstig te zijn van inelastisch verstrooide elektronen van de betreffende piek, zodat de constante in vergelijking 3.2 gelijk is aan:

$$\text{constante} = \frac{J(E_2) - J(E_1)}{E_1 \int_{E'=E_2} \{ J(E') - J(E_1) \} dE'} \quad (3.3a)$$

Het gecorrigeerde spectrum wordt dan gegeven door:

$$J_{el}(E) = J(E) - \left\{ J(E_1) + \text{constante} \int_{E'=E}^{E_1} \{ J(E') - J(E_1) \} dE' \right\} \quad (3.3b)$$

De Shirley methode kan alleen maar toegepast worden op een beperkt energiegebied.

3.3 De methode van Tougaard

In tegenstelling tot de methode van Shirley is de methode van Tougaard^{[15]-[17]} gebaseerd op een fysisch model. De methode houdt rekening met de verdeling van een element in een materiaal en omvat een beschrijving van het energieverlies van de elektronen in de vaste stof. Bij kwantitatieve analyse worden dan ook nauwkeurigere resultaten verkregen dan met de Shirley methode^{[18],[19]}.

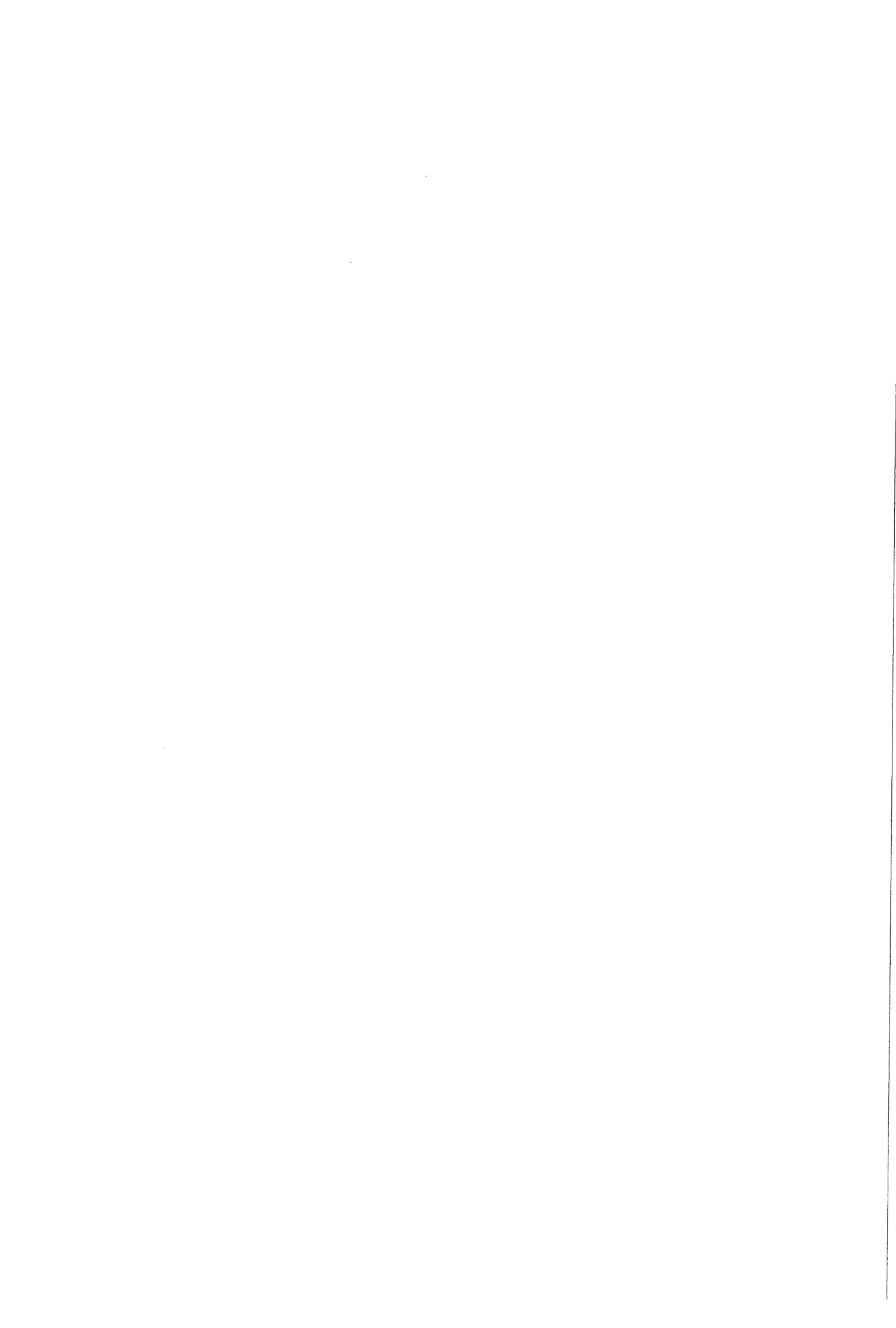
Er wordt aangenomen dat de bijdrage van diepte z , $j_{el}(E, z)$, aan het totale gecorrigeerde spectrum $J_{el}(E)$ geschreven kan worden als:

$$j_{el}(E, z) = c(z) j_{el}(E) \quad (3.4)$$

Hierin is $c(z)$ de concentratie op diepte z (uitgedrukt in het aantal atomen per eenheid van diepte) en $j_{el}(E)$ het spectrum van een atoom. Het spectrum van een atoom wordt dus onafhankelijk verondersteld van het materiaal waarin het atoom zich bevindt*. Het gemeten spectrum kan dan geschreven worden als:

$$J(E) = \int_{E'} \int_z c(z) j_{el}(E') G(E', R, E) dz dE' \quad (3.5)$$

* Dit betekent dat de afhankelijkheid van de elektronenstructuur van een atoom van de omringende atomen wordt verwaarloosd.



$G(E',R,E)$ is de kans dat een elektron met een oorspronkelijke energie E' , na het afleggen van een afstand R , een energie E over heeft. In deze vergelijking is elastische verstrooiing van de elektronen verwaarloosd. De geëxciteerde elektronen worden dus verondersteld de weg naar het oppervlak in rechte lijn te doorlopen, zodat $R=z/\cos\Theta$ als Θ de hoek is tussen de oppervlaktenormaal en de bewegingsrichting van de elektronen.

De kans dat een elektron met energie E bij een inelastische botsing een energiehoeveelheid T verliest (per eenheid van afgelegde weg en per eenheid van energieverlies) wordt gegeven door de "differential inelastic-electron-scattering cross section" $K(E,T)$, gedefinieerd door:

$$\frac{1}{\lambda(E)} = \int_0^{\infty} K(E,T) dT \quad (3.6)$$

waarin $\lambda(E)$ de "inelastic mean free path" is; de gemiddelde afstand die de elektronen afleggen tussen twee opeenvolgende inelastische botsingen. In het geval van kleine afgelegde weglengtes, zodat de energieverliezen T klein zijn ten opzichte van de kinetische energie E van de elektronen, kan aangenomen worden dat K onafhankelijk is van E , en wordt G gegeven door de oplossing van Landau^[20]:

$$G(E',R,E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{isT-R\Sigma(s)} ds \quad (3.7a)$$

met

$$\Sigma(s) = \int_0^{\infty} K(T) (1-e^{-isT}) dT = \frac{1}{\lambda} - \int_0^{\infty} K(T) e^{-isT} dT \quad (3.7b)$$

Invullen van vergelijking (3.7)* in de integraalvergelijking (3.5) en oplossen van de laatste voor $j_{el}(E)$ geeft als resultaat^[17]:

$$j_{el}(E) = \frac{1}{P_1} \left\{ J(E) - \frac{1}{2\pi} \int_{E-\infty}^{\infty} \int_{E-\infty}^{\infty} J(E') e^{-is(E-E')} \left[1 - \frac{P_1}{P(s)} \right] ds dE' \right\} \quad (3.8a)$$

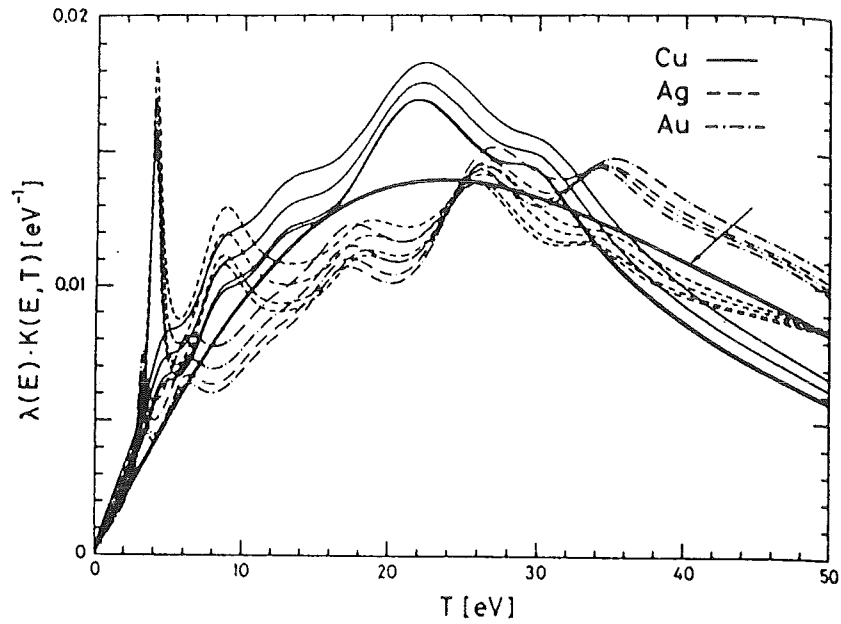
met

$$P_1 = \int_0^{\infty} c(z) e^{-z/\lambda \cos\Theta} dz \quad (3.8b)$$

en

$$P(s) = \int_0^{\infty} c(z) e^{-z\Sigma(s)/\cos\Theta} dz \quad (3.8c)$$

* De parameter s is een integratie variabele, geïntroduceerd voor mathematische doeleinden, en heeft geen fysische betekenis.



Figuur 3.2. De functie $\lambda(E)K(E, T)$ voor elektronen met verschillende energieën ($E=300, 500, 1000$ en 1500 eV) in Cu, Ag en Au, bepaald uit de dielektrische eigenschappen van de elementen. De vette getrokken (zie pijl) lijn geeft de "universal cross section" van vergelijking (3.10) met $B=2866$ eV² en $C=1643$ eV² [21].

Vergelijking (3.8a) geeft het spectrum van één atoom. Het totale gecorrigeerde spectrum $J_{el}(E)$ wordt verkregen door $j_{el}(E)$ te vermenigvuldigen met de bijdrage van ieder atoom, die gegeven wordt door de integraal P1.

Om vergelijking (3.8) toe te kunnen passen moet de concentratie als functie van de diepte, $c(z)$, van het beschouwde element bekend zijn. Alleen in het geval van een homogene of exponentiële diepteverdeling van een element kan een exacte analytische oplossing van vergelijking (3.8a) gegeven worden. Voor een homogeen materiaal is het resultaat:

$$J_{el}(E) = J(E) - \lambda \int_E^{\infty} J(E') K(E'-E) dE' \quad (3.9)$$

Merk op dat vergelijking (3.2) voor de methode van Shirley verkregen wordt als $K(E'-E)$ constant genomen wordt. In het geval van andere concentratieprofielen kunnen de integralen over T en s in de vergelijkingen (3.7b) en (3.8a) numeriek benaderd worden met behulp van de "fast fourier transform". In enkele gevallen kunnen analytische uitdrukkingen voor de integralen P1 en P(s) afgeleid worden.

3.4 De "differential inelastic-electron scattering cross section" $K(E,T)$

Om vergelijking (3.8) toe te kunnen passen moet behalve het concentratieverloop ook de "differential inelastic-electron scattering cross section" $K(E,T)$ (ook wel "electron energy loss function" of "inverse differential inelastic mean free path" genoemd) bekend zijn. Het gebrek aan kennis over deze grootheid is een belangrijk probleem bij de ondergrondcorrectie met bovenstaande methode en er worden in de literatuur dan ook verschillende manieren toegepast om $K(E,T)$ in rekening te brengen^{[21]-[25]}.

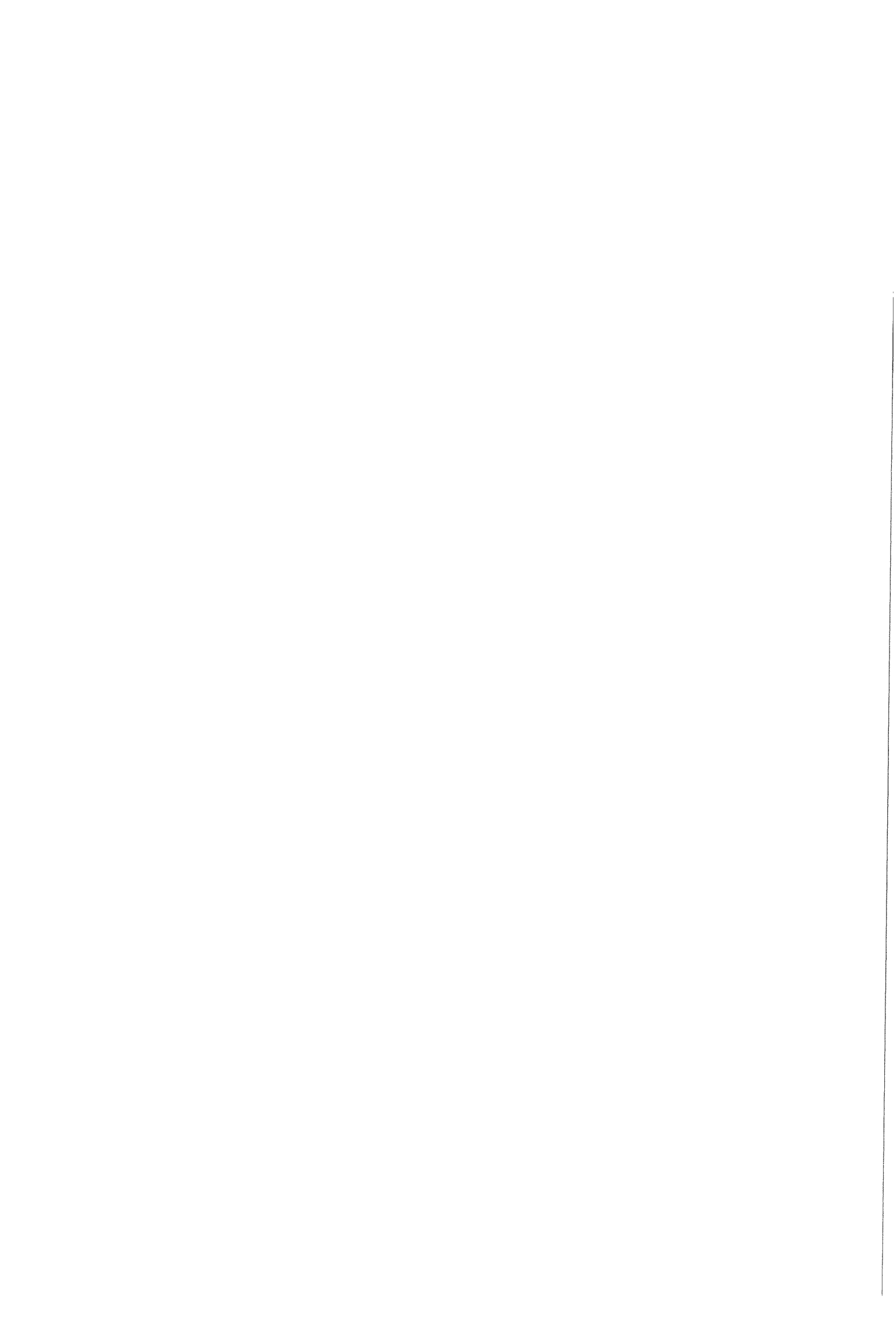
Benaderingen van $K(E,T)$ kunnen bepaald worden uit de dielektrische eigenschappen van de vaste stof alsmede uit REELS spectra (Reflected Electron Energy Loss Spectroscopy).

Voor enkele edelmetalen en overgangsmetalen is aangetoond dat het produkt $\lambda(E)K(E,T)$ niet sterk afhangt van het element en de energie E . Dit produkt kan beschreven worden door een "universal cross section"^[21]:

$$\lambda(E) K(E,T) = \frac{BT}{(C+T^2)^2} \quad (3.10)$$

met $B=2866eV^2$ en $C=1643eV^2$. B en C zijn fitparameters verkregen door vergelijking van bovenstaande functie met de "dielectric loss functions" van Cu, Ag en Au bij verschillende energieën (zie figuur 3.2)*. Vergelijking (3.10) geeft een gemiddelde beschrijving van de kans

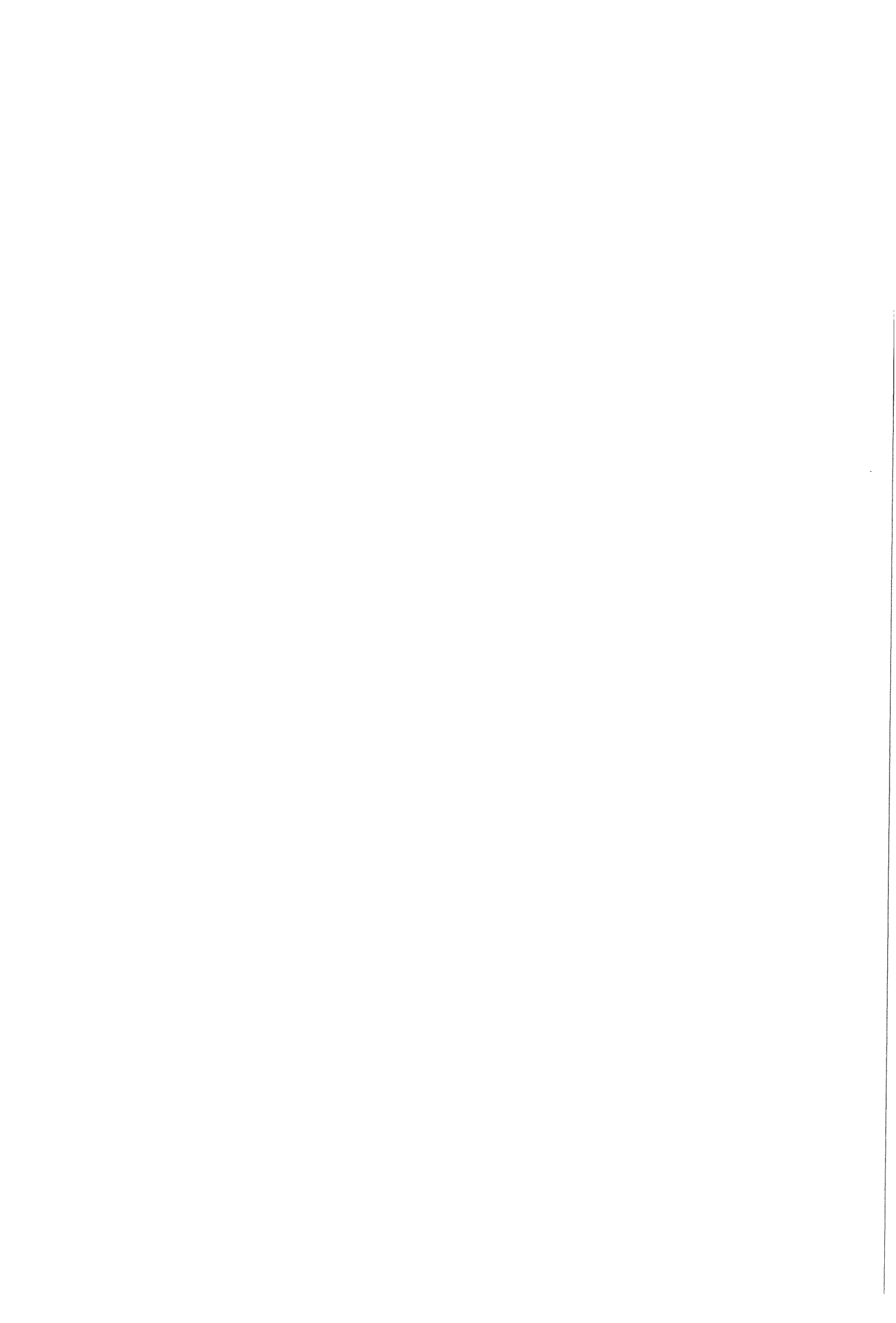
* Merk op dat deze "universal" waarden van de parameters B en C niet voldoen aan de definitie van vergelijking (3.6).



dat een elektron een energiehoeveelheid T verliest (vermenigvuldigd met $\lambda(E)$) en verwaarloost de fijnstructuur van $K(E,T)$.

Behalve de onnauwkeurigheid van $K(E,T)$ zijn ook de invloed van elastische verstrooiing van elektronen, de bijdrage van pieken bij hogere kinetische energieën en de afhankelijkheid van het gemeten signaal van de kinetische energie van de elektronen in het algemeen niet goed bekend. In de literatuur wordt in enkele gevallen de parameter B in vergelijking (3.10) aangepast om deze onbekenden te omzeilen^{[25]-[27]}.

Na aftrek van de inelastische ondergrond zou het gecorrigeerde spectrum nul moeten zijn in een voldoende groot energiegebied aan de lage (kinetische) energiekant van de piek en zou de vorm en het oppervlak van het gecorrigeerde spectrum van één atoom ($j_{el}(E)$) overeen moeten komen met het spectrum van één atoom van het zuivere element. Deze voorwaarden kunnen gebruikt worden om te controleren of het juiste concentratieverloop en/of "cross section" $K(E,T)$ zijn gekozen^[17].



4. Simulatie van sputter-diepteprofielen van Ni/Ti multilagen

4.1 Inleiding

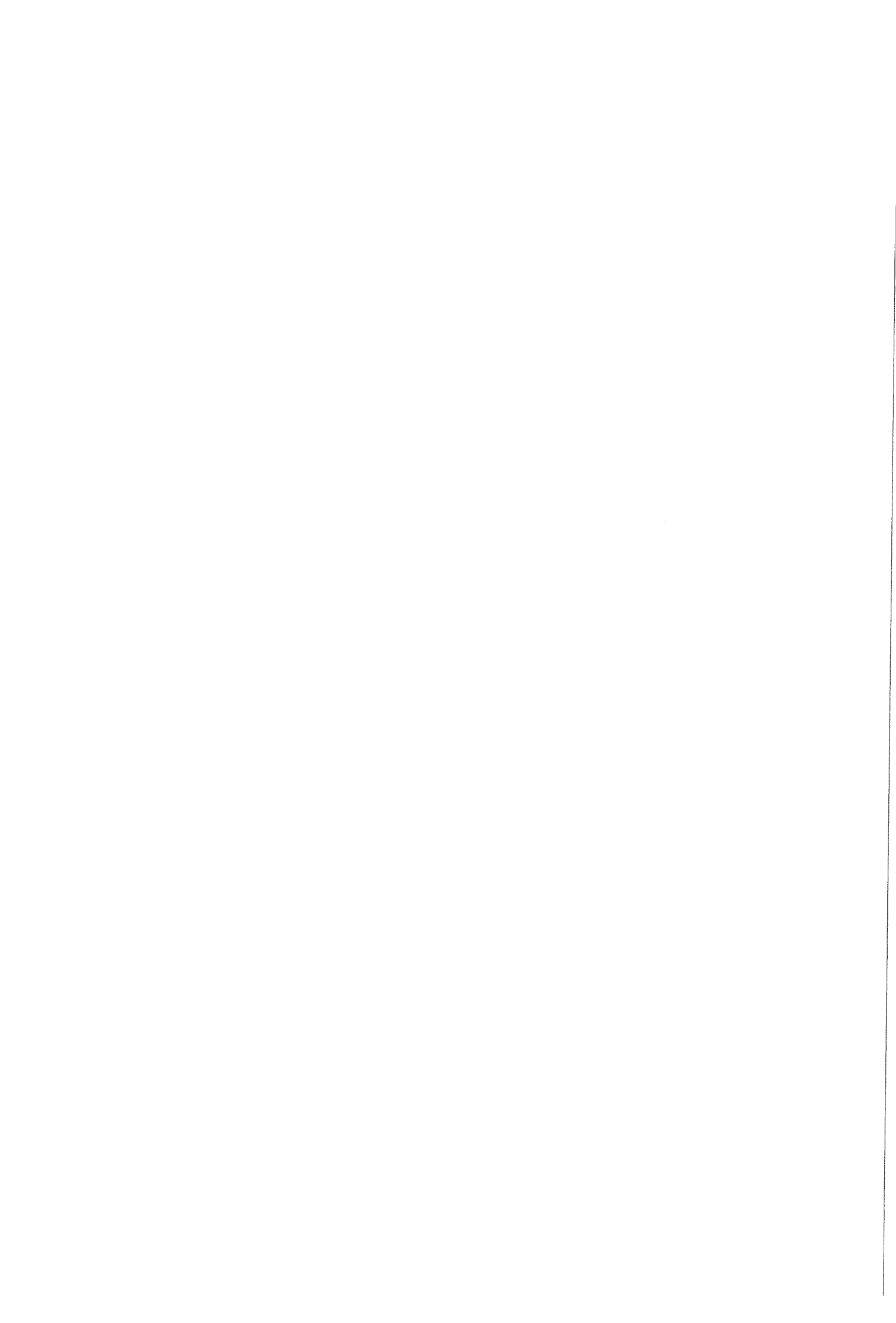
Alvorens ARXPS metingen kunnen worden verricht om te bepalen of er korrelgrens-amorfisatie optreedt in Ni/Ti multilagen, moeten de buitenste sublagen verwijderd worden (zie paragraaf 2.4). Een methode hiervoor is beschieting van een preparaat met ionen, waardoor atomen uit het oppervlak vrijgemaakt worden, het zogenaamde sputteren. Door tijdens het sputteren de intensiteit van een Ni en een Ti foto-elektronenpiek te meten, wordt een sputter-diepteprofiel verkregen, waaruit de dikte van de laag die verwijderd is bepaald kan worden. Een nadeel van het sputteren met ionen is dat de toestand van het oppervlak erdoor veranderd kan worden. Hierbij kunnen de volgende effecten van belang zijn^[28]:

- De samenstelling van het oppervlak van een preparaat kan veranderen door implantatie van ionen van het sputtergas en eventuele onzuiverheden daarin. Verder kan vervuiling van het oppervlak veroorzaakt worden door de depositie van atomen die elders zijn weggesputterd.
- Botsingen van sputterionen met de atomen in het preparaat hebben niet alleen tot gevolg dat atomen van het oppervlak van een preparaat verwijderd worden, maar leiden er ook toe dat atomen in het preparaat verplaatst worden ("atomic mixing"). Hierdoor verandert de verdeling van een element in een preparaat.
- Verschillende atomen kunnen met verschillende snelheid weggesputterd worden ("preferential sputtering"), waardoor een meeratomige fase aan het oppervlak van samenstelling kan veranderen.
- Verruwing van het preparaatoppervlak kan ontstaan doordat oriëntatieverschillen tussen kristallen tot verschillen in sputtersnelheid kunnen leiden. Oppervlakteverruwing kan ook optreden wanneer zich verschillende fasen aan het oppervlak bevinden met een verschillende sputterefficiëntie.

Om met ARXPS metingen korrelgrensamorfisatie aan te kunnen tonen is het van belang om te weten hoe de verdeling van een element wordt beïnvloed door het sputteren. Bovendien moet de concentratieverdeling bekend zijn voor het uitvoeren van een goede ondergrondcorrectie van de gemeten XPS spectra (zie hoofdstuk 3). In het navolgende gedeelte zal worden beschreven hoe het sputterproces gesimuleerd kan worden om een indruk te verkrijgen van het effect van "atomic mixing".

4.2 TRIM

Om informatie te verkrijgen over het effect van beschieting van een vaste stof met ionen is gebruikt gemaakt van het computerprogramma TRIM (TRAnsport of Ions in Matter)^[29], waarmee de trajekten van ionen en verplaatste atomen in materie berekend kunnen worden.



4.2.1 Principe van het programma

Het programma gaat uit van een volledig willekeurige structuur van het materiaal en botsingen in het materiaal worden als willekeurige processen behandeld (Monte Carlo simulatie). De botsingen in een materiaal worden één voor één geëvalueerd ("binary collision" benadering^[30]). Nadat een invallend ion een bepaalde afstand heeft afgelegd botst het met een atoom in het preparaat, waarbij een gedeelte van de energie van het invallende ion wordt overgedragen aan het getroffen atoom. Vervolgens wordt het getroffen atoom op dezelfde manier gevolgd als het ion, waarbij het botst met andere preparaatatomen, die op hun beurt ook weer gevolgd worden. Dit wordt vervolgd totdat het ion en alle verplaatste atomen tot stilstand zijn gekomen, doordat hun energie door de aaneenschakeling van botsingen beneden een bepaalde drempelwaarde is gedaald.

Een botsing wordt behandeld door een invallend atoom met energie E te beschouwen, dat botst met een atoom in het preparaat. Na de botsing heeft het invallende atoom een energie E_1 en het getroffen atoom een energie E_2 . De volgende situaties zijn nu mogelijk:

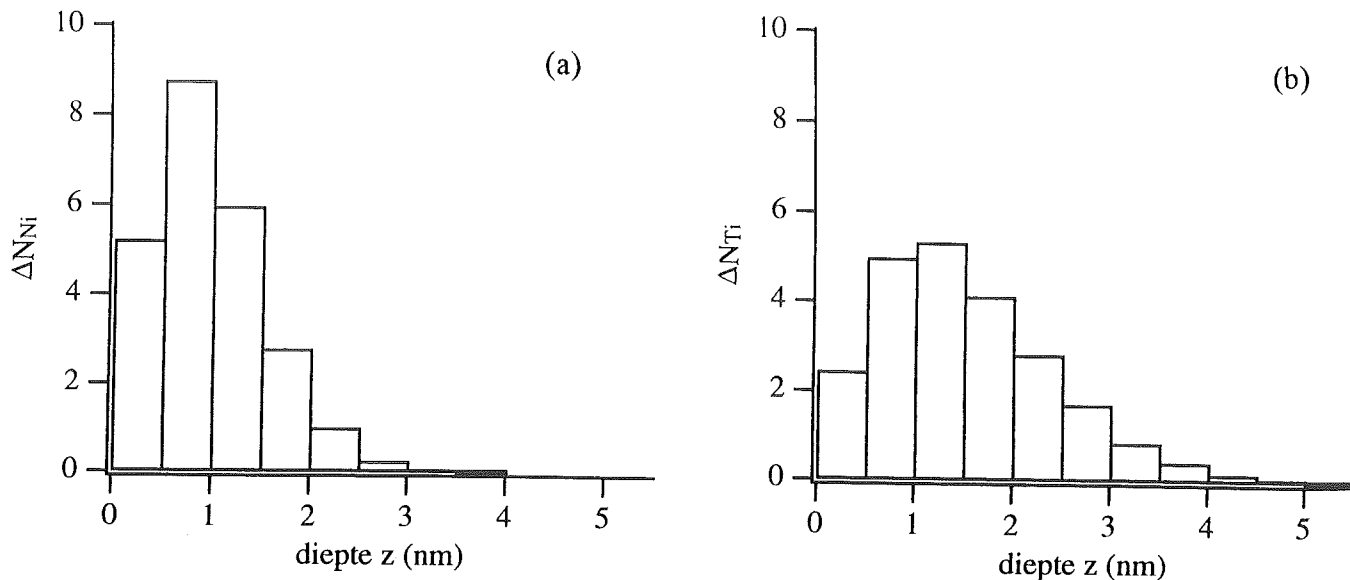
- Beide energieën zijn groter dan een bepaalde verplaatsingsenergie E_{dis} . In dat geval bewegen beide atomen na de botsing verder en blijft een vacature achter.
- Alleen E_1 is groter dan E_{dis} . In dat geval blijft het getroffen atoom op zijn plaats en komt de energie E_2 vrij in de vorm van fononen*.
- Alleen E_2 is groter dan E_{dis} . In dat geval beweegt het getroffen atoom na de botsing verder en neemt het invallende atoom zijn positie in, waarbij de energie E_1 vrijkomt in de vorm van fononen.
- Beide atomen bezitten na de botsing een kleinere energie dan E_{dis} . In dat geval komen E_1 en E_2 vrij in de vorm van fononen en blijven beide atomen op deze plaats achter.

Tenslotte moeten nog enkele beperkingen van TRIM genoemd worden. Ten eerste is een willekeurige structuur van het materiaal niet realistisch in het geval van een kristallijn preparaat. Ten tweede zullen bij lage energieën de opeenvolgende botsingen dicht bij elkaar plaatsvinden en niet onafhankelijk van elkaar zijn, zoals is verondersteld bij de berekeningen. Verder zijn de "displacement" energieën E_{dis} voor de atomen niet goed bekend en wordt bij de berekeningen geen rekening gehouden met het feit dat een invallend ion een potentiaalbarrière moet overwinnen om het materiaal binnen te dringen.

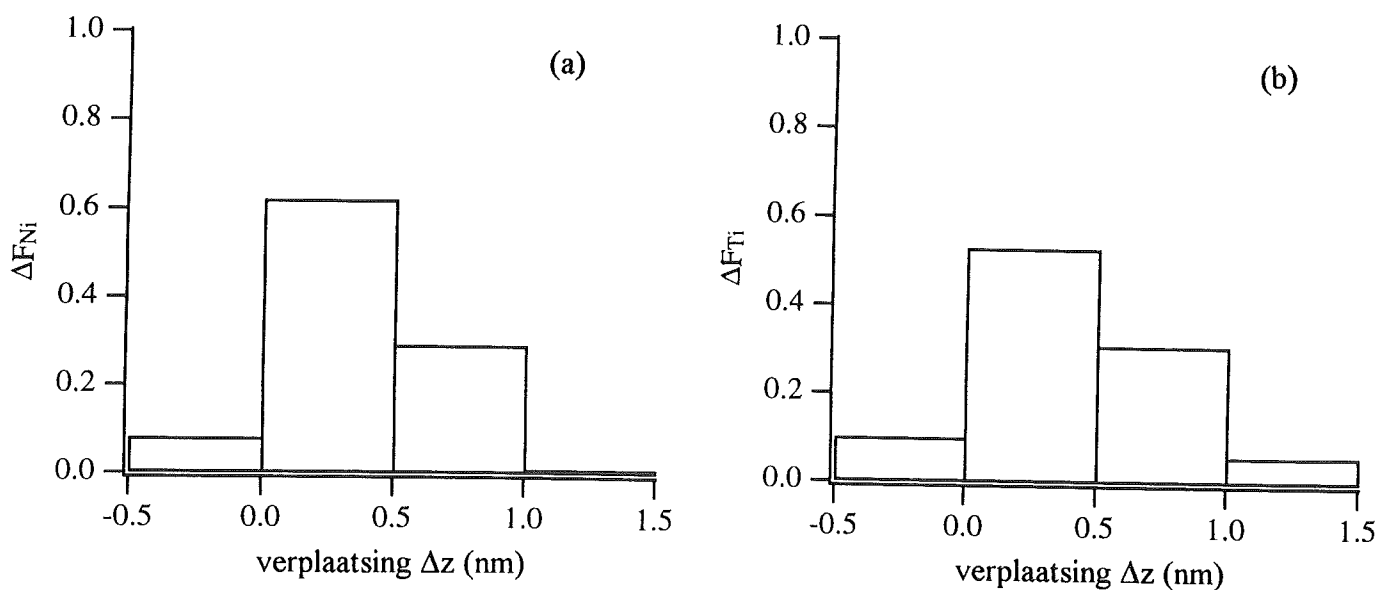
4.2.2 Resultaten voor de elementen Ni en Ti

Met behulp van TRIM kunnen o.a. het aantal verplaatste atomen en de uiteindelijke verdeling van de verplaatste atomen bepaald worden als functie van de diepte. Berekeningen zijn uitgevoerd voor de elementen Ni en Ti. Als projectiel zijn Ar ionen gekozen, met een energie

* Een fonon is het energiequantum van een roostertrilling of elastische golf, naar analogie van het foton dat het energiequantum van een elektromagnetische golf is.



Figuur 4.1. Het aantal verplaatste atomen ΔN per invallend ion als functie van de diepte in de zuivere elementen Ni (a) en Ti (b) volgens TRIM, uitgaande van Ar ionen met een energie van 0,9 keV en een invalshoek van 40° t.o.v. de oppervlaktenormaal.



Figuur 4.2. De fractie ΔF van het aantal verplaatste atomen afkomstig uit een laagje op diepte z , die terecht komt in een laagje op diepte $z + \Delta z$, voor de zuivere elementen Ni (a) en Ti (b) volgens TRIM, uitgaande van Ar ionen met een energie van 0,9 keV en een invalshoek van 40° t.o.v. de oppervlaktenormaal.

van 0,9 keV en een invalshoek van 40° t.o.v. oppervlaktenormaal (in overeenstemming met de verrichte experimenten; zie hoofdstuk 5). De waarden van de verplaatsingsenergieën E_{dis} zijn voor Ni en Ti respectievelijk 23 en 19 eV^[30]. Voor de overige parameters (dichtheden, atoommassa's, roosterbindingsenergie) zijn de default waarden van TRIM gebruikt. De resultaten zijn een gemiddelde van de berekening van 5000 Ar ionen. Figuur 4.1 geeft het aantal verplaatste atomen per ion als functie van de diepte in Ni en Ti, waarbij het materiaal is ingedeeld in laagjes van 0,5 nm. Figuur 4.2 geeft aan hoe de verplaatste atomen afkomstig uit een laagje op diepte z gemiddeld verdeeld worden over de overige laagjes.

Met TRIM is ook het aantal atomen berekend, dat per ion uit het preparaat gesputterd wordt. De berekening hiervan maakt gebruik van een oppervlaktebindingsenergie. Een atoom moet tenminste deze energie bezitten om het oppervlak te kunnen verlaten. Omdat de gesputterde multilagen een sterke vezeltextuur bezitten, met de dichtstgepakte kristalvlakken evenwijdig aan het oppervlak^[7], is voor Ni atomen de oppervlaktebindingsenergie voor de {111} vlakken gebruikt (5,61 eV^[30]). Dit geeft, bij beschieting met 0,9 keV Ar ionen (40° t.o.v. de oppervlaktenormaal), als resultaat een sputteropbrengst S_{Ni} van 2,5 atomen per ion. Een dergelijke waarde voor de oppervlaktebindingsenergie is niet bekend in de literatuur voor de dichtstgepakte {001} Ti vlakken. Wel is bekend dat de verhouding van de sputteropbrengsten van Ni en Ti 2,1 bedraagt^[31]. Als aangenomen wordt dat deze verhouding ook geldt voor de sputteropbrengsten van de dichtstgepakte vlakken, dan is de sputteropbrengst S_{Ti} gelijk aan 1,2 atomen per ion.

Verondersteld wordt dat voor homogene NiTi legeringen een gewogen gemiddelde, afhankelijk van de atoomfrakties, van bovenstaande resultaten genomen mag worden.

4.3 Simulatie van het sputterproces

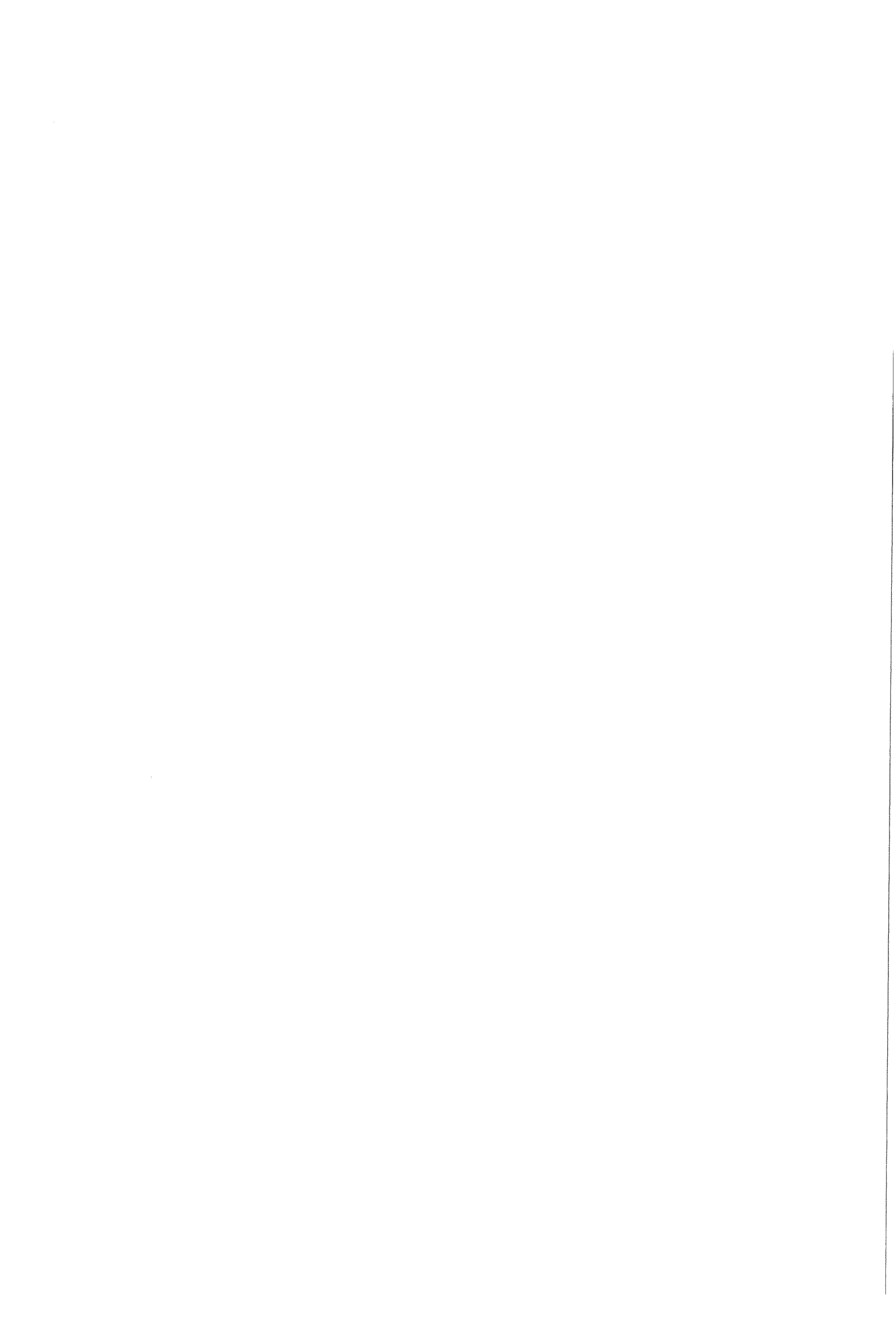
Het oorspronkelijke concentratie-diepte-profiel van een preparaat wordt verdeeld in laagjes met een dikte van 0,5 nm. Elk laagje bevat een atoomfractie Ni (f_{Ni}) en een atoomfractie Ti (f_{Ti}), zodat $f_{Ni} + f_{Ti} = 1$. Uitgaande van het oorspronkelijke concentratieprofiel wordt het nieuwe concentratieprofiel, dat het gevolg is van "atomic mixing", bepaald door de volgende stappen uit te voeren:

- *Bepaling van het aantal (mol) atomen van beide elementen in elk laagje.*

Het volume V is voor elk laagje gelijk zodat het aantal atomen $n(z)$ in een laagje op diepte z berekend kan worden uit:

$$V = \frac{n_{Ni}(z)}{C_{Ni}} + \frac{n_{Ti}(z)}{C_{Ti}} = \frac{f_{Ni}(z) n(z)}{C_{Ni}} + \frac{f_{Ti}(z) n(z)}{C_{Ti}} \quad (4.1)$$

Hierin zijn $n_{Ni}(z)$ en $n_{Ti}(z)$ het aantal Ni en Ti atomen in het laagje op diepte z en zijn C_{Ni} en C_{Ti} de atoomconcentraties van de zuivere elementen Ni en Ti. Uit vergelijking (4.1) kan het aantal Ni en Ti atomen in elk laagje berekend worden.



- *Bepaling van het aantal atomen dat uit elk laagje wordt verwijderd.*

Wordt M gedefinieerd als het aantal ionen dat wordt toegevoerd, dan wordt het aantal atomen dat uit een laagje op diepte z wordt verwijderd, $\Delta n(z)$, gegeven door:

$$\Delta n(z) = M \{ \langle f_{Ni} \rangle(z) \Delta N_{Ni}(z) + \langle f_{Ti} \rangle(z) \Delta N_{Ti}(z) \} \quad (4.2)$$

Hierin zijn $\langle f_{Ni} \rangle(z)$ en $\langle f_{Ti} \rangle(z)$ de gemiddelde atoomfrakties van Ni en Ti van de laagjes tot aan diepte z en zijn $\Delta N_{Ni}(z)$ en $\Delta N_{Ti}(z)$ het aantal verplaatste atomen per ion in de zuivere elementen Ni en Ti, berekend met TRIM (zie figuur 4.1). Vermenigvuldiging van vergelijking (4.2) met de atoomfrakties $f_{Ni}(z)$ en $f_{Ti}(z)$ geeft het aantal verplaatste Ni en Ti atomen.

- *Verdeling van de verplaatste atomen over de overige laagjes.*

De fractie $\Delta F(z, \Delta z)$ van het aantal verplaatste atomen afkomstig uit een laagje op diepte z , die terecht komt in een laagje op diepte $z + \Delta z$ wordt gegeven door:

$$\Delta F(z, \Delta z) = f_{Ni}(z) \Delta F_{Ni}(\Delta z) + f_{Ti}(z) \Delta F_{Ti}(\Delta z) \quad (4.3a)$$

waarin ΔF_{Ni} en ΔF_{Ti} de frakties voor de zuivere elementen Ni en Ti zijn, berekend met TRIM (zie figuur 4.2). Dus het aantal atomen $\Delta n(z + \Delta z)$ dat terecht komt in een laagje op diepte $z + \Delta z$ en afkomstig is uit een laagje op diepte z wordt gegeven door:

$$\Delta n(z + \Delta z) = \Delta F(z, \Delta z) \Delta n(z) \quad (4.3b)$$

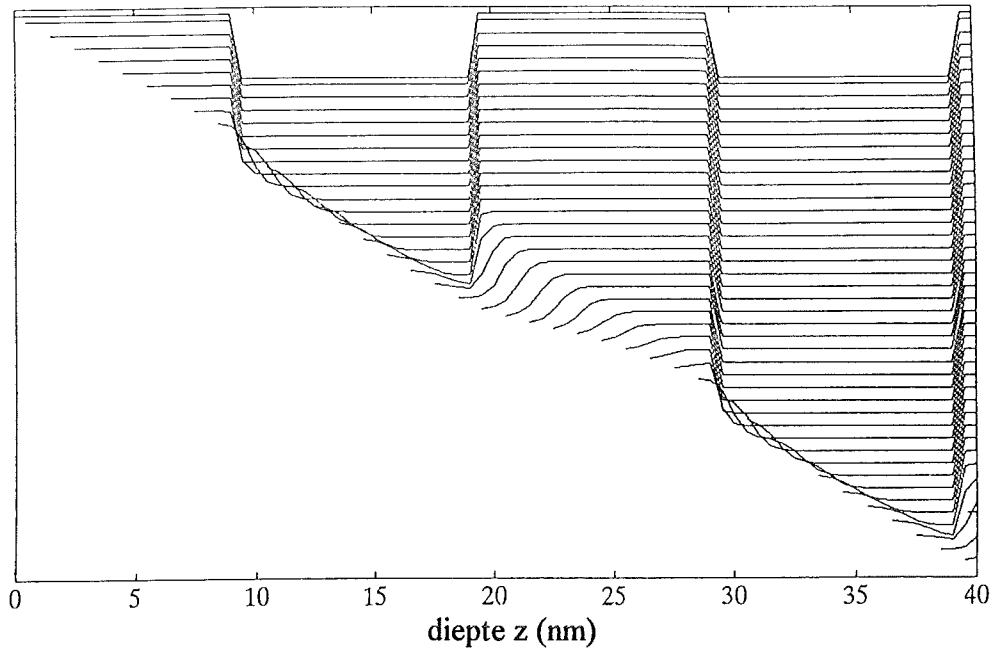
- *Bepaling van het nieuwe concentratieprofiel.*

De verandering van het aantal atomen, gegeven door de vergelijkingen (4.2) en (4.3), wordt voor elk laagje berekend en bij het oorspronkelijke aantal atomen $n(z)$ (vergelijking (4.1)) opgeteld. Uit het nieuwe aantal atomen worden de nieuwe atoomfrakties van Ni en Ti in elk laagje berekend.

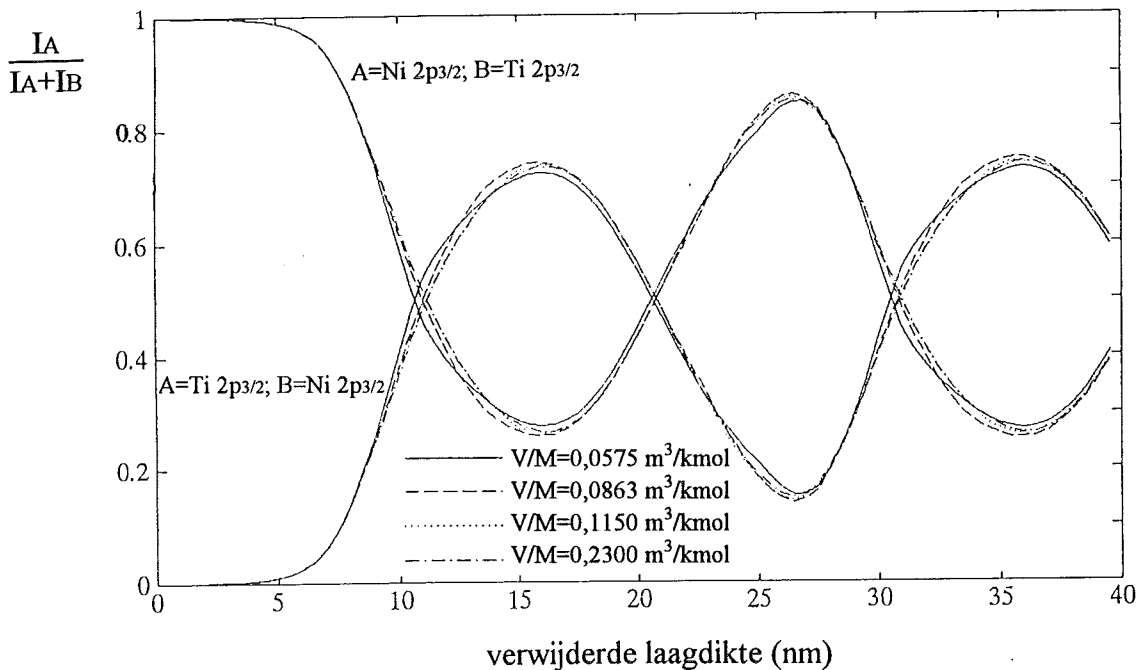
Bovenstaande stappen worden herhaald totdat alle atomen uit het eerste laagje van 0,5 nm verwijderd zijn. Dit laagje wordt dan verwijderd en het concentratieprofiel schuift een laagje op. Het aantal stappen dat nodig is om het eerste laagje te verwijderen wordt bepaald door het aantal atomen S dat per ion wordt weggesputterd, gegeven door:

$$S = f_{Ni}(0) S_{Ni} + f_{Ti}(0) S_{Ti} \quad (4.4)$$

waarin de S_{Ni} en S_{Ti} de sputteropbrengsten van de zuivere elementen Ni en Ti zijn. Het aantal ionen dat nodig is om het laagje te verwijderen wordt dan gegeven $n(0)/S$ en omdat per



Figuur 4.3. Concentratie-diepte-profielen van Ni als functie van de verwijderde laagdikte, waarbij is uitgegaan van een oorspronkelijk concentratieprofiel, bestaande uit afwisselend 10,0 nm Ni en 10,0 nm Ti. De profielen zijn berekend volgens de in paragraaf 4.3 beschreven procedure, met $V/M=0,115$.



Figuur 4.4. Berekende sputter-diepte-profielen van een Ni/Ti multilaag voor verschillende waarden van V/M . De intensiteiten zijn berekend uit de concentratie-diepte-profielen die de in paragraaf 4.3 beschreven procedure oplevert, waarbij is uitgegaan van een oorspronkelijk concentratieprofiel, bestaande uit afwisselend 10,0 nm Ni en 10,0 nm Ti (zie ook figuur 4.3).

sputterstap M ionen worden toegevoerd, wordt het aantal stappen dat nodig is om het buitenste laagje te verwijderen gegeven door $n(0)/(SM)$.

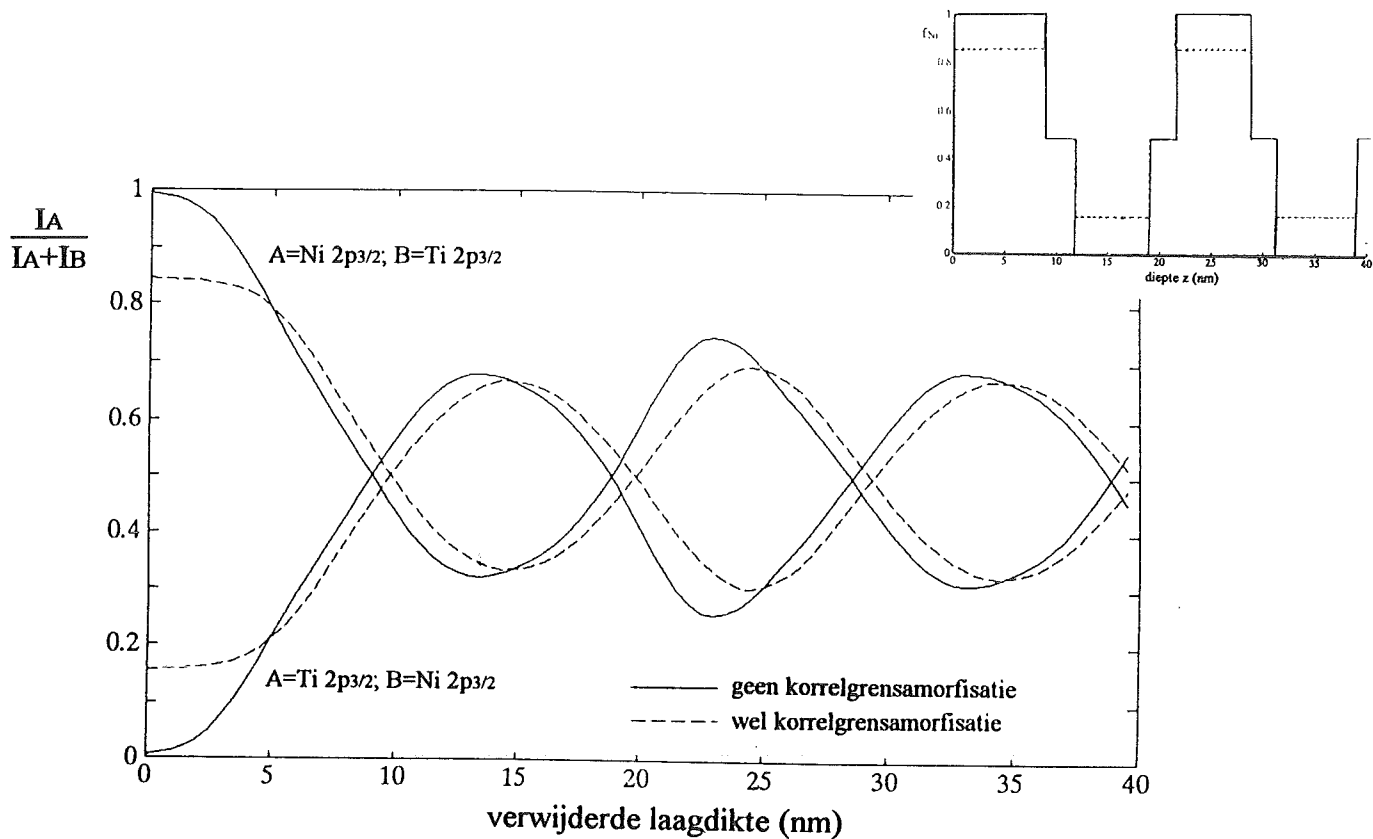
Bovenstaande procedure kan herhaald worden totdat de gewenste diepte bereikt is.

4.4 Toepassing van het model

In het bovenstaande model zijn het volume V van de laagjes en het aantal ionen M dat per stap wordt toegevoerd onbekend. Het blijkt dat bij de toepassing van het model alleen de verhouding van V en M van belang is. Omdat het aantal verplaatste atomen $\Delta n(z)$ (bepaald door M) niet groter kan zijn dan het aantal atomen $n(z)$ (bepaald door V) dat in een laagje aanwezig is, mag de verhouding V/M niet kleiner zijn dan een bepaalde minimale waarde. Het maximale aantal verplaatste atomen in een laagje zuiver Ni wordt gegeven door $\max(\Delta N_{Ni}(z)) \times M$, waarin $\max(\Delta N_{Ni})$ het maximum in figuur 4.1a is. Het aantal atomen in een laagje zuiver Ni wordt gegeven door vergelijking 4.1 en bedraagt $C_{Ni} \times V$. Omdat $\max(\Delta N_{Ni}(z)) \times M$ niet groter mag zijn dan $C_{Ni} \times V$ wordt de minimale verhouding V/M in zuiver Ni gegeven door $\max(\Delta N_{Ni}(z))/C_{Ni}$. Invullen van de maximale waarde van figuur 4.1a en de atoomconcentratie van zuiver Ni (zie hoofdstuk 2) geeft voor de minimale waarde van de verhouding V/M : $5,75 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3/\text{kmol}$. Dezelfde berekening voor zuiver Ti geeft een minimale waarde van $5,67 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3/\text{kmol}$.

Figuur 4.3 geeft het resultaat van de toepassing van bovenstaand model, voor $V/M=0,115$, met als oorspronkelijk concentratie-diepte-profiel (atoomfractie van Ni en Ti als functie van de diepte) een blokprofiel bestaande uit afwisselend 10,0 nm Ni en 10,0 nm Ti. De figuur toont hoe het concentratieprofiel veranderd als functie van de verwijderde laagdikte en laat zien dat een laagje met een dikte van ongeveer 2,5 nm beïnvloed wordt door "atomic mixing". Bij kwantitatieve analyse van XPS metingen wordt in het algemeen aangenomen dat de informatiediepte ongeveer gelijk is aan 3λ . De vrije weglengtes λ (bij gebruik van Al $K\alpha$ straling) van Ni 2p en Ti 2p foto-elektronen in de elementen Ni en Ti geven in dat geval een informatiediepte van 3 tot 7 nm (zie tabel 2.1). Er wordt waarschijnlijk dus nog voldoende informatie verkregen uit het gebied dat niet door "atomic mixing" beïnvloed is.

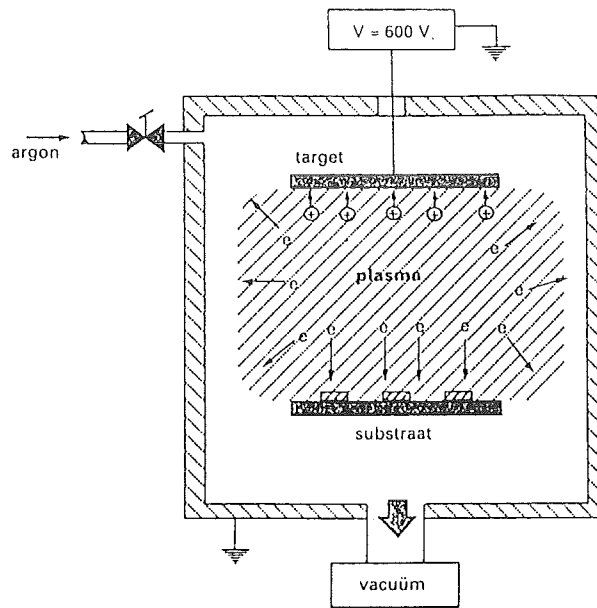
Om de geldigheid van het model te toetsen kunnen de resultaten vergeleken worden met een gemeten sputter-diepte-profiel. In dat geval moet uit elk concentratieprofiel de intensiteit van een Ni en een Ti foto-elektronenpiek berekend worden en uitgezet worden tegen de verwijderde laagdikte. Figuur 4.4 toont sputter-diepte-profielen, voor een aantal waarden van V/M , uitgaande van het bovengenoemde oorspronkelijke concentratieprofiel. De genormeerde intensiteit van de Ni 2p_{3/2} en Ti 2p_{3/2} pieken is weergegeven als functie van de laagdikte die verwijderd is. De berekening van de intensiteiten wordt gegeven in bijlage A. De figuur laat zien dat de verhouding V/M een geringe invloed op het gesimuleerde sputter-diepte-profiel heeft.



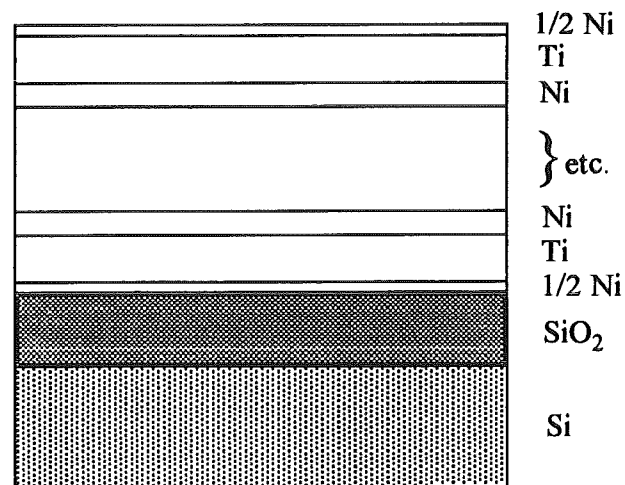
Figuur 4.5. Berekende sputter-diepteprofielen van een gegloeide Ni/Ti multilaag, met en zonder korrelgrensamorfisatie. De intensiteiten zijn berekend uit de concentratie-diepteprofielen die de in paragraaf 4.3 beschreven procedure oplevert ($V/M=0,115$), waarbij is uitgegaan van de oorspronkelijke concentratieprofielen die in de inset worden gegeven.

Om een indruk te verkrijgen of met een sputter-diepteprofiel in principe onderscheid gemaakt kan worden tussen de situaties waarin wel of geen korrelgrensamorfisatie heeft plaatsgevonden is het model ook toegepast op de situatie van een gegloeide multilaag. Voor de initiële concentratieprofielen is gebruik gemaakt van de in hoofdstuk 2 genoemde afmetingen van de kristallijne en amorfe fase van een gegloeide multilaag. Omdat in het model voor de simulatie van het sputteren geen laterale concentratieverschillen opgenomen kunnen worden is aangenomen dat een eventuele amorfe fase langs de korrelgrenzen homogeen over de kristallijne laag verdeeld is*. Figuur 4.5 toont de berekende sputter-diepteprofielen. De figuur laat zien met een sputter-diepteprofiel in principe onderscheid gemaakt kan worden tussen de situaties waarin wel of geen NiTi fase langs de korrelgrenzen is gevormd. Het verschil tussen beide berekende profielen is echter gering.

* Als na het gloeien de laterale afmetingen van een kristallietje een fraktie $(1-a)$ van de oorspronkelijke laterale afmetingen is, dan is het oppervlak van het kristallietje (evenwijdig aan het oppervlak het preparaat) afgenomen tot een fraktie $(1-a)^2$ van het oorspronkelijke oppervlak. Een oorspronkelijk kristallijne laag van element A zal na het gloeien dus een (atoom)fraktie $f_A = (1-a)^2 \times 1,0 + \{1 - (1-a)^2\} \times 0,5$ van element A en een atoomfraktie $f_B = (1-a)^2 \times 0,0 + \{1 - (1-a)^2\} \times 0,5$ van element B bevatten. Hierbij wordt uitgegaan van een samenstelling van de gevormde amorfe fase van 50 at% A en 50 at% B.



Figuur 5.1. Schematische weergave van een sputteropstelling.



Figuur 5.2. Schematische weergave van een Si "wafer" met een SiO₂ laag als diffusiebarrière en een Ni/Ti multilaag.

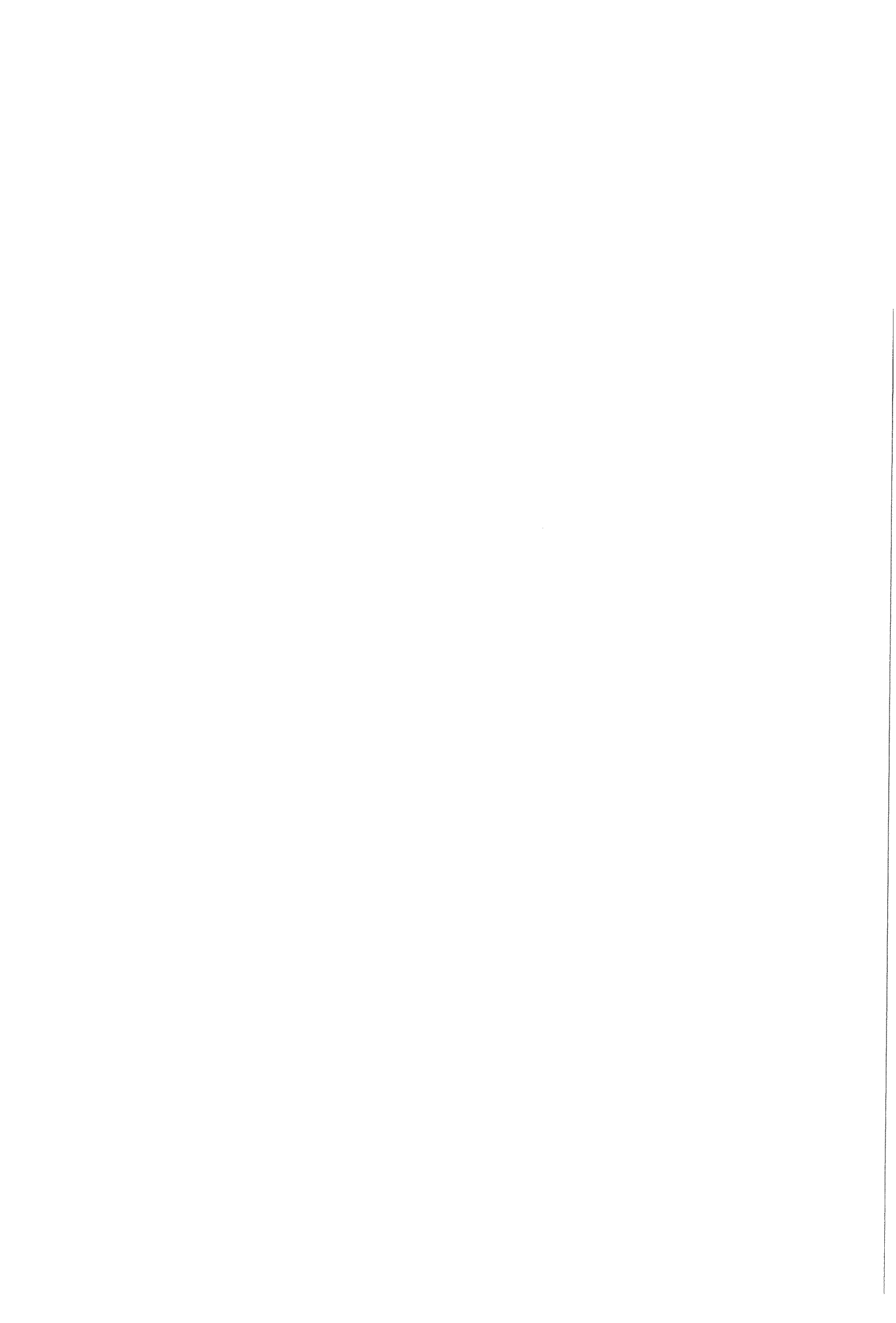
5. Experimenteel

5.1 Vervaardiging van de multilagen

De multilagen zijn vervaardigd door middel van "magnetron" sputteren. Figuur 5.1 geeft een schematische voorstelling van een sputteropstelling. Substraten waar het materiaal opgebracht moet worden bevinden zich op een substraattafel in een hoog vacuüm omgeving. In deze omgeving wordt een edelgas ingelaten dat gedeeltelijk geïoniseerd wordt door tussen de "target" (kathode) van het op te brengen materiaal en de substraattafel een elektrisch veld aan te brengen. De positieve edelgasionen worden in het elektrische veld versneld in de richting van de kathode, botsen met het oppervlak en maken atomen uit het materiaal vrij, waarvan een gedeelte op de substraten zal neerslaan. Een magneetveld dat evenwijdig aan het elektrische veld is gericht houdt het plasma geconcentreerd rond de kathode, waardoor een grotere ionisatiegraad en minder warmteuitwisseling tussen het plasma en de substraten verkregen wordt. Deze techniek geeft in het algemeen een goede controle over de hoeveelheid op te brengen materiaal en een lage temperatuur van de substraten tijdens de depositie.

De multilagen zijn opgesputterd in een Leybold Hereaus LH550 bij het Centrum voor SubmicronTechnologie (DIMES CST) van de TU Delft. Het apparaat bevat drie kathode-deposities, waarvan er twee (SiO_2 en Ti) zijn aangesloten op een hoogfrequent wisselspanningsbron en één op een gelijkspanningsbron (Ni). De depositie van de lagen is uitgevoerd bij een basisdruk kleiner dan 10^{-4} Pa ($<7,5 \cdot 10^{-7}$ Torr) en een argonplasma van 2,0 Pa (15 mTorr). Als substraat zijn monokristallijne $\text{Si}\{100\}$ "wafers" (merk: Siltronix) gebruikt, met een dikte van 280 μm , een diameter van 2 inch en met een $\{110\}$ referentiezijde. Op deze substraten is eerst een amorfe SiO_2 laag met een dikte van ± 200 nm aangebracht als diffusiebarrière. Vervolgens zijn hierop 10 Ni en 10 Ti sublagen aangebracht, beginnend en eindigend met een halve Ni sublaag (zie figuur 5.2), waarbij gestreefd is naar een gemiddelde samenstelling van 50 at% Ni en 50 at% Ti. Het sputterproces is na de depositie van elke sublaag onderbroken. Om bij de te verrichten XPS metingen de intensiteiten te kunnen normeren, zijn ter referentie tevens lagen van zuiver Ni en Ti opgesputterd. Tabel 5.1 geeft de depositiegegevens van de verschillende lagen. Eerder onderzoek heeft laten zien dat de door middel van sputterdepositie vervaardigde multilagen een sterke vezeltextuur vertonen met de dichtstgepakte kristalvlakken evenwijdig aan het oppervlak en dat de afmetingen van de korrels van de orde van grootte van de laagdikte zijn^[7].

Opgemerkt zij dat de structuur en spanningstoestand van opgesputterde lagen sterk afhankelijk is van de procesparameters^{[33]-[35]}. In het onderzoek naar de amorfisatie van multilagen wordt verondersteld dat de structuur van de grensvlakken tussen de sublagen en de korrelgrenzen in de sublagen belangrijk is voor de kiemvorming van de amorfe fase^{[34]-[36]}. Het al dan niet optreden van (korrelgrens)amorfisatie in een multilaag zal dus afhangen van de



ingestelde procesparameters. Deze zijn in dit onderzoek niet geoptimaliseerd om gladde grensvlakken tussen de sublagen te verkrijgen, een situatie waarbij nauwelijks of geen amorfisatie plaatsvindt^{[34],[35]}.

Tabel 5.1. Sputterdepositiegegevens van de verschillende lagen. De depositiesnelheden zijn verkregen uit al eerder verrichte ijkmetingen^{[6],[32]}.

laag	vermogen (W)	depositiesnelheid (nm/min.)	sputtertijd (min.)
SiO ₂ diffusiebarrière	750 (AC)	7,5	30
Ni sublaag	250 (DC)	9,9	1
Ti sublaag	750 (AC)	5,0	3
Ni referentielaag	250 (DC)	9,9	30
Ti referentielaag	750 (AC)	5,0	30

5.2 Gloeien van een multilaag

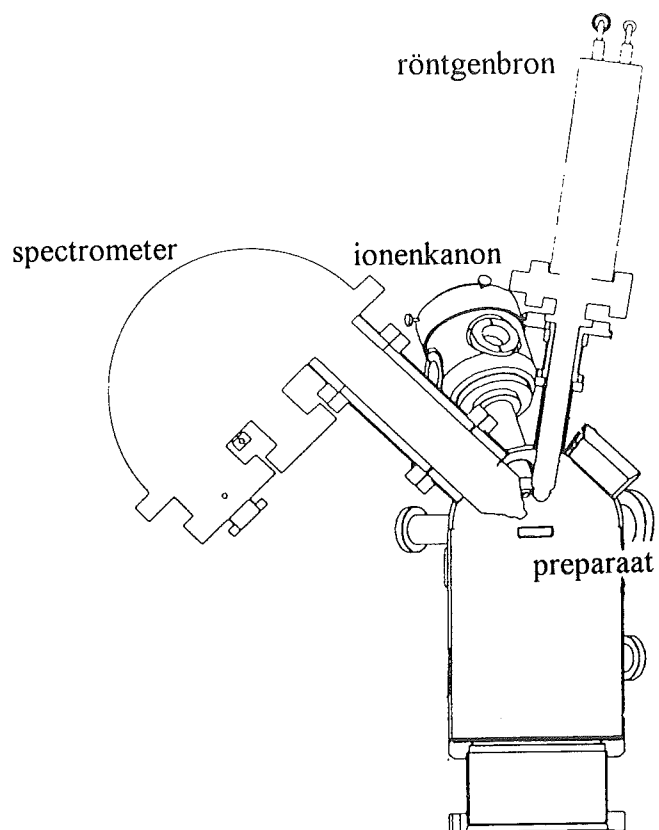
Met een kraspen met diamantpunt is een gedeelte ($\pm 26\text{mm} \times 26\text{mm}$) uit een "wafer" met multilaag gesneden en gedurende 8 uur op 250°C gegloeid in een kwartsbuis in een oven (Heraeus ROS 4/50). Tijdens het gloeien is een gezuiverde argon gasstroom ($< 1\text{ppm}$ zuurstof, water en koolwaterstoffen) door de kwartsbuis gevoerd.

Zoals al vermeld is uit eerder onderzoek gebleken dat tijdens het gloeien oxidatie plaatsvindt in de eerste Ti sublaag hetgeen amorfisatie in de bovenste sublaag verhindert^[7].

5.3 Karakterisering van de multilagen

Om de diktes van de Ni en Ti sublagen te bepalen is de gemiddelde samenstelling van de multilagen bepaald met EPMA ("Electron Probe MicroAnalysis") met een JEOL JXA 733 en is de totale dikte van de multilaag is gemeten met een Alfa Step 200 diktemeter (Tencor Instruments).

Om de verandering van de hoeveelheid kristallijn materiaal te bepalen als gevolg van het gloeien zijn röntgendiffraktiemetingen uitgevoerd voor en na het gloeien van de multilaag. De metingen zijn uitgevoerd met een Siemens D500 diffraktometer, uitgerust met een Cu anode en een grafiet monochromator in de gediffrakteerde bundel, zodanig dat Cu $K\alpha$ straling is gedetekteerd. De diffraktiemetingen zijn verricht onder normale Bragg-Brentano condities, dat wil zeggen dat de diffraktievector evenwijdig is aan de oppervlaktenormaal van het preparaat.



Figuur 5.3. Schematische weergave van de XPS opstelling.

5.4. XPS experimenten

Figuur 5.3 geeft een schematische voorstelling van de XPS opstelling (ESCA 5400 van Perkin Elmer). Het apparaat bevat een dubbele röntgenanode, Mg en Al. De metingen zijn verricht met Al K α straling (niet gemonochromatiseerd), omdat bij gebruik van Mg K α straling de Ni 2p en Ti 2p pieken samenvallen met Ni en Ti Auger pieken^[11]. De spectrometer is een zogenaamde "Hemispherical Mirror Analyser"^[37]. De "pass energy" is ingesteld op 143,05 eV (bij enkele metingen 89,45 eV). Bij alle metingen is de diameter van het geanalyseerde gebied 1,1 mm. Een ionenkanon biedt de mogelijkheid om laagjes materiaal van de preparaatoppervlakken weg te sputteren. De tafel voor de preparaathouder is draaibaar om een as loodrecht op de as van de spectrometer, zodanig dat de detektiehoek van de elektronen gevarieerd kan worden. De hoek tussen de as van de röntgenbuis en de as van de spectrometer is 54°. De assen van de spectrometer en het ionenkanon maken respectievelijk hoeken van 45° en 50° met het horizontale basisoppervlak. De basisdruk in de vacuümketel is kleiner dan $1,3 \cdot 10^{-7}$ Pa (10^{-9} Torr). Tijdens sputteren met Ar⁺ ionen is de druk kleiner dan $1,3 \cdot 10^{-5}$ Pa (10^{-7} Torr).

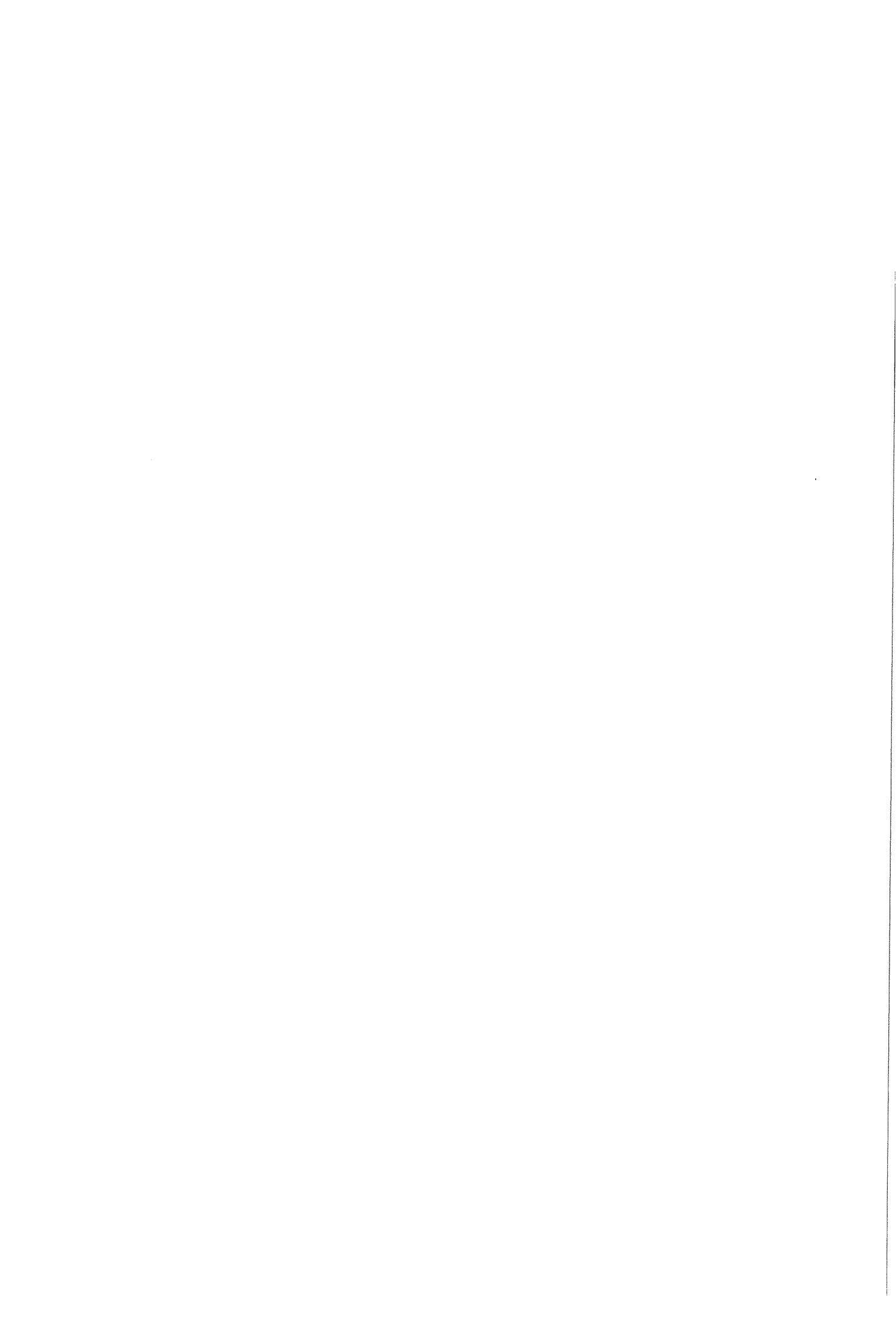
Met een kraspen met diamantpunt zijn preparaten van $\pm 10\text{mm} \times 6\text{mm}$ uit de "wafers" gesneden. Deze zijn enkele minuten gereinigd in een ultrasoonbad met isopropanol, vervolgens op een preparaathouder geklemd en in de vacuümketel gebracht*. Door verplaatsing van de preparaattafel kan een preparaat in het focusseringspunt van de spectrometer worden geplaatst. Dit wordt gecontroleerd met een optische microscoop, waarvan het focusseringspunt samenvalt met het focusseringspunt van de spectrometer (door op een stofdeeltje op het preparaat scherp te stellen).

5.4.1 Sputter-diepteprofielen

Aangezien tijdens het gloeien waarschijnlijk geen amorfisatie plaatsvindt in de buitenste sublaag en oxidatie optreedt in de eerste Ti sublaag, zijn de buitenste sublagen verwijderd door middel van sputteren met Ar⁺ ionen. Bij de keuze van de sputtercondities zijn de volgende overwegingen gemaakt:

- Implantatie van sputterionen en "atomic mixing" treden op in een laag met een dikte van de orde van grootte van de indringdiepte van de ionen. Er is een lage sputterenergie (0,9 keV) gekozen om deze indringdiepte zoveel mogelijk te beperken.
- Door de specifieke opstelling van het ionenkanon tussen de röntgenbron en de spectrometer kan de invalshoek van de ionen nauwelijks aangepast worden (door kanteling van het preparaat) om de indringdiepte van de ionen te verkleinen. Bij het sputteren is het preparaat niet gekanteld. De invalshoek van de ionen is in dit geval 50° t.o.v. het preparaatoppervlak.

* Tijdens het ultrasoon reinigen raakten aan de randen kleine stukjes van de multilagen en de Ni referentielagen los van de "wafer", veroorzaakt door de slechte hechting van Ni op SiO₂. Het is waarschijnlijk beter om bij de vervaardiging van de multilagen met een Ti sublaag te beginnen^[6].



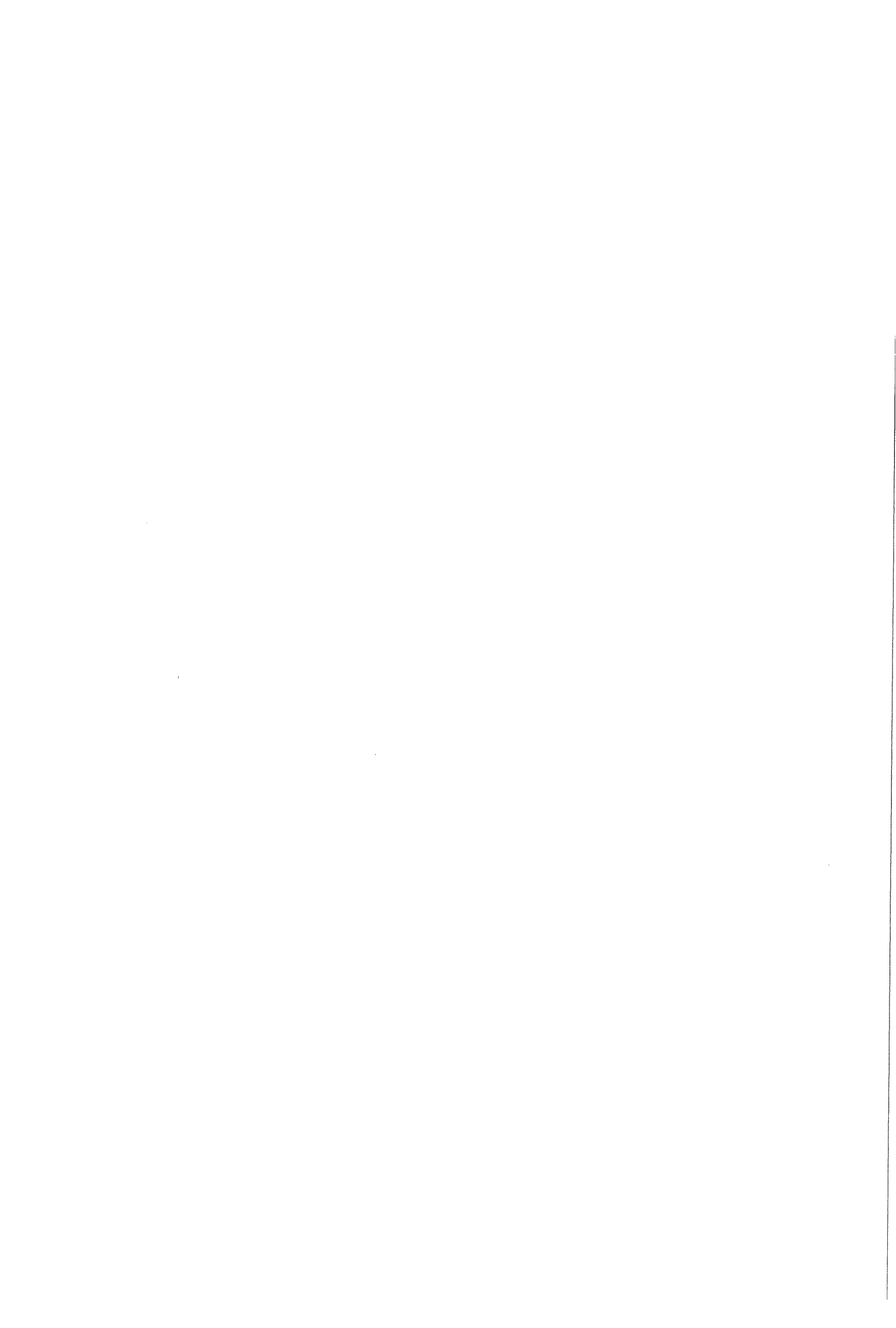
- Oppervlakteverruwing doordat oriëntatieverschillen tussen kristallen tot verschillende sputtersnelheden leiden kan in dit geval verwaarloosd worden. Zoals al eerder vermeld blijken de (niet gegloeide) multilagen een sterke vezeltextuur te vertonen^[7]. Dat wil zeggen dat van alle kristallen dezelfde kristalvlakken ongeveer evenwijdig aan het oppervlak liggen, waardoor de sputtersnelheden van de kristallen ongeveer gelijk zullen zijn. Rotatie van het preparaat om oppervlakteverruwing te voorkomen is in dit geval dus niet noodzakelijk.
- Om te voorkomen dat de (krater)randen van het gesputterde gebied gemeten worden is een groot rasteroppervlak (8mm×8mm) gekozen. Met behulp van een Faradaycup, waarmee de invallende ionenstroom (aantal ionen per oppervlakte-eenheid) op een bepaalde positie bepaald kan worden, is vastgesteld dat de ionenstroom niet constant is over het gerasterde oppervlak (aan de randen kleiner dan in het midden). De focusering en stroomsterkte van de ionenbundel zijn zodanig ingesteld dat de gemeten ionenstroom in het focuseringspunt van de spectrometer (8,4 nA/mm²) minder dan 5% varieert in het analysegebied van de spectrometer.

Tijdens het sputteren van een multilaag zijn spectra van de Ni 2p_{3/2} (E_b=846 eV t/m 866 eV), Ti 2p_{3/2} (E_b=450 eV t/m 460 eV), O 1s (E_b=526 eV t/m 536 eV) en C 1s (E_b=280 eV t/m 290 eV) gemeten. De spectra zijn gemeten met een stapgrootte van 0,4 eV. Om de meettijd kort te houden zijn de gemeten energiegebieden klein gekozen. De elektronen zijn gedetekteerd onder een hoek van 45° t.o.v. de oppervlaktenormaal van het preparaat. Omdat met ARXPS metingen aan een Ti laag het effect van korrelgrensamorfisatie het duidelijkst aangetoond kan worden (zie hoofdstuk 2), is het sputteren afgebroken in de tweede Ti sublaag bij het bereiken van de maximale intensiteit van de Ti 2p_{3/2} piek.

5.4.2 ARXPS metingen

Nadat het sputteren is afgebroken zijn bij enkele detektiehoeken XPS spectra van de multilagen opgenomen. Bij de metingen is telkens dezelfde positie (stofdeeltje) van het preparaat in het focuseringspunt van de spectrometer geplaatst. De spectra zijn gemeten van E_b=200 eV t/m 1000 eV of van E_b=425 eV t/m 950 eV met een stapgrootte van 0,5 eV of 0,4 eV. De grote energiegebieden zijn gemeten om ondergrondcorrectie met de methode van Tougaard mogelijk te maken. De meettijd van de spectra is kort gehouden (< 30 minuten) om contaminatie van het oppervlak met zuurstof en koolstof zoveel mogelijk te beperken. Ondanks de relatief korte meettijd per spectrum is uit initiële metingen gebleken dat na het meten van enkele spectra het zuurstof en koolstof signaal is toegenomen. Vandaar dat voor elke meting het oppervlak gedurende een korte tijd is schoongesputterd (met dezelfde condities als waarmee de sputter-diepteprofielen zijn opgenomen). Verondersteld wordt dat vanwege de lage sputtersnelheid bij de gekozen sputtercondities er nauwelijks Ni of Ti weggesputterd zal worden.

Op dezelfde wijze zijn tevens enkele hoekafhankelijke metingen aan de referentielagen verricht. De lagen zijn voor en tussen de metingen schoongesputterd met Ar⁺ ionen (2 kV).



6. Resultaten en discussie: Karakterisering van de multilagen

6.1 Inleiding

In dit hoofdstuk worden de resultaten van de röntgendiffraktiemetingen gepresenteerd, waaruit de verandering van de hoeveelheid kristallijne fase wordt bepaald, als gevolg van de gloeibehandeling. Als eerste wordt in deze paragraaf besproken hoe de diktes van de Ni en de Ti sublagen zijn bepaald en hoe de röntgendiffraktieresultaten geanalyseerd zijn.

6.1.1 Bepaling van de sublaagdiktes

De gemiddelde samenstelling van de multilaag, bepaald met EPMA, bedraagt $45,2 \pm 0,5 \text{at\% Ni}$, $54,7 \pm 0,5 \text{at\% Ti}$ en $0,1 \text{at\% Ar}$. Uit de samenstelling van de multilaag kan de verhouding van de sublaagdiktes van Ti en Ni bepaald worden met de vergelijking:

$$f_{\text{Ni}} = \frac{d_{\text{Ni}} C_{\text{Ni}}}{(d_{\text{Ni}} C_{\text{Ni}} + d_{\text{Ti}} C_{\text{Ti}})} \quad (6.1)$$

waarin f_{Ni} de gemeten atoomfractie van Ni is, d_{Ni} en d_{Ti} de diktes van de Ni en Ti sublagen zijn en C_{Ni} en C_{Ti} de atoomconcentraties van de zuivere elementen zijn. Invullen van de gemeten fractie en de atoomconcentraties $C_{\text{Ni}} = 152 \cdot 10^3 \text{ mol/m}^3$ en $C_{\text{Ti}} = 94 \cdot 10^3 \text{ mol/m}^3$ geeft als resultaat: $d_{\text{Ti}}/d_{\text{Ni}} = 1,955 \pm 0,0258$.

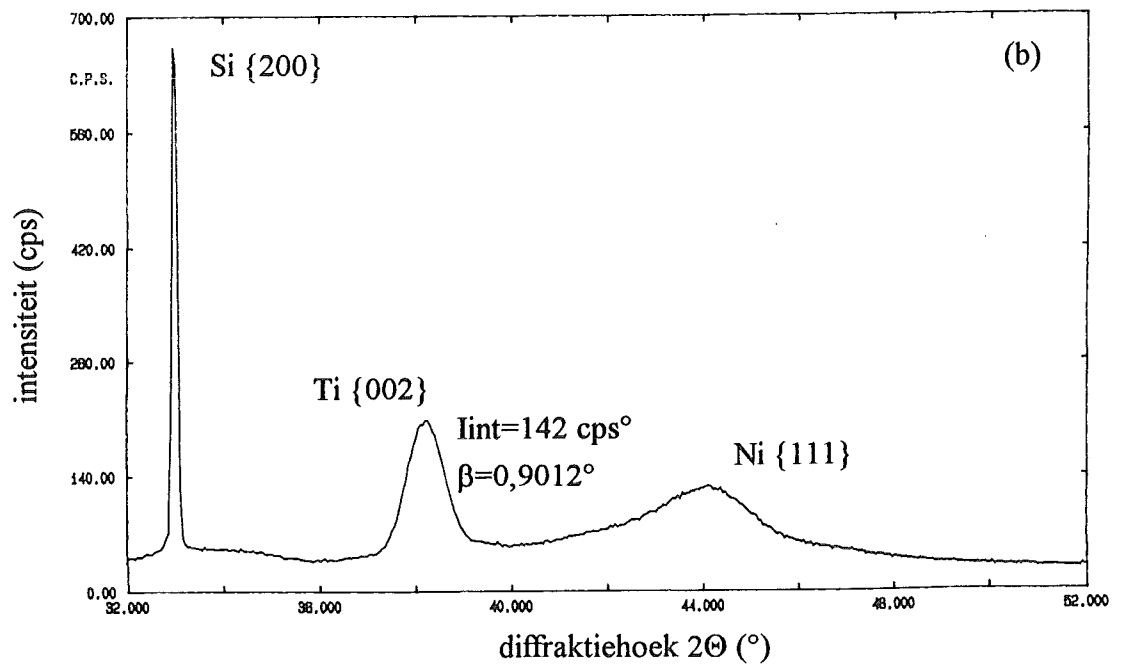
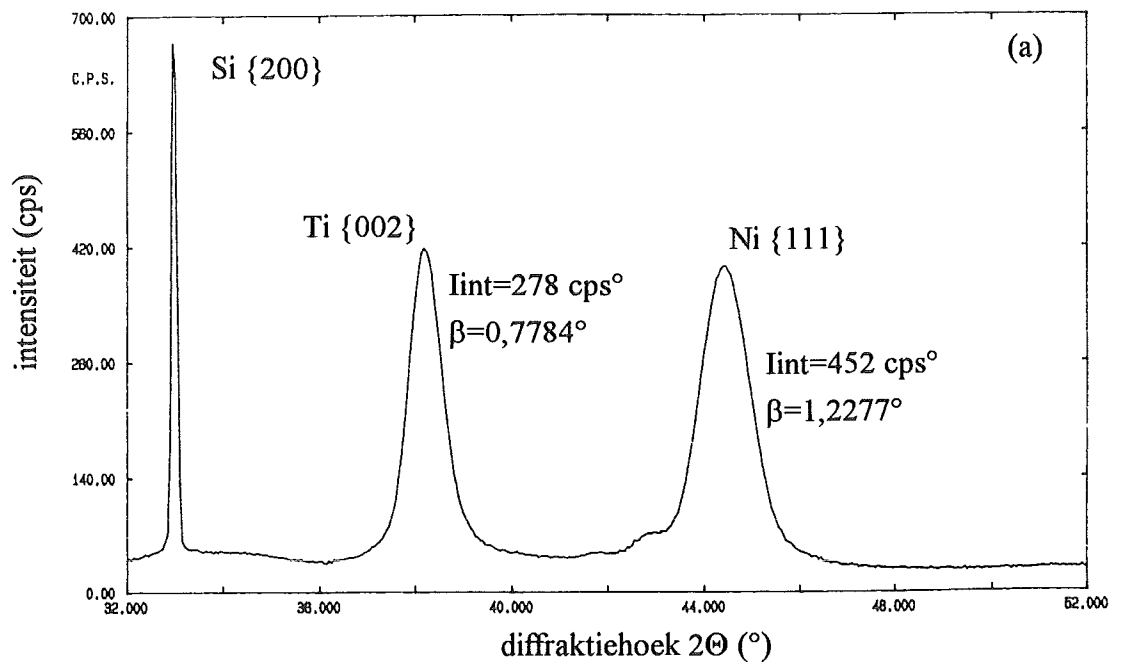
Uit de totale dikte van de multilaag, gemeten met de diktemeter, is de gemiddelde periode (Ni+Ti sublaag) bepaald, met als resultaat $d_{\text{Ni}} + d_{\text{Ti}} = 28,6 \pm 0,8 \text{ nm}$. Uit de verhouding van de sublaagdiktes en de periode volgt voor de dikte van de Ni en Ti sublagen: $d_{\text{Ni}} = 9,7 \pm 0,3 \text{ nm}$ en $d_{\text{Ti}} = 18,9 \pm 0,7 \text{ nm}$.

TEM ("Transmission Electron Microscopy") opnamen^[38] van een multilaag hebben laten zien dat de grensvlakken tussen de sublagen niet vlak zijn, maar een gebied beslaan met een breedte van 2 à 3 nm.

6.1.2 Analyse van de röntgendiffraktieresultaten

Verondersteld wordt dat de geïntegreerde intensiteit I_{int} van een reflectie evenredig is met de totale aanwezige hoeveelheid van een kristallijne fase en dat de integrale breedte β ($I_{\text{int}}/I_{\text{max}}$) van de reflectie omgekeerd evenredig is met de grootte van de kristallietjes in de richting loodrecht op de diffrakterende kristalvlakken, volgens de wet van Scherrer^[39]:

$$d_{\text{kr}} = \frac{\Lambda}{\beta \cos\Theta} \quad (6.2)$$



Figuur 6.1. Diffraکتogrammen van de Ni/Ti multilaag voor (a) en na (b) de gloeibehandeling.

Hierin is d_{kr} de kristallietgrootte, Λ de golflengte van de röntgenstraling en Θ de (halve) diffraktiehoek. De maximale waarde van d_{kr} is de sublaagdikte. Gezien de grote verbreding van de pieken als gevolg van de geringe sublaagdiktes van de preparaten, kunnen andere oorzaken van verbreding waarschijnlijk verwaarloosd worden^[7]. Als tijdens het gloeien van Ni/Ti multilagen de amorfe NiTi fase alleen langs de grensvlakken tussen de sublagen wordt gevormd, dan moeten de relatieve veranderingen van I_{int} en $1/\beta$ gelijk zijn. Vindt er echter ook amorfisatie langs de korrelgrenzen plaats dan zal de verandering van I_{int} groter zijn dan van $1/\beta$. Indien wordt uitgegaan van kristallietjes met afmetingen $b \times b \times d_{kr}$, zodat het volume $b \times b \times d_{kr}$ evenredig is met I_{int} en de dikte d_{kr} evenredig is met $1/\beta$, dan is de laterale afmeting b van de korrels evenredig met $(\beta I_{int})^{1/2}$ [7]. Opgemerkt moet worden dat veranderingen van de geïntegreerde intensiteit en de integrale breedte ook veroorzaakt kunnen worden door verandering van de textuur en/of de spanningstoestand van de kristallijne fasen.

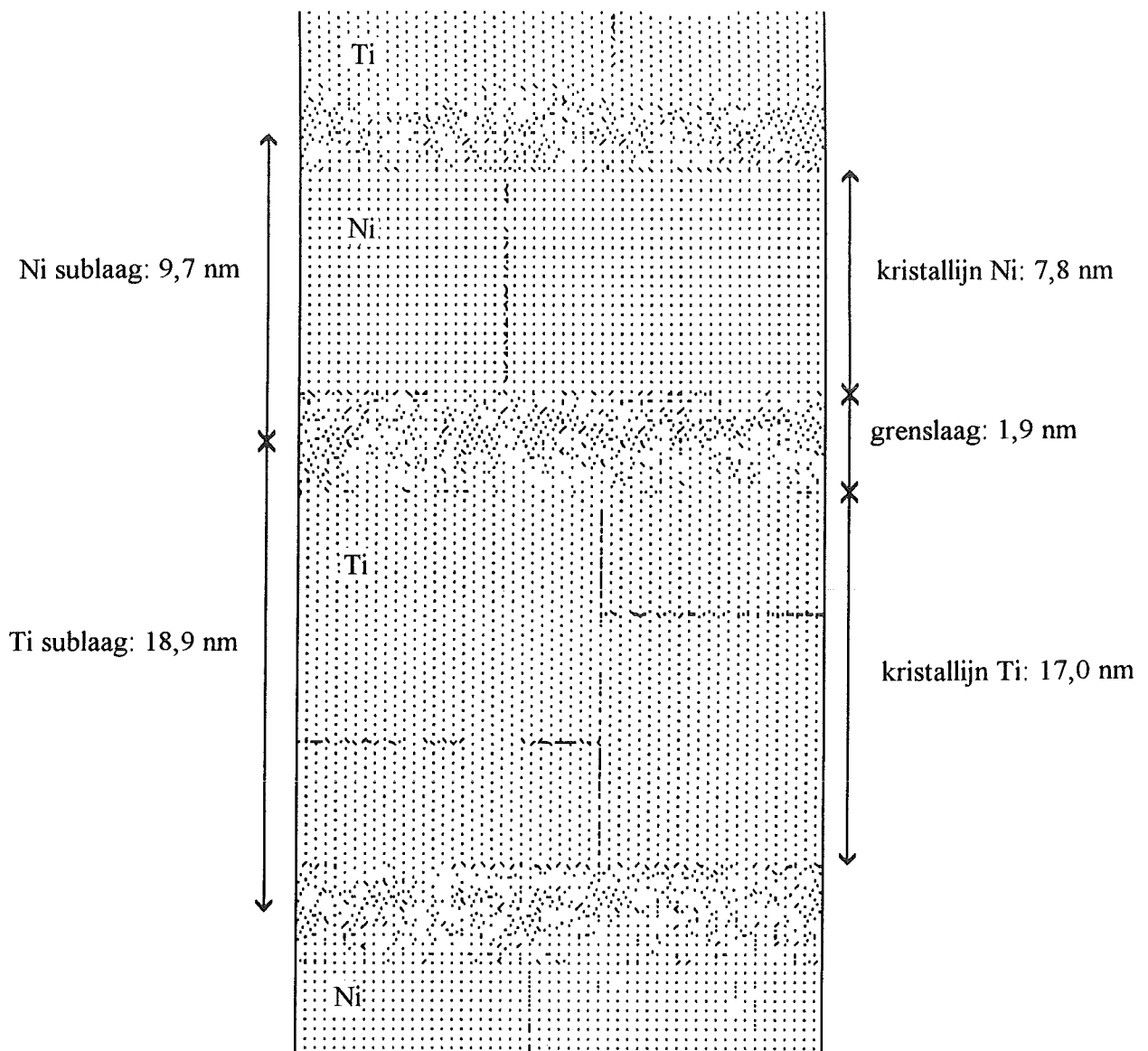
De resultaten van de röntgendiffraktiemetingen worden gegeven in figuur 6.1. De posities van de diffraktiepieken worden bepaald door de afstanden tussen de kristalvlakken volgens de wet van Bragg^[39]. De scherpe piek bij $33,2^\circ 2\Theta$ is de (verboden) Si {200} reflectie, afkomstig van het Si substraat. Bij $38,2^\circ 2\Theta$ en $44,4^\circ 2\Theta$ bevinden zich respectievelijk de Ti {002} en Ni {111} reflecties. Na aftrek van een lineaire ondergrond voor de instrumentele ruis zijn de diffraktiepieken gefit met een Pseudo-Voigt functie*. Uit de beste (kleinste kwadraten) fit zijn de geïntegreerde intensiteiten I_{int} en integrale piekbreedtes β bepaald.

6.2 De niet gegloeide multilaag

Figuur 6.1a geeft het diffraktogram van de niet gegloeide multilaag. De satellietpiekjes bij de Ni {111} reflectie zijn zogenaamde Laue satellieten en duiden op een kleine spreiding in de afmeting van de kristallietjes in de richting van de diffractievector. Een verklaring voor het feit dat deze satellieten alleen aan de kant van de lage 2Θ zijde van de Ni {111} reflectie zichtbaar zijn, is dat de afstand tussen de kristalvlakken in de omgeving van de Ti sublaag groter is dan in het midden van de kristallietjes. Dit kan veroorzaakt worden door het oplossen van Ti in Ni^[7]. De afwezigheid van de Laue satellieten bij de Ti {002} reflectie geeft aan dat de kristallietgrootte in de Ti sublaag varieert en duidt op de aanwezigheid van kristallietjes die kleiner zijn dan de sublaagdikte.

Als aangenomen wordt dat de verbreding van de reflecties geheel veroorzaakt wordt door de beperkte afmetingen van de kristallietjes dan kan de kristallietgrootte berekend worden met de vergelijking (6.2). Invullen van de gemeten posities en integrale breedtes van de Ni {111} en Ti {002} reflecties (zie figuur 6.1a) en de golflengte van Cu $K\alpha$ straling ($0,1540562 \text{ nm}$ ^[39]) geeft voor Ni en Ti respectievelijk kristallietgroottes van 7,8 nm en 12,0 nm. Deze afmetingen zijn kleiner dan de laagdiktes die gevonden zijn uit de samenstelling van de multilaag en de

* Een Pseudo-Voigt functie is een lineaire combinatie van een Gauss functie ($I=I_0 e^{-kx^2}$) en een Cauchy functie ($I=I_0/(1+kx^2)$).



Figuur 6.2. Schematische voorstelling van de niet gegloeide multilaag.

herhalingsperiode van de sublagen. Voor de Ni sublagen is dit verschil in afmeting te verklaren uit de "versmearing" van de grensvlakken tussen de Ni en Ti sublagen, zoals TEM opnamen hebben laten zien^[38]. Dit betekent dat de diffrakterende kristallietjes kleiner zullen zijn dan de laagdikte. Voor Ti sublagen is uit de afwezigheid van de Laue satellieten al gebleken dat de kristallietgrootte gemiddeld kleiner is dan de sublaagdikte. Als aangenomen wordt dat het grensvlak tussen een Ni en een Ti sublaag een even groot deel van de Ni (1,9 nm) als van de Ti sublaag in beslag neemt, dan kan uitgegaan worden van een oorspronkelijk kristallijne sublaagdikte van Ti van 17,0 nm (zie figuur 6.2). Uitgaande van de kristallietgrootte van 12,0 nm die voor Ti gevonden wordt met vergelijking (6.2), betekent dit dat de dikte van de Ti sublaag gevormd wordt door ongeveer 1,4 kristallietjes.

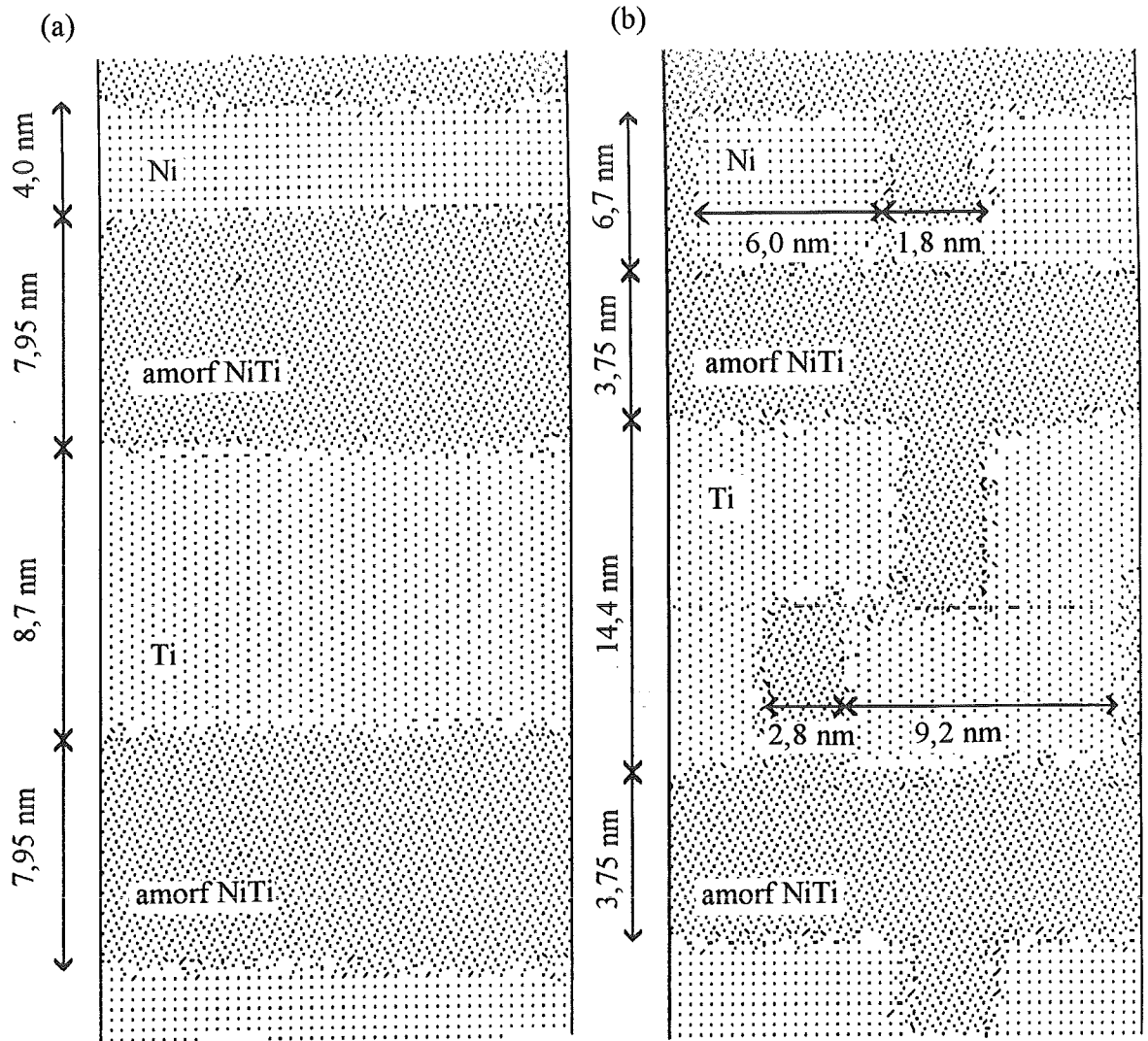
6.3 De gegloeide multilaag

Figuur 6.1b toont het diffraktogram van de gegloeide laag, gemeten met Cu K α straling. De intensiteiten van de Ti {002} en Ni {111} reflekties zijn sterk afgenomen ten gevolge van de vorming van de amorfe fase. De lage, brede piek die gedeeltelijk samenvalt met de Ni {111} reflectie, wordt veroorzaakt door de amorfe NiTi fase.

Aannemende dat de verandering van de intensiteiten t.o.v. de niet gegloeide multilaag geheel veroorzaakt wordt door de afname van de hoeveelheid kristallijn materiaal, dan kan uit de geïntegreerde intensiteit I_{int} van de Ti {002} reflectie voor en na de gloeibehandeling worden afgeleid dat de totale hoeveelheid kristallijn Ti is afgenomen met 49%. Indien er geen amorfisatie langs de korrelgrenzen heeft plaatsgevonden en de afname van de hoeveelheid kristallijn Ti geheel het gevolg is van amorfisatie aan de grensvlakken tussen de sublagen, zoals aangegeven in figuur 6.3a, dan is de kristallijne sublaagdikte van Ti na het gloeien 8,7 nm (uitgaande van een oorspronkelijke kristallijne sublaagdikte van 17,0 nm).

Aannemende dat er wel een amorfe NiTi fase langs de korrelgrenzen in de Ti sublaag is gevormd, dan geeft de verandering van de integrale breedte van de Ti {002} reflectie aan dat de dikte van de kristallijne Ti sublaag is afgenomen met 14% en dat de oorspronkelijke korrelbreedte is afgenomen met 23%. Hieruit volgt dat de afmeting van de Ti kristallietjes in de richting loodrecht op de grensvlakken (oorspronkelijk 12,0 nm) na het gloeien 10,3 nm is. Uitgaande van het gemiddelde aantal van 1,4 Ti kristallietjes over de dikte van de sublaag, geeft dit een kristallijne sublaagdikte van 14,4 nm. Aangenomen dat de oorspronkelijke laterale afmetingen van de kristallietjes gelijk zijn aan de oorspronkelijke dikte, geeft dit na het gloeien een kristallietbreedte b van 9,2 nm (zie figuur 6.3b).

Omdat de Ni {111} reflectie na het gloeien gedeeltelijk samenvalt met de lage, brede piek van de amorfe fase kan de verandering van de hoeveelheid kristallijn Ni niet nauwkeurig bepaald kan worden. Aangenomen wordt dat dezelfde relatieve veranderingen van de afmetingen van de Ti kristallietjes ook voor de Ni kristallietjes gelden. Dan is de kristallijne sublaagdikte van Ni na het gloeien 4,0 nm, indien er geen amorfisatie langs de korrelgrenzen heeft plaats-

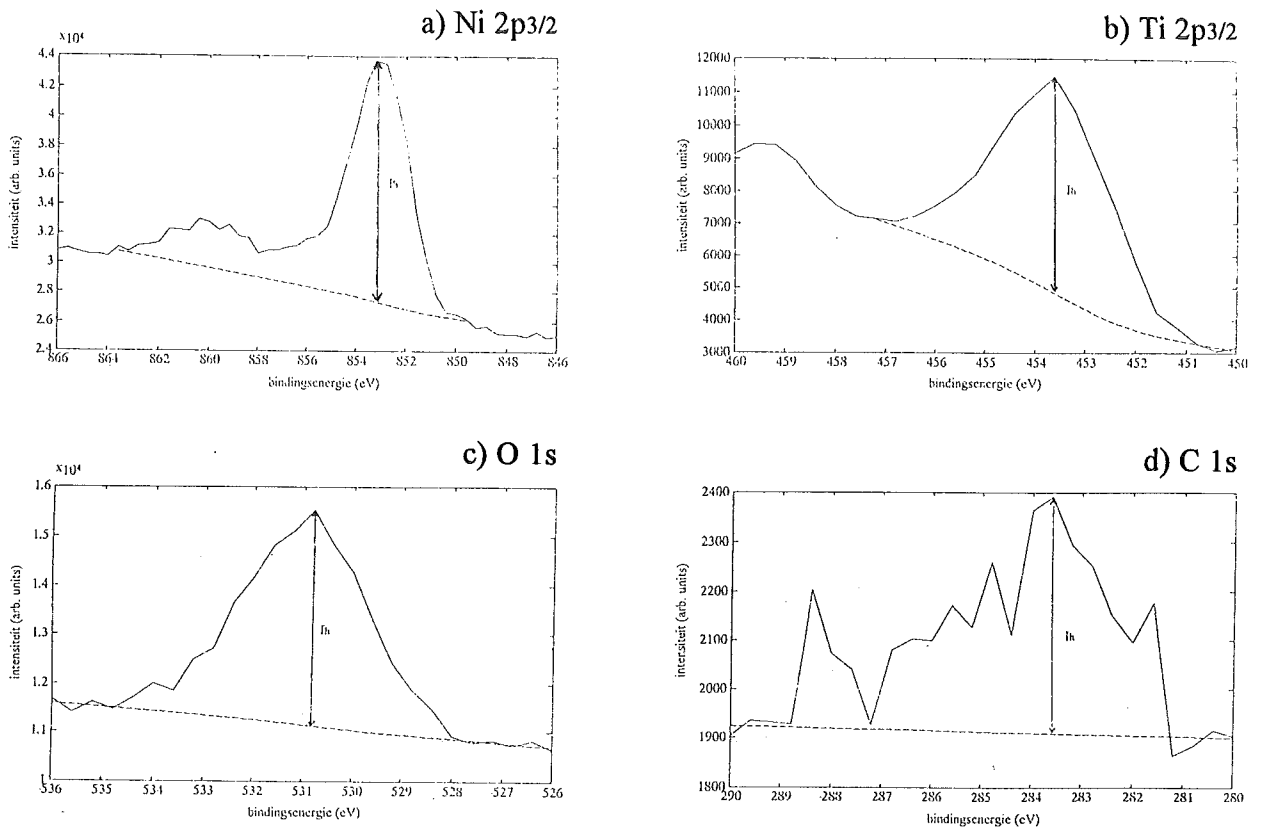


Figuur 6.3. Schematische voorstelling van de gegloeide multilaag zonder (a) en met (b) korrelgrensamorfisatie.

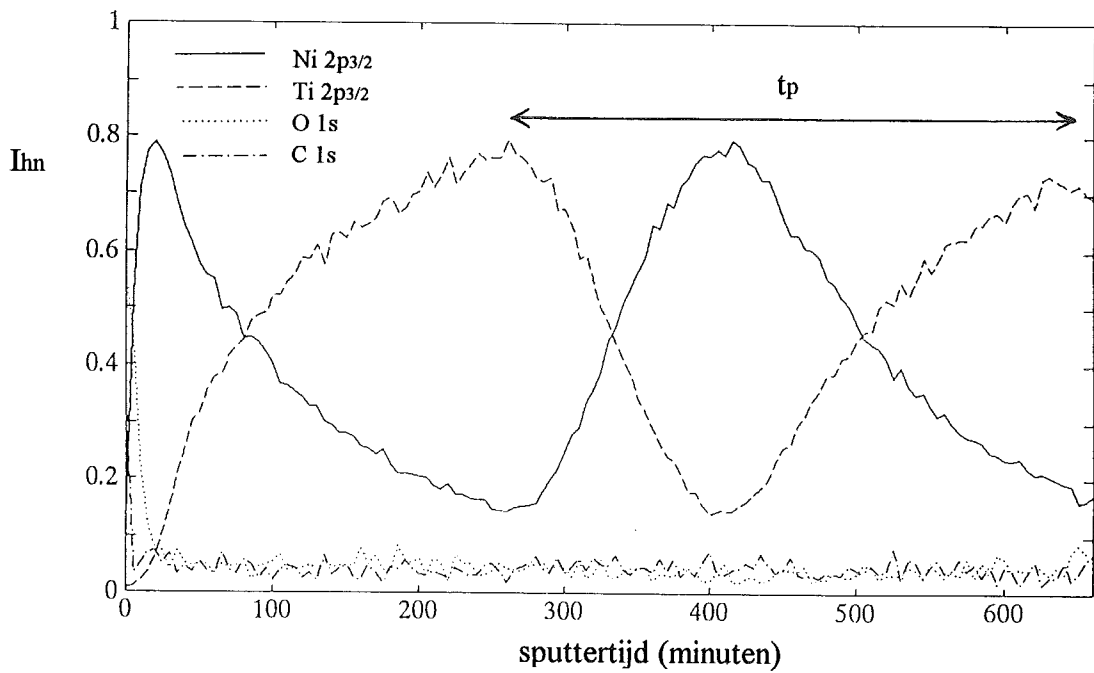
gevonden. In het geval van korrelgrensamorfisatie is de kristallijne sublaagdikte na het gloeien 6,7 nm en de laterale afmeting van de kristallijne korrels 6,0 nm. In beide gevallen is uitgegaan van de oorspronkelijke kristallietgrootte van 7,8 nm.

In vergelijking met de eerder gevonden waarden^[7] is de relatieve afname van de totale intensiteit I_{int} van de Ti {002} reflectie tijdens het gloeien in dit geval groter. De relatieve afname van de integrale breedte β is in dit geval echter kleiner. Dit heeft als gevolg dat een grotere afname van de laterale afmetingen van de kristallieten wordt gevonden. Zoals al eerder is opgemerkt, is de structuur en spanningstoestand van een multilaag, en als gevolg daarvan de mate waarin (korrelgrens)amorfisatie optreedt, sterk afhankelijk van de procesparameters die gebruikt zijn bij de depositie van de laag. Verschillen in de met röntgendiffractie gevonden resultaten zouden verklaard kunnen worden door verschillende procesparameters bij de depositie van de multilagen.

Tenslotte moet nog opgemerkt worden dat de röntgendiffraktieresultaten vooral geschikt zijn om relatieve veranderingen van de hoeveelheid kristallijne fase te bepalen en niet zozeer om absolute kristallietgroottes te berekenen. De berekening van de afmetingen van de kristallijne en amorfe fase zijn alleen uitgevoerd om als benadering te dienen bij de simulatie van XPS metingen in de volgende hoofdstukken.



Figuur 7.1. De inelastische ondergrond volgens de methode van Shirley en de piekhoogte van de spectra die tijdens het sputteren zijn gemeten.



Figuur 7.2. Het gemeten sputter-diepte-profiel van een niet gegloeide Ni/Ti multilaag.

7. Resultaten en discussie: sputter-diepteprofielen

7.1 Inleiding

In dit hoofdstuk worden de gemeten sputter-diepteprofielen van de Ni/Ti multilagen voor en na de gloeibehandeling gepresenteerd en vergeleken met gesimuleerde sputter-diepteprofielen. Om vergelijking van de profielen mogelijk te maken zal als eerste besproken worden hoe uit de spectra, die tijdens het sputteren zijn gemeten, de intensiteiten zijn bepaald en genormeerd en hoe de tijdschaal van de gemeten sputter-diepteprofielen is omgezet in een diepteschaal.

7.1.1 Bepaling en normering van de intensiteiten

Als maat voor de intensiteit zijn de piekhoogtes I_h van de gemeten spectra gebruikt, na correctie van de spectra voor de ondergrond van inelastisch verstrooide elektronen volgens de methode van Shirley (zie hoofdstuk 3 en figuur 7.1). De gemeten piekhoogtes zijn als volgt genormeerd:

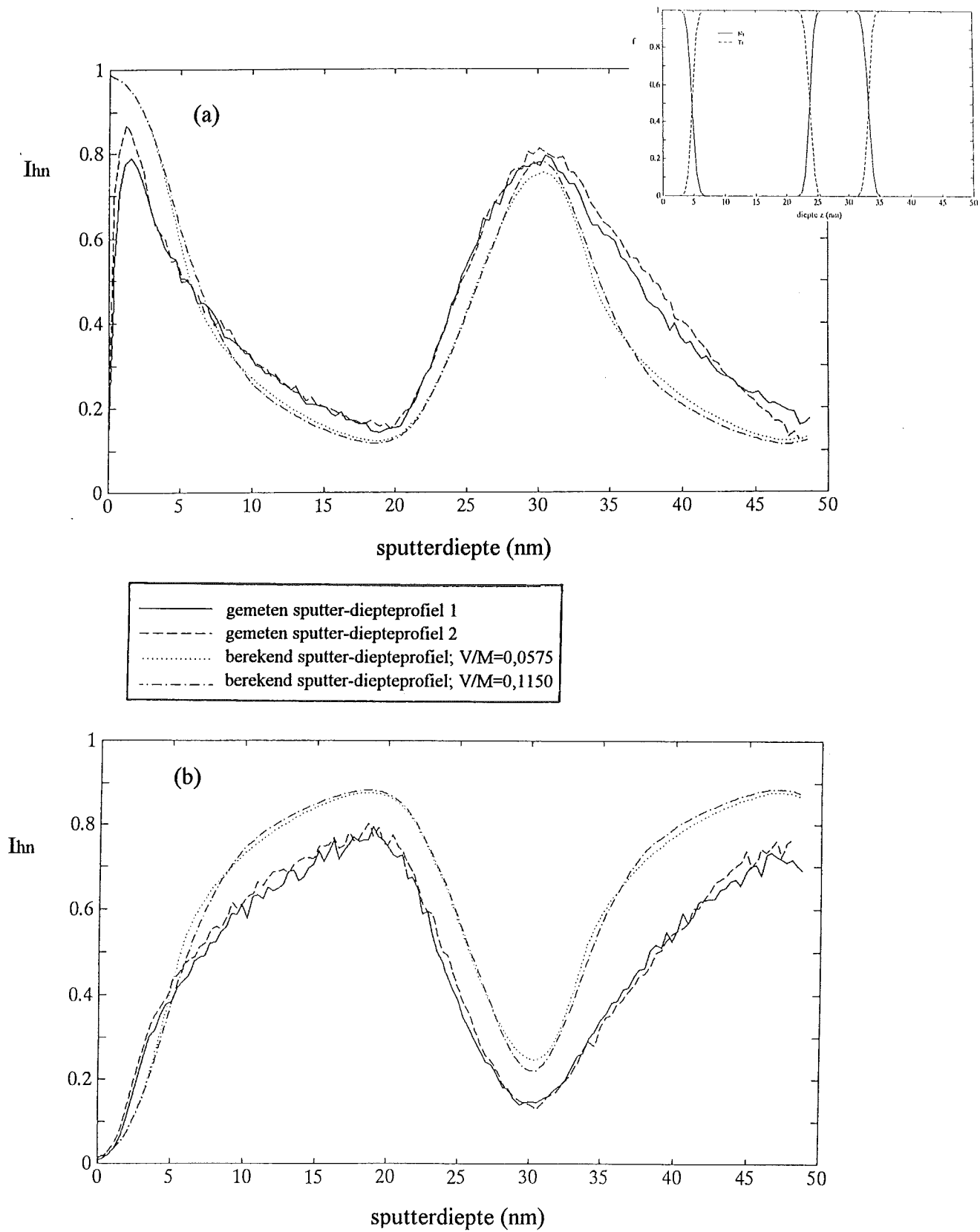
$$I_{hn}(i) = \frac{I_h(i)/s_h(i)}{\sum_i I_h(i)/s_h(i)} \quad (7.1)$$

Hierin zijn $I_h(i)$ en $I_{hn}(i)$ respectievelijk de gemeten en de genormeerde piekhoogte van de foto-elektronenpiek van element i en is $s_h(i)$ de relatieve gevoeligheidsfactor voor de piekhoogte van de foto-elektronenpiek van element i ten opzichte van een referentiepiek. De sommatie in de noemer van vergelijking (7.1) vindt plaats over alle gemeten elementen. De relatieve gevoeligheidsfactor van de piekhoogte van de Ni $2p_{3/2}$ piek t.o.v. de Ti $2p_{3/2}$ piek is bepaald uit enkele metingen aan de Ni en Ti referentielagen, die onder dezelfde condities direct na elkaar zijn verricht. Voor de O $1s$ piek en C $1s$ piek zijn de gevoeligheidsfactoren gebruikt, zoals gegeven door de fabrikant van de XPS apparatuur^[40]. Deze gevoeligheidsfactoren gelden voor spectra die niet gecorrigeerd zijn voor de afhankelijkheid van het gemeten signaal van de energie van de elektronen. Uitgaande van Ti als referentiepiek ($s_h(\text{Ti } 2p_{3/2})=1$) levert dit de volgende gevoeligheidsfactoren: $s_h(\text{Ni } 2p_{3/2})=3,5$; $s_h(\text{O } 1s)=0,53$ en $s_h(\text{C } 1s)=0,22$.

7.1.2 Bepaling van de diepteschaal

Bij het sputteren van een preparaat wordt de diepte $z(t)$ op tijdstip t gegeven door de vergelijking^[28]:

$$z(t) = \int_0^t v(t') dt' \quad (7.2a)$$



Figuur 7.3. Het verloop van de genormeerde Ni 2p_{3/2} (a) en Ti 2p_{3/2} (b) intensiteit van gemeten en berekende sputter-diepte-profielen van niet gegloeide Ni/Ti multilagen. De inset toont het initiële concentratieprofiel dat gebruikt is bij de berekeningen.

Hierin is $v(t)$ de sputtersnelheid op tijdstip t . Verondersteld wordt dat de sputtersnelheid gegeven wordt door $v(t) = f_{Ni}(t) v_{Ni} + f_{Ti}(t) v_{Ti}$ ^[28], met $f_{Ni}(t)$ en $f_{Ti}(t)$ de atoomfrakties van Ni en Ti aan het oppervlak op tijdstip t en v_{Ni} en v_{Ti} de sputtersnelheden van de zuivere elementen Ni en Ti (in nm/s). Aannemende dat de genormeerde piekhoogtes een maat zijn voor de atoomfrakties, dan volgt de sputterdiepte $z(t)$ uit:

$$z(t) = \sum_{t'=0}^t \{ I_{hn}(Ni \ 2p_{3/2}, t') v_{Ni} + I_{hn}(Ti \ 2p_{3/2}, t') v_{Ti} \} \Delta t \quad (7.2b)$$

met Δt de tijd die gesputterd wordt tussen het meten van de spectra. De sputtersnelheden van de zuivere elementen zijn als volgt bepaald: De verhouding van de sputtersnelheden wordt gegeven door^[28]:

$$\frac{v_{Ni}}{v_{Ti}} = \frac{M_{Ni} \rho_{Ti} S_{Ni}}{M_{Ti} \rho_{Ni} S_{Ti}} \quad (7.3a)$$

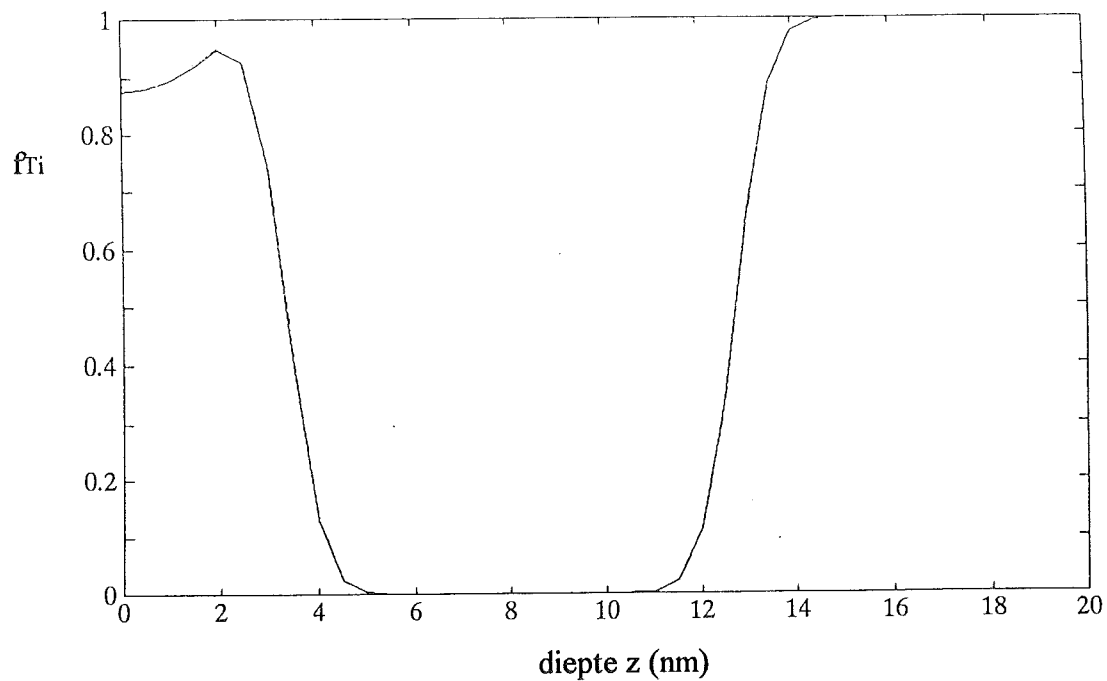
Invullen van de molmassa's M en dichtheden ρ (zie hoofdstuk 2) en de verhouding van de sputteropbrengsten S (zie hoofdstuk 4) geeft $v_{Ni}/v_{Ti} = 1,3$. Uit de gemeten sputter-diepte-profielen is de tijd t_p bepaald die nodig is om door één periode (Ni+Ti laag) te sputteren. Voor deze tijd t_p geldt:

$$t_p = \frac{d_{Ni}}{v_{Ni}} + \frac{d_{Ti}}{v_{Ti}} \quad (7.3b)$$

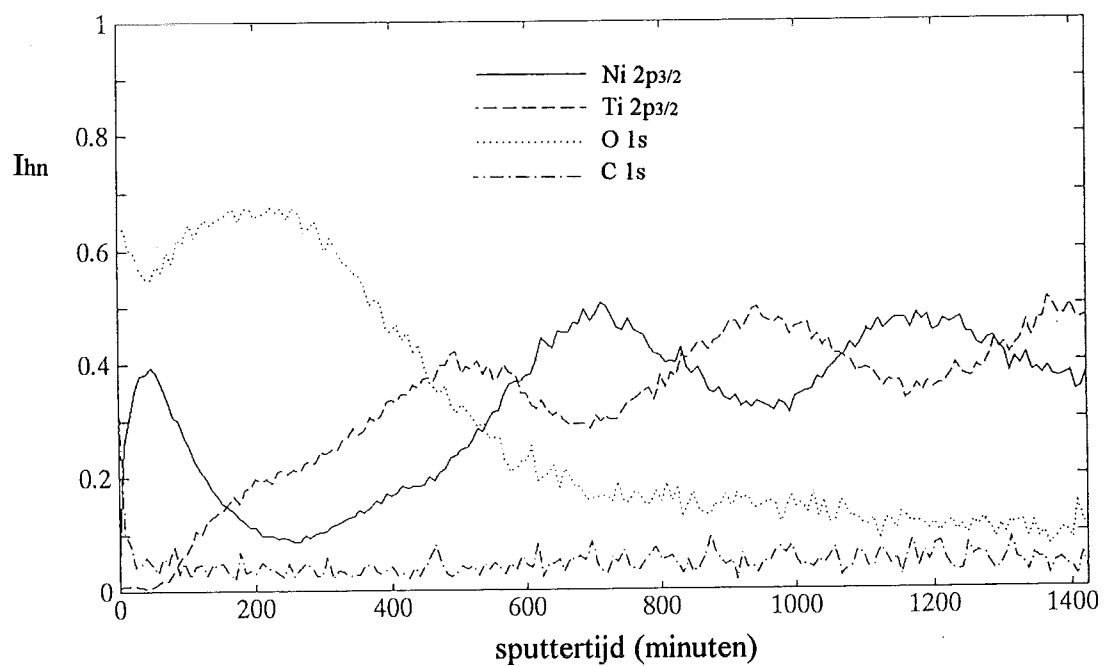
waarin d_{Ni} en d_{Ti} de diktes van de Ni en Ti sublagen zijn. De sputtersnelheden v_{Ni} en v_{Ti} volgen uit vergelijking (7.3b) door invullen van de tijd t_p en de sublaagdiktes (zie hoofdstuk 6) en door gebruik te maken van het resultaat van vergelijking (7.3a).

7.2 De niet gegloeide multilaag

Figuur 7.2 toont een sputter-diepte-profiel van een niet gegloeide multilaag. De intensiteiten zijn genormeed volgens vergelijking (7.1). Uit de figuur is de sputtertijd t_p van één periode bepaald en met behulp van vergelijking (7.3b) zijn de sputtersnelheden van Ni en Ti berekend ($v_{Ni}=1,43 \cdot 10^{-3}$ nm/s en $v_{Ti}=1,10 \cdot 10^{-3}$ nm/s). Invullen van de sputtersnelheden, de sputtertijden ($\Delta t=300$ s) en de genormeerde intensiteiten in vergelijking (7.2b) levert de diepteschaal op. Figuur 7.3 toont het verloop van de genormeerde intensiteiten als functie van de diepte van twee gemeten sputter-diepte-profielen. De figuur laat zien dat de gemeten sputter-diepte-profielen in de eerste sublagen goed reproduceren en dat de aannamen die zijn gedaan voor de berekening van de diepteschaal in dit geval geldig zijn. Het verschil tussen beide metingen bij



Figuur 7.4. De atoomfractie van Ti als functie van de diepte op het moment dat de simulatie van het sputteren van de niet gegloeide Ni/Ti multilaag is afgebroken. (De parameter $V/M=0,1150$).



Figuur 7.5. Het gemeten sputter-diepteprofiel van de gegloeide Ni/Ti multilaag.

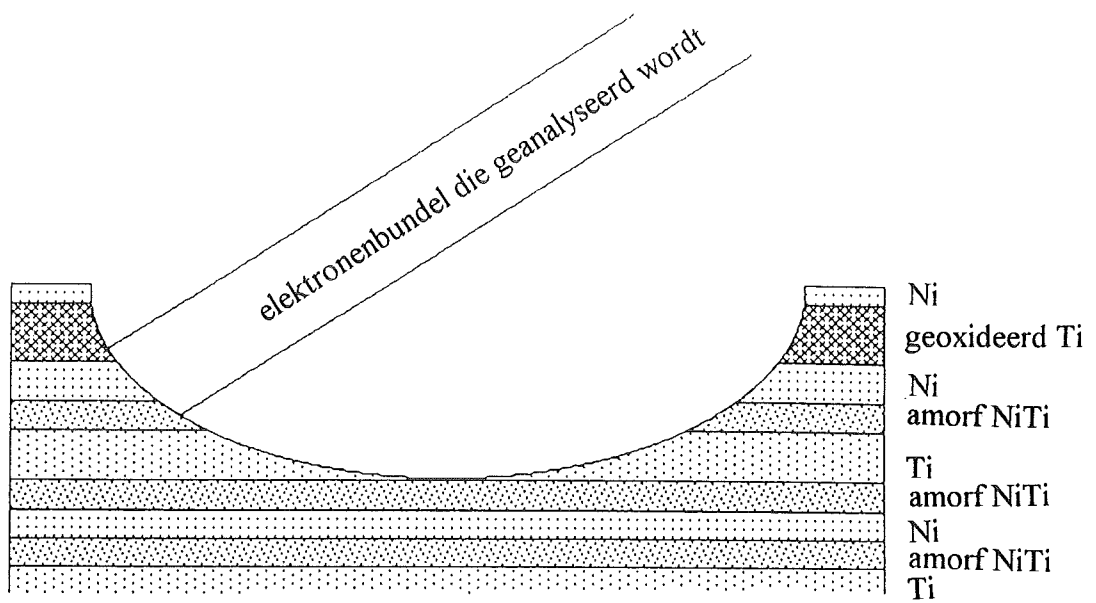
de eerste nanometers kan veroorzaakt worden door een verschil in oppervlaktecontaminatie van de preparaten. Het toenemende verschil tussen beide metingen vlak voordat het sputteren is afgebroken duidt er waarschijnlijk op dat de sputteromstandigheden bij beide meetseries niet gelijk zijn geweest*, maar kan ook veroorzaakt worden doordat de preparaten niet exact gelijk zijn.

Figuur 7.3 toont tevens sputter-diepteprofielen, berekend volgens het model dat in hoofdstuk 4 gepresenteerd is. Als initiëel concentratieprofiel voor de simulatie van het sputteren is een blokprofiel genomen, bestaande uit afwisselend sublagen van Ni en Ti. Hierbij is uitgegaan van de sublaagdiktes die bepaald zijn uit de EPMA- en laagdiktemetingen (zie hoofdstuk 6). Omdat uit TEM opnamen^[38] is gebleken dat de grensvlakken tussen de sublagen een gebied beslaan met een breedte van enkele nanometers is het initiële concentratieprofiel eerst geconvolveerd met een Gauss functie^[28] om deze grensvlak"versmering" in rekening te brengen. De breedte van de Gauss functie is zodanig gekozen dat een verbreding van de grensvlakken van ongeveer 2 nm wordt verkregen, overeenkomend met de resultaten die met TEM en röntgendiffractie gevonden worden (zie hoofdstuk 6). De sputter-diepteprofielen zijn berekend voor twee verschillende waarden van de parameter V/M (zie hoofdstuk 4). De intensiteiten zijn berekend zoals aangegeven in bijlage A en op een vergelijkbare wijze genormeerd als in vergelijking (7.1)**. Figuur 7.3 laat zien dat bij de eerste drie sublagen de vorm en de amplitude van de gemeten profielen goed beschreven wordt door de berekende profielen. Zoals in hoofdstuk 4 al is aangetoond heeft variatie van de verhouding V/M weinig invloed op de resultaten. Dat de gemeten en berekende profielen aan het begin niet goed samenvallen wordt veroorzaakt doordat bij de berekening geen rekening wordt gehouden met de aanwezigheid van zuurstof en koolstof aan het oppervlak. Het verschil in het absolute niveau van de profielen kan veroorzaakt worden doordat de normering van de gemeten intensiteiten met gevoeligheidsfactoren niet geheel overeenkomt met de normering van de berekende intensiteiten. Na de derde sublaag neemt het verschil tussen de gemeten en de berekende sputter-diepteprofielen toe. De verschillen kunnen veroorzaakt worden door:

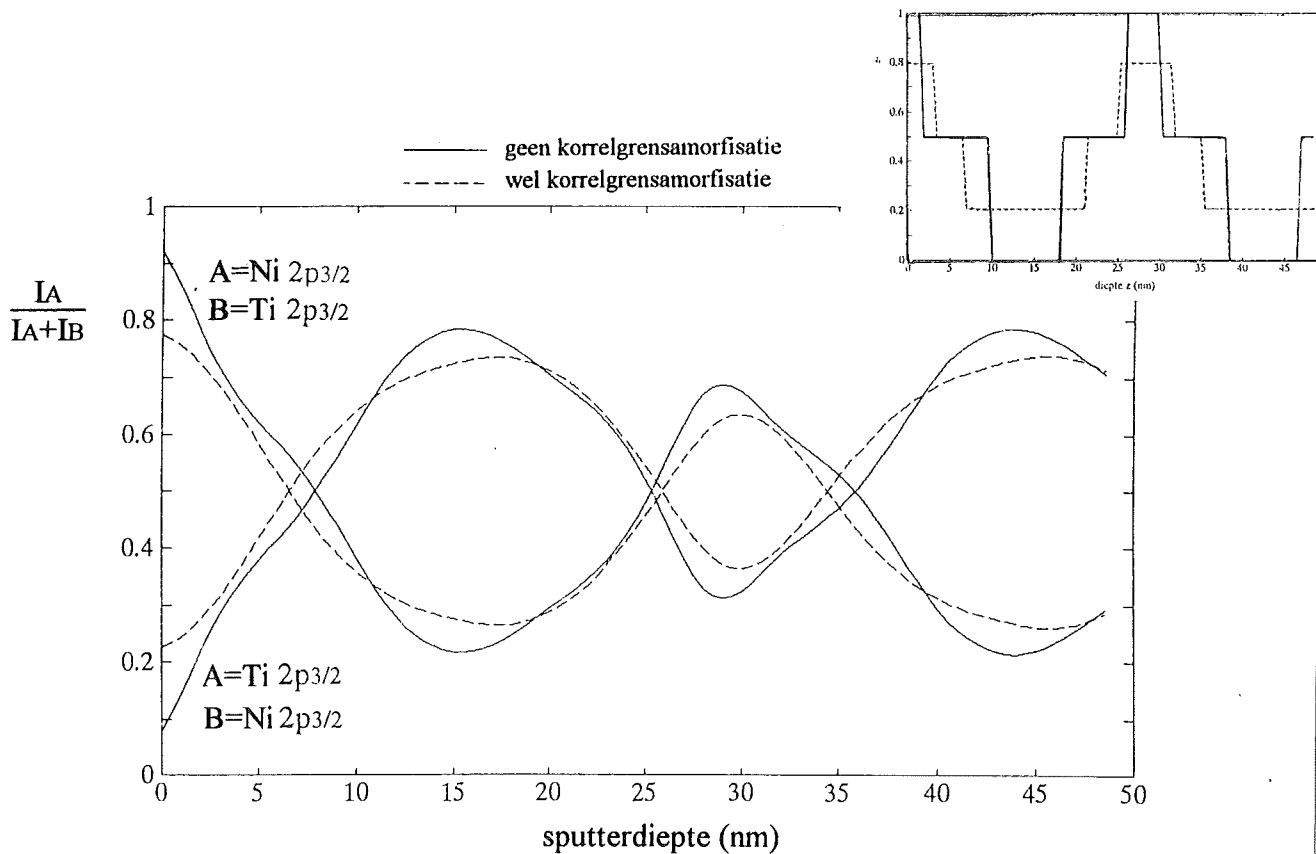
- De beperkingen van TRIM (zie hoofdstuk 4).
- Het concentratieprofiel dat is aangenomen als uitgangprofiel is niet gelijk aan het werkelijke concentratieprofiel in de preparaten; vooral de grensvlakken tussen de sublagen kunnen niet goed beschreven worden.
- Het model voor de berekening van sputter-diepteprofielen omvat alleen het effect van "atomic mixing"; overige sputtereffekten, zoals de inbouw van Ar⁺ ionen en "preferential sputtering" (zie hoofdstuk 4), zijn verwaarloosd.

* In de tijd tussen beide metingen is de XPS opstelling opnieuw uitgelijnd. Het bleek dat hierna andere instellingen van de focussing en de stroomsterkte van het ionenkanon nodig waren om met de Faradaycup een vergelijkbare ionenstroom te meten. Dit had bij de latere meting onder andere lagere sputtersnelheden tot gevolg ($v_{Ni}=1,26 \cdot 10^{-3}$ nm/s en $v_{Ti}=0,97 \cdot 10^{-3}$ nm/s).

** In figuur 7.3a is voor de berekende profielen $I_{Ni}/(I_{Ni}+I_{Ti})$ uitgezet tegen de sputterdiepte; in figuur 7.3b is $I_{Ti}/(I_{Ni}+I_{Ti})$ uitgezet.



Figuur 7.6. Schematische voorstelling van de situatie waarbij de rand van het gesputterde gebied wordt gemeten, zoals waarschijnlijk het geval is geweest bij de metingen aan de gegloeide multilaag.



Figuur 7.7. Berekende sputter-diepte profielen van een gegloeide Ni/Ti multilaag, met en zonder korrelgrensamorfisatie. De inset toont de initiële concentratieprofielen die gebruikt zijn bij de berekening.

- De ionenstroom is niet constant over het gesputterde oppervlak (zie hoofdstuk 5), waardoor niet op elke positie in het gesputterde gebied evenveel materiaal is weggesputterd.

Figuur 7.4 toont het concentratie-diepte-profiel op het moment dat de simulatie van het sputteren is afgebroken. Zoals al is aangetoond in hoofdstuk 4 is een gebied van ongeveer 2,5 nm beïnvloed door "atomic mixing". Gezien het verschil, vooral bij de laatste sublaag, tussen de berekende en de gemeten sputter-diepte-profielen, is het niet waarschijnlijk dat het berekende concentratie-profiel overeenkomt met het werkelijke concentratie-profiel in het preparaat.

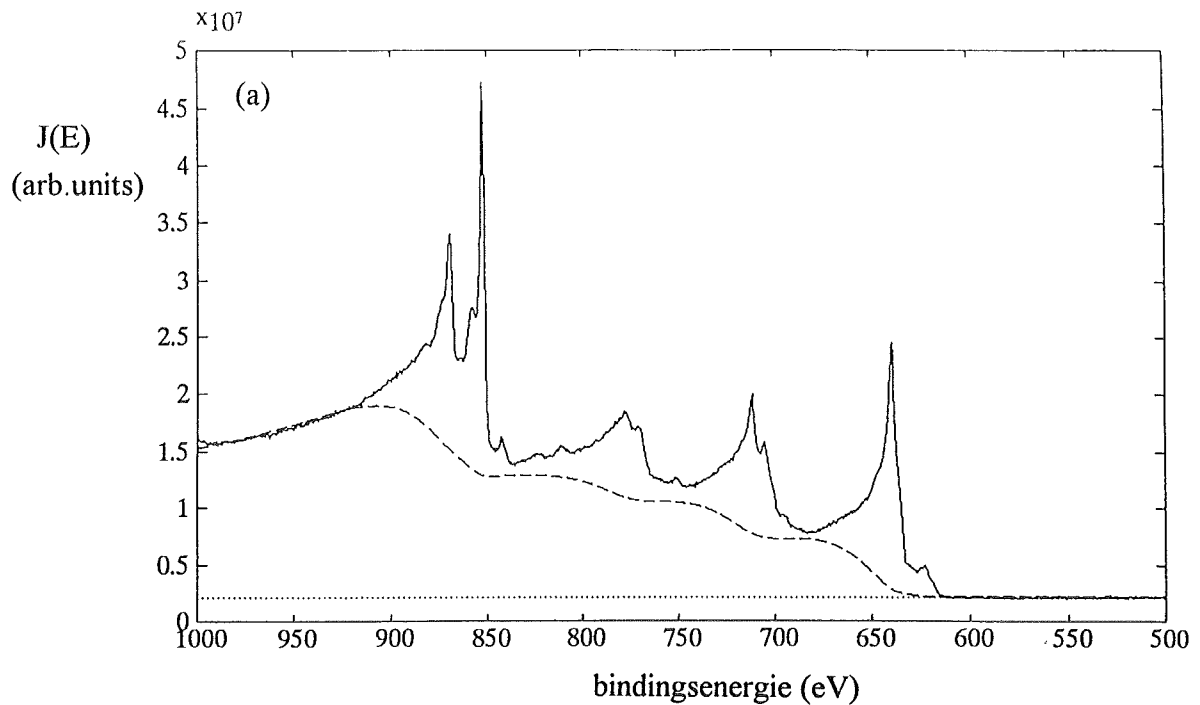
7.3 De gegloeide multilaag

Figuur 7.5 toont het sputter-diepte-profiel van de gegloeide multilaag. Zoals ook al bij eerder onderzoek is gevonden^[7] treedt oxidatie op in de eerste Ti sublaag. Echter ook na deze laag wordt nog een relatief groot zuurstofsignaal gemeten. Gezien verder de afname van de amplitude van de Ni en Ti profielen als de sputtertijd toeneemt is het zeer waarschijnlijk dat niet in het midden van het gesputterde gebied is gemeten*. Dit is het gevolg van het feit dat het gebied waarin de ionenstroom minder dan 5% afwijkt van de ionenstroom in het focuseringspunt (zie hoofdstuk 5) nauwelijks groter is dan het geanalyseerde oppervlak. Een kleine verandering van de uitlijning van de XPS opstelling, waardoor de posities van het gesputterde gebied en het geanalyseerde gebied niet meer exact samenvallen, kan dan tot gevolg hebben dat de rand van het gesputterde gebied gemeten wordt (zie figuur 7.6).

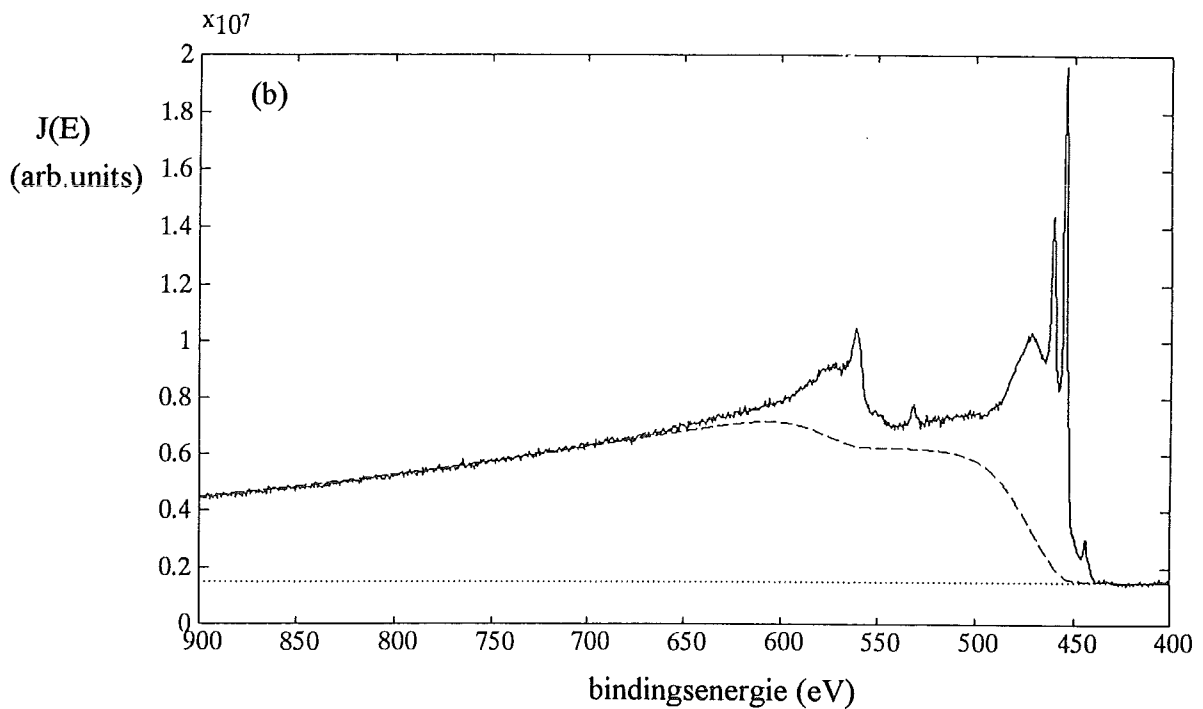
Door de aanwezigheid van het zuurstof is het niet mogelijk om de tijdschaal in een betrouwbare diepteschaal om te rekenen.

Figuur 7.7 toont berekende sputter-diepte-profielen van een gegloeide Ni/Ti multilaag. Voor de initiële concentratie-diepte-profielen is gebruikt gemaakt van de met röntgendiffractie gevonden afmetingen van de kristallijne en amorfe fase van de gegloeide multilaag (zie hoofdstuk 6 en figuur 6.3). Omdat in het model voor de berekening van de sputter-diepte-profielen geen laterale concentratieverschillen opgenomen kunnen worden is aangenomen dat een eventuele amorfe fase langs de korrelgrenzen homogeen over de kristallijne laag verdeeld is. Zoals in hoofdstuk 4 al is gebleken zijn de sputter-diepte-profielen relatief ongevoelig voor de aanwezigheid van de amorfe NiTi fase langs de korrelgrenzen. Het gemeten profiel is dan ook te veel verstoord door de bijdrage van de randen van het gesputterde gebied om een conclusie trekken over het al of niet optreden van korrelgrensamorfisatie.

* Op het gegloeide preparaat was na de meting de positie van het gesputterde gebied zichtbaar. Het was duidelijk dat het midden van dit gebied tijdens de meting niet samenviel met de positie van het focuseringspunt van de spectrometer.



—	gemeten spectrum
- - -	ondergrond van inelastisch verstrooide elektronen (Tougaard)
.....	bijdrage van pieken bij hogere (kinetische) energieën



Figuur 8.1. Spectra van een Ni (a) en een Ti (b) referentielaag. De spectra zijn gecorrigeerd voor de afhankelijkheid van het gemeten signaal van de energie van de elektronen. De figuren tonen tevens de bijdrage die genomen is voor pieken bij hogere (kinetische) energieën en de ondergrond van inelastisch verstrooide elektronen berekend volgens de methode van Tougaard.

8. Resultaten en discussie: ARXPS metingen

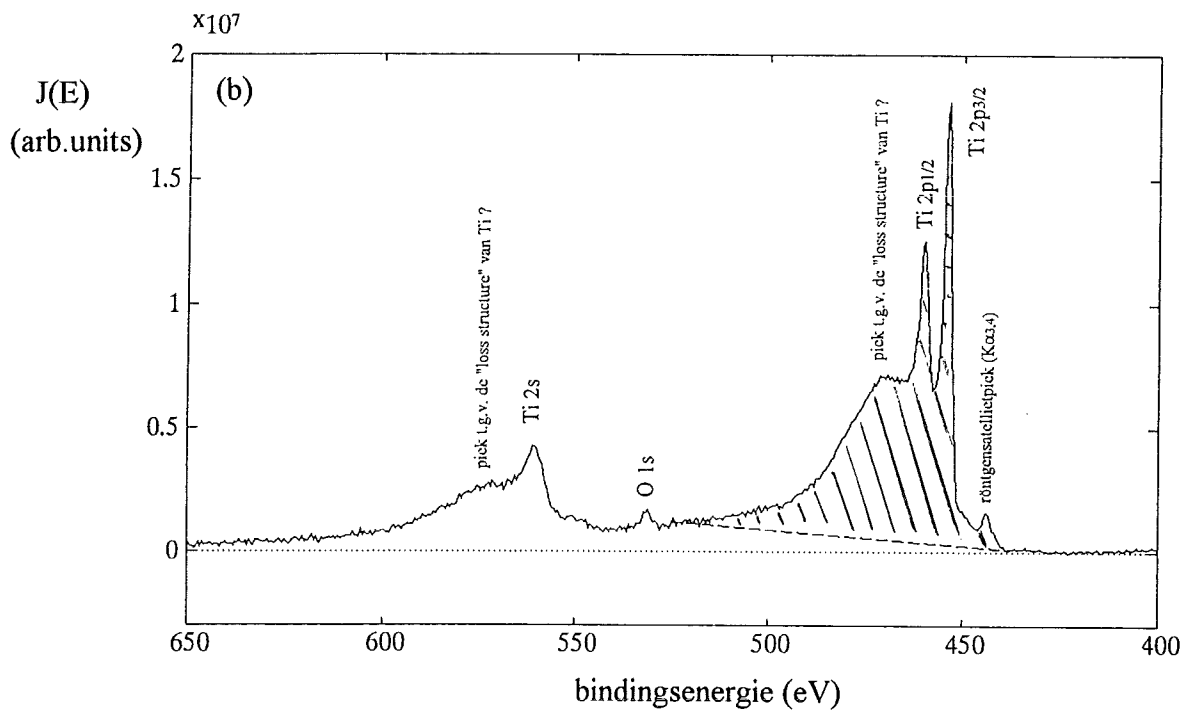
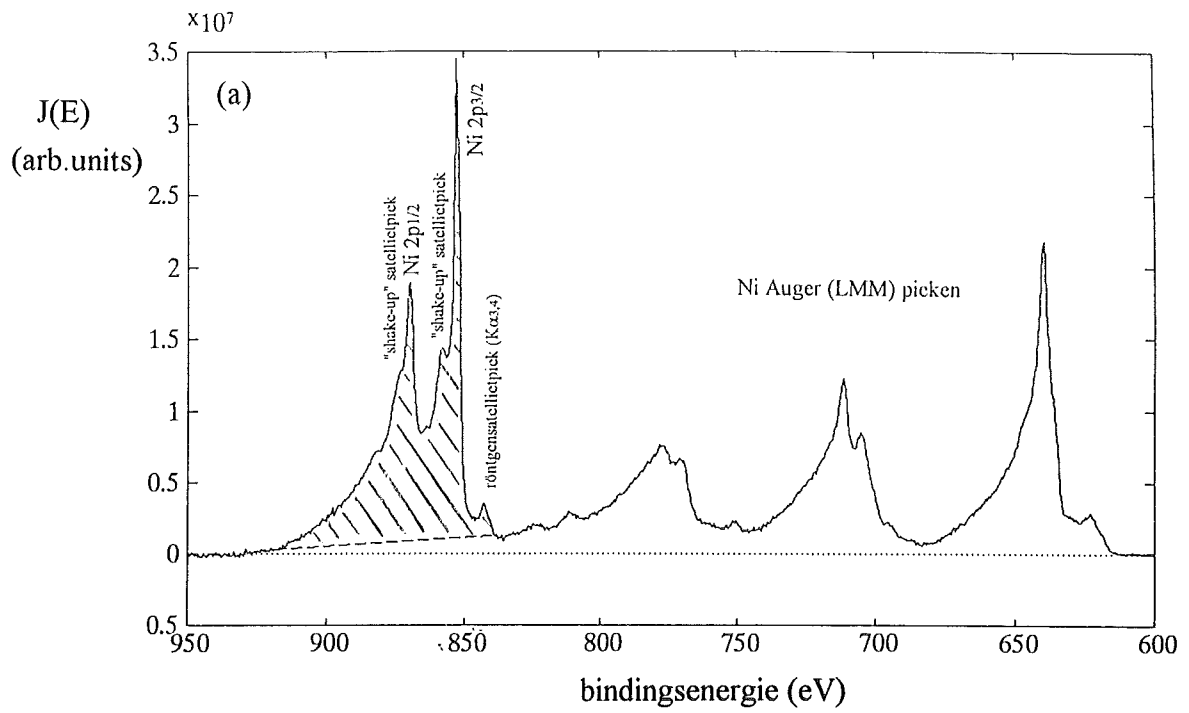
8.1 Inleiding

In dit hoofdstuk worden de resultaten van de ARXPS metingen gepresenteerd. Als eerste zullen in deze paragraaf de spectra van de referentielagen worden besproken, zodat de spectra van de multilagen hiermee vergeleken kunnen worden. Vervolgens zal aan de hand van de referentiespectra getoond worden hoe de intensiteiten bepaald zijn. De intensiteiten van de referentiespectra zullen dienen ter normering van de intensiteiten van de spectra van de multilagen.

8.1.1 Spectra van de referentielagen

Figuur 8.1 toont de spectra van een Ni en een Ti referentielag. De spectra zijn gecorrigeerd voor de afhankelijkheid van het gemeten signaal van de kinetische energie E van de elektronen. Omdat het aantal gedetecteerde elektronen omgekeerd evenredig is met E , is elk gemeten signaal vermenigvuldigd met de bijbehorende kinetische energie. De bijdrage van de ondergrond van inelastische verstrooide elektronen is berekend volgens de methode van Tougaard (zie hoofdstuk 3). Voordat deze methode is toegepast, is de bijdrage van pieken bij hogere kinetische energieën verwijderd. Als maat voor deze bijdrage is het intensiteitsniveau aan de hoge kinetische energiezijde van de Ni Auger pieken en de Ti 2p piek genomen (zie figuur 8.1). Voor de berekening van de ondergrond van inelastisch verstrooide elektronen van de spectra van de homogene preparaten is vergelijking (3.9) toegepast. Aangenomen is dat in het energiegebied rond de Ni en Ti 2p pieken de vrije weglengte λ van de elektronen onafhankelijk is van de kinetische energie van de elektronen. In dat geval is de inelastische ondergrond van een spectrum van een homogeen preparaat onafhankelijk van de waarde van λ (zie de vergelijkingen (3.9) en (3.10)). Voor de parameters B en C in vergelijking (3.10) geven de "universal" waarden ($B=2866 \text{ eV}^2$ en $C=1643 \text{ eV}^2$ [21]) een goede ondergrondcorrectie van de spectra van de referentielagen. Met een goede ondergrondcorrectie wordt bedoeld dat het gecorrigeerde spectrum nul is in een voldoende groot energiegebied aan de lage (kinetische) energiezijde van de piek. Het verloop van de inelastische ondergrond wordt gegeven in figuur 8.1.

Figuur 8.2a toont het gecorrigeerde spectrum van de Ni referentielag. De Ni 2p piek is gesplitst in de 2p_{3/2} en 2p_{1/2} pieken (vanwege de wisselwerking in de atomen van het baanmoment en de elektronspin). Beide pieken worden begeleid door een satellietpiek ("shake-up" satelliet genoemd) veroorzaakt door de verandering van de elektronenstructuur van de Ni atomen als een foto-elektron wordt vrijgemaakt^[41]. Verder is de gebruikte röntgenstraling niet gemonochromatiseerd, zodat deze straling behalve uit $K\alpha_{1,2}$ straling, ook uit $K\alpha_{3,4}$, $K\alpha_{5,6}$ en



Figuur 8.2. Spectra van de Ni (a) en de Ti (b) referentielaag na correctie voor de ondergrond van inelastisch verstrooide elektronen volgens de methode van Tougaard. De verschillende pieken in de spectra zijn aangegeven en de figuren laten tevens zien hoe de piekoppervlakken van de Ni 2p en de Ti 2p piek zijn bepaald.

K β straling bestaat. Dit heeft tot gevolg dat elke foto-elektronenpiek begeleid wordt door (röntgensatelliet)pieken geëxciteerd door deze straling (alleen K α _{3,4} piek is zichtbaar). Figuur 8.2b toont het gecorrigeerde spectrum van de Ti referentielaag. Ook in dit geval is de 2p piek gesplitst en zijn röntgensatellietpieken aanwezig. De oorzaak van de piek direct na de Ti 2p_{3/2} en Ti 2p_{1/2} pieken en de piek direct na de Ti 2s piek is onduidelijk, maar zou veroorzaakt kunnen worden door de typische structuur van de "electron energy loss function" van Ti. Figuur 8.3^[42] laat zien dat de "loss function" van Ti niet goed beschreven wordt door de "universal cross section" (zie hoofdstuk 3), die bij de berekening van de ondergrond van inelastisch verstrooide elektronen is gebruikt.

8.1.2 Bepaling van de intensiteiten

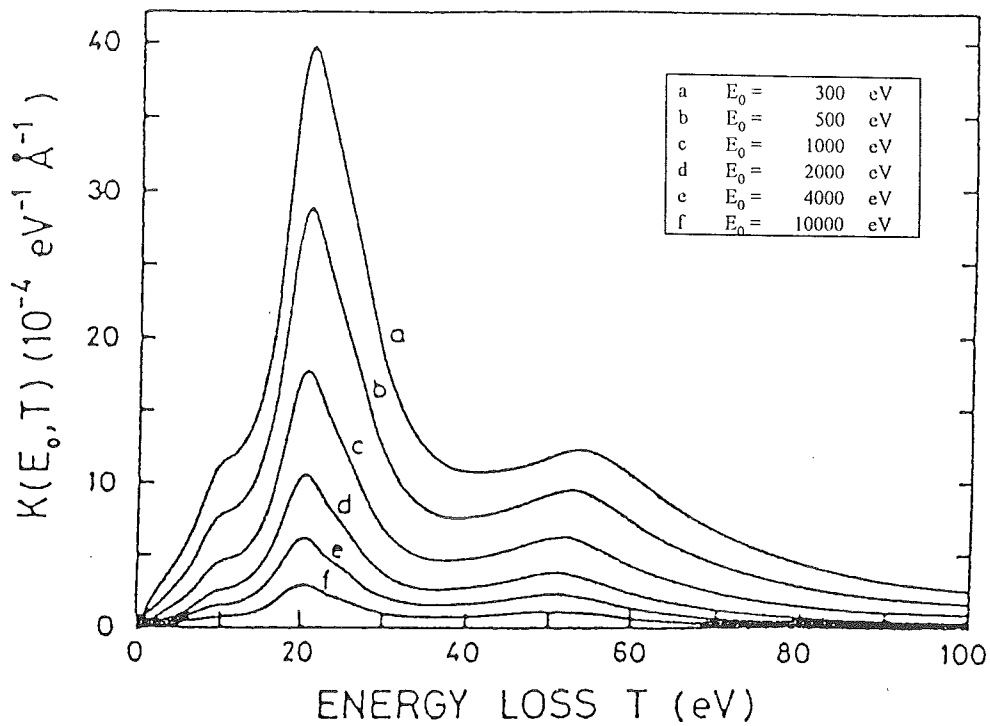
Figuur 8.2a toont dat na de ondergrondcorrectie de intensiteit aan de hoge (kinetische) energiezijde van de Ni 2p piek niet nul is vanwege de bijdrage van de Ni Auger pieken. Als bijdrage van de Ni Auger pieken aan de Ni 2p piek is een rechte lijn genomen vanaf de röntgensatelliet bij 838 eV tot aan een energie waar de gecorrigeerde intensiteit nul is (918 eV) (zie figuur 8.2a). Het piekoppervlak van de Ni 2p piek is bepaald nadat deze bijdrage van de Ni Auger pieken van het gecorrigeerde spectrum afgetrokken is.

Figuur 8.2b laat zien dat de intensiteit van het gecorrigeerde spectrum pas na de Ti 2s piek nul wordt. Om de intensiteit van de Ti 2p piek te bepalen is gekozen om een rechte lijn vanaf de röntgensatelliet bij 438 eV te nemen tot vlak voor de O 1s piek (518 eV) en het piekoppervlak van de Ti 2p piek boven deze lijn als intensiteitsmaat te nemen (zie figuur 8.2b).

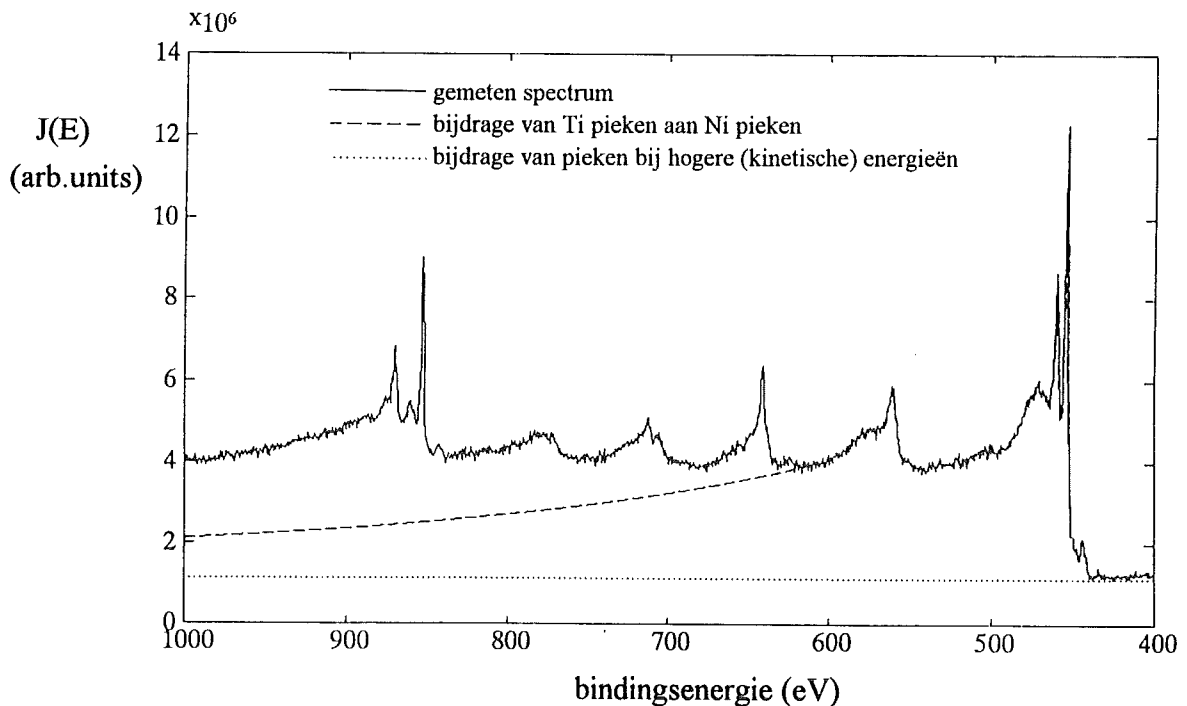
Op bovenstaande wijze zijn de intensiteiten van de Ni 2p en Ti 2p pieken bepaald uit de gecorrigeerde spectra van de referentielagen. De verhouding van de intensiteiten van beide pieken blijkt weinig te variëren met de detektiehoek, zoals tabel 8.1 laat zien. De gemiddelde verhouding is bepaald als $I_{Ti_{ref}}/I_{Ni_{ref}} = 0,543 \pm 0,010$. Deze verhouding zal gebruikt worden om de intensiteiten van de spectra van de multilagen te normeren.

Tabel 8.1. Gemiddelde intensiteitsverhouding van de Ti 2p piek en de Ni 2p piek van de XPS spectra van de referentielagen bij enkele detektiehoeken.

detektiehoek Θ (°) (t.o.v. oppervlaktenormaal)	$\frac{I_{Ti\ 2p_{ref}}}{I_{Ni\ 2p_{ref}}}$
15	0,551
30	0,542
45	0,543
60	0,537



Figuur 8.3. De "differential inelastic-electronscattering cross section" van Ti bepaald uit de "dielectric loss function"^[42], bij verschillende (kinetische) energieën van de elektronen.



Figuur 8.4. Het spectrum van een niet gegloeide Ni/Ti multilaag, gecorrigeerd voor de afhankelijkheid van het gemeten signaal van de energie van de elektronen. De figuur toont tevens de bijdrage die genomen is voor pieken bij hogere (kinetische) energieën en de bijdrage van de Ti pieken aan de Ni pieken. De laatste bijdrage is verkregen door de functie $J(E_b) = qEb^{-p}$ te fitten in het gebied van 600 eV tot 610 eV.

8.2 De niet gegloeiende multilaag

Figuur 8.4 toont een spectrum van een niet-gegloeiende multilaag, gecorrigeerd voor de afhankelijkheid van het gemeten signaal van de energie van de elektronen. Omdat de concentratie-diepteverdeling van Ni en Ti in de multilaag niet hetzelfde is moet de correctie voor de ondergrond van inelastisch verstrooide elektronen voor de Ni en de Ti pieken apart uitgevoerd worden. Voordat de resultaten van de ARXPS metingen getoond worden zal daarom eerst besproken worden hoe de spectra gecorrigeerd zijn voor de ondergrond.

8.2.1 Correctie voor de ondergrond van inelastisch verstrooide elektronen

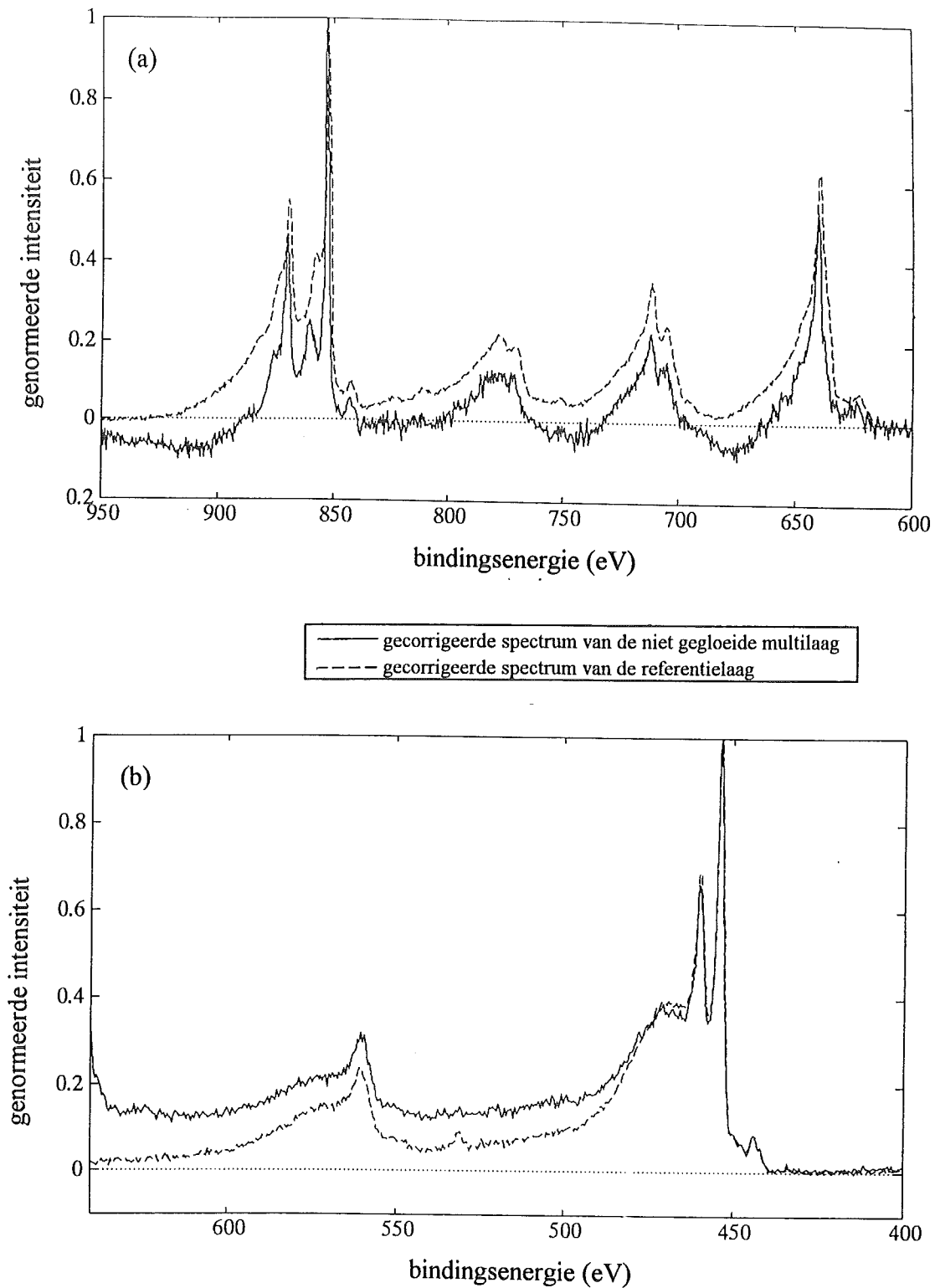
Als bijdrage van pieken bij hogere kinetische energieën is het intensiteitsniveau aan de hoge kinetische energiezijde van de Ti 2p piek genomen en van het spectrum afgetrokken.

Vervolgens is de inelastische ondergrond berekend met vergelijking (3.8). Voor de Ti concentratie als functie van de diepte is in eerste instantie uitgegaan van het concentratie-profiel dat wordt verkregen met de simulatie van het sputter-diepte-profiel (zie figuur 7.4). Hieruit zijn de vergelijkingen (3.8b) en (3.8c) berekend*. De integralen over T en s in de vergelijkingen (3.7b) en (3.8a) zijn numeriek benaderd met behulp van "fast fourier" transformatie. Omdat bij de spectra van de referentielagen de "universal" waarden voor de parameters B en C (zie vergelijking (3.10)) een goede ondergrondcorrectie geven, zijn deze waarden ook in dit geval gebruikt.

Figuur 8.4 laat zien dat de Ni Auger pieken direct na de Ti 2s piek volgen. Voordat de inelastische ondergrond van de Ni pieken berekend kan worden moet dus de bijdrage van de Ti pieken verwijderd worden. Uit het spectrum van de Ti referentielag (figuur 8.1b) blijkt dat het verloop van de intensiteit van 600 eV tot 950 eV beschreven kan worden door een functie $J(E_b) = qE_b^{-p}$, waarin q en p fitparameters zijn. Een goede beschrijving van het verloop van de intensiteit wordt al verkregen door de functie te "fitten" in het gebied van 600 eV tot 610 eV. In het geval van de spectra van de multilagen is voor de bijdrage van de Ti pieken aan de Ni pieken daarom de intensiteit genomen die door deze functie gegeven wordt, nadat de fitparameters bepaald zijn in het gebied van 600 eV tot 610 eV (zie figuur 8.4). Deze bijdrage is van het spectrum afgetrokken, en vervolgens is op dezelfde wijze als bij de Ti pieken de inelastische ondergrond van de Ni pieken berekend.

Figuur 8.5 toont de beide gecorrigeerde spectra samen met de gecorrigeerde spectra van de Ni en Ti referentielagen. Om de spectra te kunnen vergelijken zijn ze genormeerd zodanig dat de maximum intensiteit gelijk aan 1 is. De figuur laat zien dat de spectra van de multilaag en de referentielagen na de ondergrondcorrectie niet gelijk zijn. De belangrijkste oorzaak hiervoor is dat het concentratieprofiel dat voor de berekening van de inelastische ondergrond gebruikt is,

* De beide integralen zijn numeriek berekend op dezelfde manier als de intensiteiten zijn berekend in bijlage A, zonder de berekende waarden te normeren (zie ook vergelijking (2.2) en de vergelijkingen (3.8b) en (3.8c)). Voor de atoomconcentraties zijn in dit geval $C_{Ni}^{1/3}$ en $C_{Ti}^{1/3}$ gebruikt om de eenheid atomen per lengte-eenheid te verkrijgen (zie vergelijking (8)).



Figuur 8.5. Spectra van de Ni referentielaag en de niet gegloeiende multilaag (a) en van de Ti referentielaag en de niet gegloeiende multilaag (b) na correctie voor de ondergrond van inelastisch verstrooide elektronen volgens de methode van Tougaard. De intensiteiten $J_{el}(E)$ zijn zodanig genormeed dat de maximum intensiteit gelijk aan 1 is. De figuren laten zien dat met het aangenomen concentratie-diepte-profiel, verkregen uit de simulatie van het sputteren (zie figuur 7.4), geen goede ondergrondcorrectie wordt verkregen.

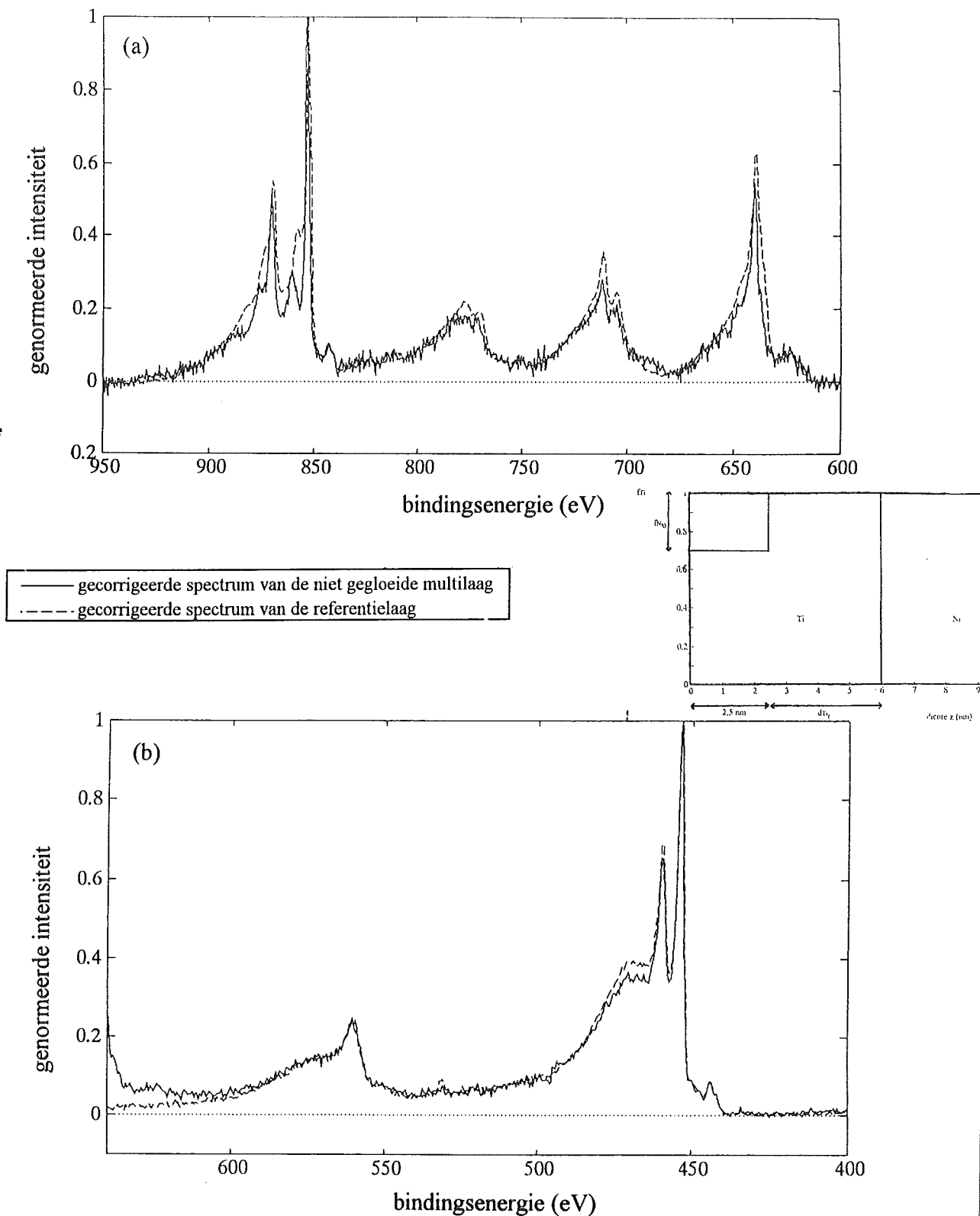
niet overeenkomt met het werkelijke concentratieprofiel in het preparaat. Dit is consistent met het niet samenvallen van de gesimuleerde sputter-diepteprofielen en de gemeten sputter-diepteprofielen (zie figuur 7.3). Zoals al vermeld in hoofdstuk 7 zal de simulatie van een sputter-diepteprofiel dus niet het werkelijke concentratieprofiel geven. Omdat de werkelijke elementverdeling niet bekend is, is bij de overige berekeningen van de inelastische ondergrond uitgegaan van een eenvoudig concentratie-diepteprofiel, waarbij is aangenomen dat een laagje aan het oppervlak met een dikte van 2,5 nm (zie de hoofdstukken 4 en 7) beïnvloed is door "atomic mixing" **. De atoomfractie Ni (f_{Ni_0}) in dit laagje en de resterende dikte (d_{Ti_r}) van de Ti sublaag tot aan de Ni sublaag, zijn zo gekozen dat een concentratieprofiel verkregen is dat een goede ondergrondcorrectie van de spectra geeft. Met een goede ondergrondcorrectie wordt in dit geval bedoeld dat de gecorrigeerde spectra van de multilagen zo goed mogelijk samenvallen met de gecorrigeerde spectra van de referentielagen.

Figuur 8.6 toont de gecorrigeerde spectra van de multilaag samen met de spectra van de referentielagen, zodanig genormeerd dat de maximum intensiteit gelijk aan 1 is. De figuur laat zien dat de spectra van de multilaag en de referentielagen niet samenvallen in de omgeving van de Ni "shake-up" satellietpieken en direct na de Ti 2p_{3/2} en Ti 2p_{1/2} piek. Dit wordt niet veroorzaakt door een foutieve ondergrondcorrectie, maar waarschijnlijk doordat de elektronenstructuur van de multilaag niet gelijk is aan de elektronenstructuur van de referentielagen. Een exacte overeenkomst van de gecorrigeerde spectra van de multilaag en de referentielagen kan dan ook niet verkregen worden.

8.2.2 Resultaten ARXPS metingen

Met het bovengenoemde concentratieprofiel is van alle spectra de inelastische ondergrond berekend en zijn uit de gecorrigeerde spectra de intensiteiten van de Ni 2p en Ti 2p piek bepaald (op dezelfde wijze als bij de referentiespectra). De resultaten worden in figuur 8.7a gegeven. In de figuur staat de verhouding van de intensiteiten van de Ni 2p en de Ti 2p van twee preparaten (behorende bij de gemeten sputter-diepteprofielen in figuur 7.3) uitgezet tegen de detektiehoek. De intensiteitsverhoudingen zijn genormeerd m.b.v. de intensiteitsverhouding van de Ni 2p en de Ti 2p piek van de referentielagen. Als maat voor de onnauwkeurigheid van de gemeten intensiteitsverhouding (t.g.v. de telstatistiek) is de onnauwkeurigheid van de intensiteitsverhouding van de referentiespectra genomen. Ondanks de overeenkomst tussen de sputter-diepteprofielen van beide preparaten (figuur 7.3), zijn de resultaten van de ARXPS metingen duidelijk verschillend. Dit geeft aan dat de concentratie-diepteverdeling van Ni en Ti op de positie waar de meting verricht is bij beide preparaten niet hetzelfde is geweest. De afnemende intensiteitsverhouding met toenemende detektiehoek bij de eerste meetserie geeft aan dat de bijdrage van Ni uit de onderliggende Ni sublaag (neemt af

** In dit geval kunnen analytische uitdrukkingen worden afgeleid voor vergelijkingen (3.8b) en (3.8c). Deze worden gegeven in bijlage B.



Figuur 8.6. Spectra van de Ni referentielaag en de niet gegloeide multilaag (a) en van de Ti referentielaag en de niet gegloeide multilaag (b) na correctie voor de ondergrond van inelastisch verstrooide elektronen volgens de methode van Tougaard. De intensiteiten $J_{el}(E)$ zijn zodanig genormeerd dat de maximum intensiteit gelijk aan 1 is. De inset toont het concentratie-diepte-profiel dat gebruikt is voor de ondergrondcorrectie. Een goede ondergrondcorrectie is verkregen met $f_{Ni_0}=0,3$ en $d_{Ti}=3,5$ nm.

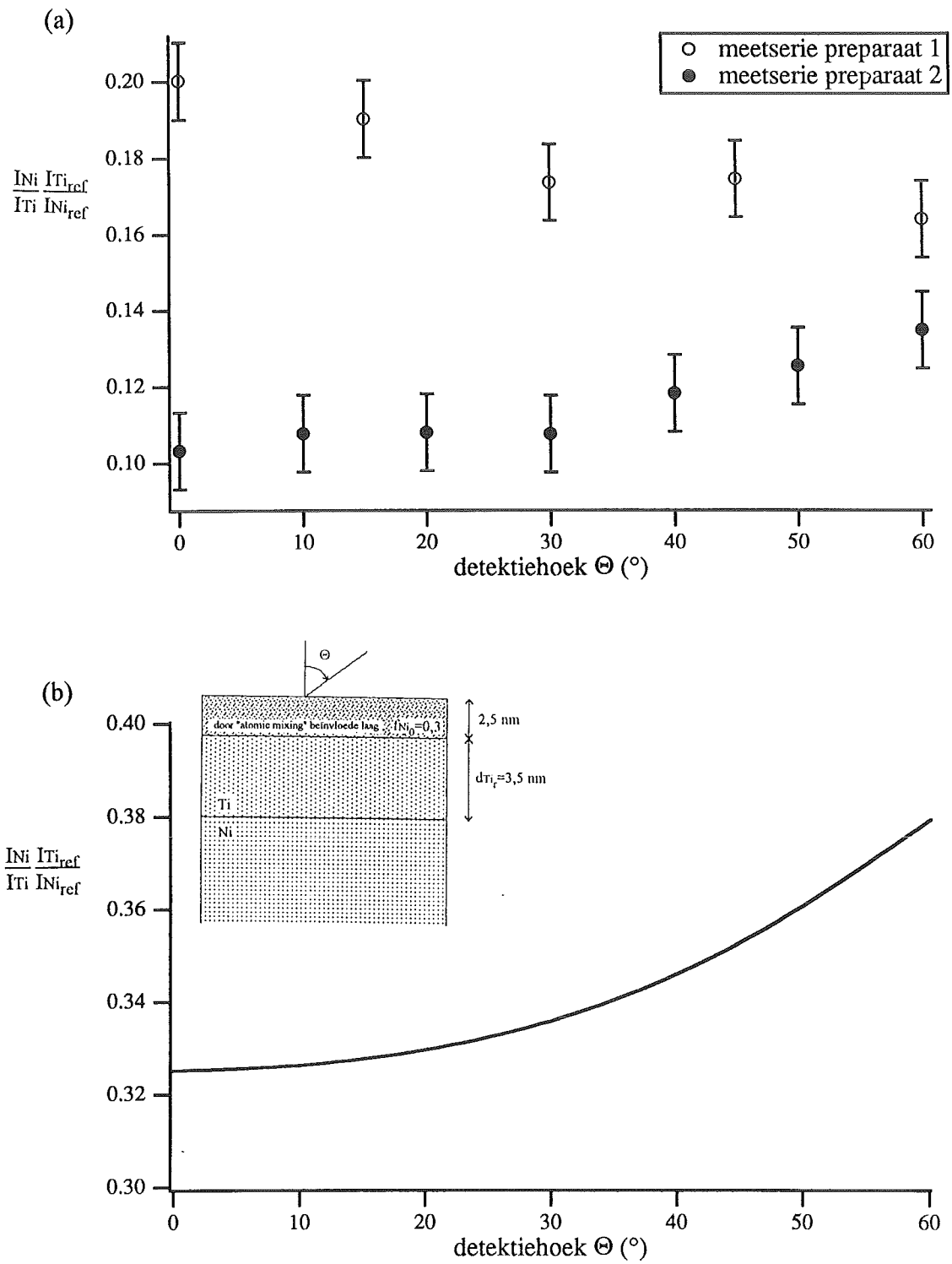
met toenemende detektiehoek) overheerst over de bijdrage van Ni uit de door "atomic mixing" beïnvloede laag (neemt toe met toenemende detektiehoek), terwijl bij de tweede meetserie juist het tegenovergestelde het geval is. Waarschijnlijk is de afstand van het oppervlak tot aan de Ni sublaag bij de eerste meetserie kleiner geweest dan bij de tweede meetserie. Dit verklaart tevens het hogere intensiteitsniveau van het eerste meetserie t.o.v. de tweede meetserie. Het verschil in het concentratie-diepte-profiel bij beide metingen kan de volgende oorzaken hebben:

- Er is sprake van verschillen in de oorspronkelijke preparaten op een schaal in de orde van grootte van het geanalyseerde oppervlak ($\approx 1 \text{ mm}^2$), omdat bij de depositie van de multilagen het opgebrachte materiaal niet homogeen over de substraten verdeeld is. In dat geval kan echter verwacht worden dat de gemeten sputter-diepte-profielen ook niet gelijk zijn.
- Er is sprake van verschillen in de oorspronkelijke preparaten op een schaal in de orde van grootte van de korrelgrootte ($\approx 100 \text{ nm}^2$), vanwege lokale verschillen in de diktes van de sublagen en de verbreding van de grensvlakken. Omdat het geanalyseerde oppervlak echter veel groter is, worden deze effecten waarschijnlijk over het oppervlak uitgemiddeld. (Merk echter op dat laterale concentratieverschillen ook kunnen leiden tot een verschillend verloop van de intensiteitsverhouding, zoals aangetoond in hoofdstuk 2.)
- De metingen zijn niet verricht op een vergelijkbare positie in het gesputterde gebied. De ionenstroom is niet constant in het gesputterde gebied (aan de randen wordt minder materiaal weggesputterd dan in het midden), met als gevolg dat de concentratie-diepte-verdeling van de elementen afhankelijk is van de positie in het gesputterde gebied (zie figuur 8.8).

Gezien het feit dat in dit geval een kleine verandering van de uitlijning van de XPS opstelling tot gevolg kan hebben dat de randen van het gesputterde gebied (mee)gemeten worden (zie paragraaf 7.3) is de laatste verklaring het meest waarschijnlijk. Verder is dit een effect dat zal toenemen met de sputterdiepte, wat consistent is met het toenemende verschil tussen de gemeten sputter-diepte-profielen (zie figuur 7.3).

Dat het concentratie-diepte-profiel bij de twee preparaten niet hetzelfde is geweest betekent dat bij minstens één van beide niet het juiste concentratieprofiel is toegepast bij de berekening van de inelastische ondergrond. Figuur 8.7b geeft de intensiteitsverhouding als functie van de detektiehoek, berekend uit het aangenomen concentratieprofiel (zie bijlage B). Vergelijking met figuur 8.7a laat zien dat de berekende intensiteitsverhoudingen met geen van beide meetseries overeenkomen. Het relatief hogere niveau van de berekende curve geeft aan dat de hoeveelheid Ni in de door "atomic mixing" beïnvloede laag is overschat t.o.v. van de hoeveelheid Ti*. Een "goede" ondergrondcorrectie volgens de methode van Tougaard betekent dus

* Het niveauverschil tussen de berekende en de gemeten curven kan ook voor een gedeelte veroorzaakt worden door de normering van de intensiteiten. Zoals figuur 8.6 laat zien zijn (na ondergrondcorrectie) de spectra van de referentielagen niet exact gelijk aan de spectra van de multilagen. Bij de berekeningen wordt hiermee geen rekening gehouden.



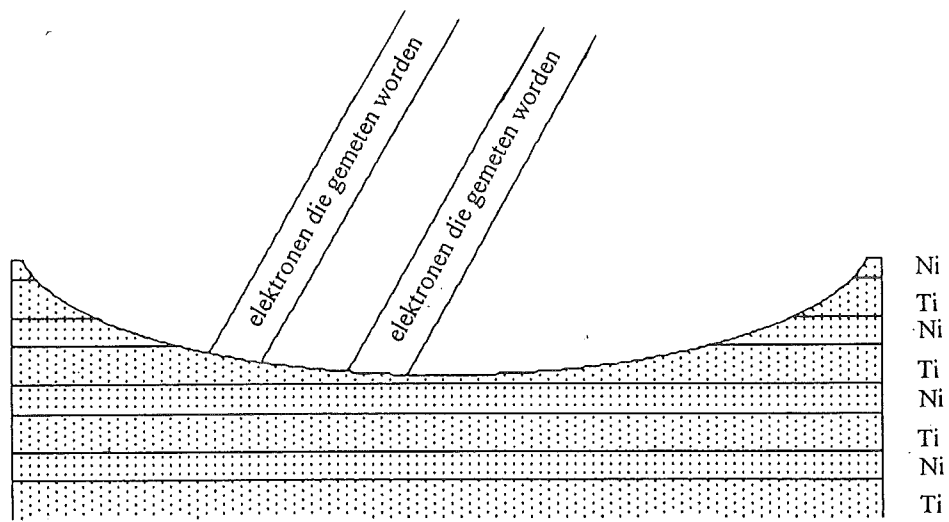
Figuur 8.7. Gemeten (a) en berekende (b) intensiteitsverhoudingen van de Ni 2p en de Ti 2p pieken van de niet gegloeide multilagen als functie van de detektiehoek Θ (t.o.v. de oppervlaktenormaal). De meetseries 1 en 2 in figuur (a) corresponderen met de gemeten sputter-diepteprofielen 1 en 2 in figuur 7.3.

niet dat het aangenomen concentratieprofiel ook daadwerkelijk overeenkomt met het werkelijke concentratieprofiel. Om de juiste concentratie-diepteverdeling van Ni en Ti te verkrijgen zou een optimalisatieprocedure ontwikkeld moeten worden die het concentratieprofiel oplevert dat zowel een goede ondergrondcorrectie geeft, als overeenkomst tussen de gemeten en berekende intensiteiten als functie van de detektiehoek. Ook met een dergelijke procedure zullen verschillende resultaten gevonden worden voor de beide preparaten, zodat bovenstaande discussie behorende bij figuur 8.7a geldig blijft.

8.3 De gegloeide multilaag

In hoofdstuk 7 is al aangetoond dat bij de meting aan de gegloeide Ni/Ti multilaag niet in het midden van het gesputterde gebied is gemeten. De bovenstaande resultaten laten zien dat dit als gevolg heeft dat de concentratie-diepteverdeling van Ni en Ti niet bekend is (zie ook figuur 7.6). Om toch een indruk te verkrijgen van het verloop van de intensiteitsverhouding van de Ni 2p en Ti 2p pieken is de ondergrondcorrectie van de spectra van de gegloeide multilaag op dezelfde wijze uitgevoerd als in de vorige paragraaf, waarbij als concentratieprofiel een vergelijkbaar profiel genomen is als bij de niet gegloeide multilagen (zie bijlage B). In dit geval is de Ni sublaag vervangen door de amorfe NiTi fase. Eventuele aanwezigheid van een amorfe NiTi fase langs de korrelgrenzen is verwaarloosd. Uit de gecorrigeerde spectra zijn de intensiteiten van de Ni 2p en Ti 2p pieken bepaald. Figuur 8.9 geeft het verloop van de intensiteitsverhouding uitgezet tegen de detektiehoek. De afname van de intensiteitsverhouding met toenemende detektiehoek geeft aan dat de afnemende bijdrage van Ni uit een dieperliggende laag overheerst over de toenemende bijdrage van Ni uit de door "atomic mixing" beïnvloede laag en over een eventuele toenemende bijdrage (zie figuur 2.5) van een amorfe fase langs de korrelgrenzen. Er kunnen dus uit deze meting geen conclusies getrokken worden over het wel of niet optreden van korrelgrensamorfisatie.

Om tenslotte een indruk te krijgen van het effect van "atomic mixing" op een ARXPS meting aan een gegloeide Ni/Ti multilaag is het in hoofdstuk 2 genoemde model toegepast met de door "atomic mixing" beïnvloede laag als buitenste laag. Figuur 8.9b geeft het verloop van de berekende intensiteitsverhouding voor de situatie met en zonder korrelgrensamorfisatie. Voor de afmetingen van de korrels en de amorfe fase langs korrelgrenzen zijn de met röntgen-diffractie gevonden resultaten gebruikt (zie hoofdstuk 6). Vergelijking met figuur 8.9a laat zien dat, evenals bij de niet gegloeide multilagen, de hoeveelheid Ni in de buitenste laag is overschat. Verder laat figuur 8.9b zien dat een door "atomic mixing" beïnvloede laag als gevolg kan hebben dat uit het verloop van de intensiteitsverhouding geen conclusie meer getrokken kan worden over het wel of niet optreden van korrelgrensamorfisatie.



Figuur 8.8. Schematische voorstelling van de situatie waarbij op verschillende posities in het gesputterde gebied wordt gemeten.

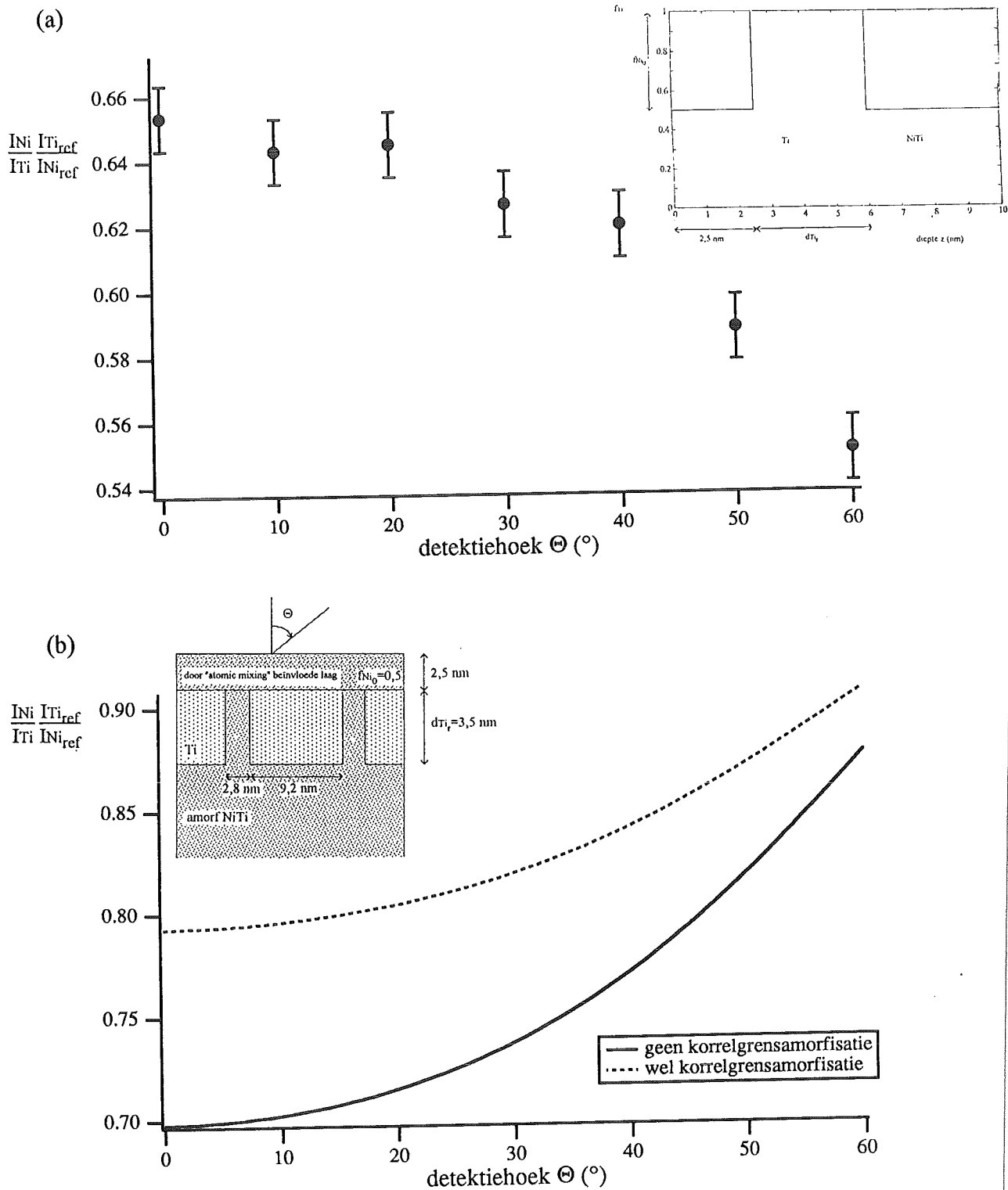
9. Conclusies

In het in dit verslag gepresenteerde onderzoek is getracht om met XPS metingen aan te tonen of tijdens een gloeibehandeling amorfisatie langs de korrelgrenzen in Ni/Ti multilagen optreedt. De modellen voor de simulatie van ARXPS metingen en sputter-diepteprofielen in de hoofdstukken 2 en 4 hebben laten zien dat in principe onderscheid gemaakt kan worden tussen de situaties waarin wel of geen (amorfe) NiTi fase langs de korrelgrenzen in de sublagen aanwezig is.

De resultaten in hoofdstuk 7 laten zien dat de vorm van een gemeten sputter-diepteprofiel van een niet gegloeide multilaag goed beschreven kan worden met het in hoofdstuk 4 gepresenteerde model voor de berekening van sputter-diepteprofielen. Uit de berekeningen volgt dat een laagje met een dikte van ongeveer 2,5 nm wordt beïnvloed door "atomic mixing". Omdat dit kleiner is dan de informatiediepte bij de XPS metingen kan in principe nog voldoende informatie verkregen worden uit het resterende materiaal dat niet door "atomic mixing" beïnvloed is. Een door "atomic mixing" beïnvloede laag kan echter tot gevolg hebben dat uit het verloop van de gemeten intensiteitsverhoudingen geen conclusie meer getrokken kan worden over het wel of niet optreden van korrelgrensamorfisatie. Er moet dus getracht worden het effect van "atomic mixing" zoveel mogelijk te beperken.

Uit de XPS metingen is gebleken dat de resultaten gevoelig zijn voor de uitlijning van de XPS opstelling. Omdat de ionenstroom niet constant is in het gesputterde gebied, is de hoeveelheid materiaal die weggesputterd is afhankelijk van de positie in dit gebied. Vanwege het relatief grote geanalyseerde oppervlak bij de metingen worden de resultaten daarom snel verstoord door kleine veranderingen in de positie van het gesputterde oppervlak t.o.v. het geanalyseerde oppervlak, met als gevolg dat de randen van het gesputterde gebied (mee)gemeten worden. Uit de resultaten van de XPS metingen kan dan ook geen conclusie getrokken worden over het wel of niet optreden van korrelgrensamorfisatie.

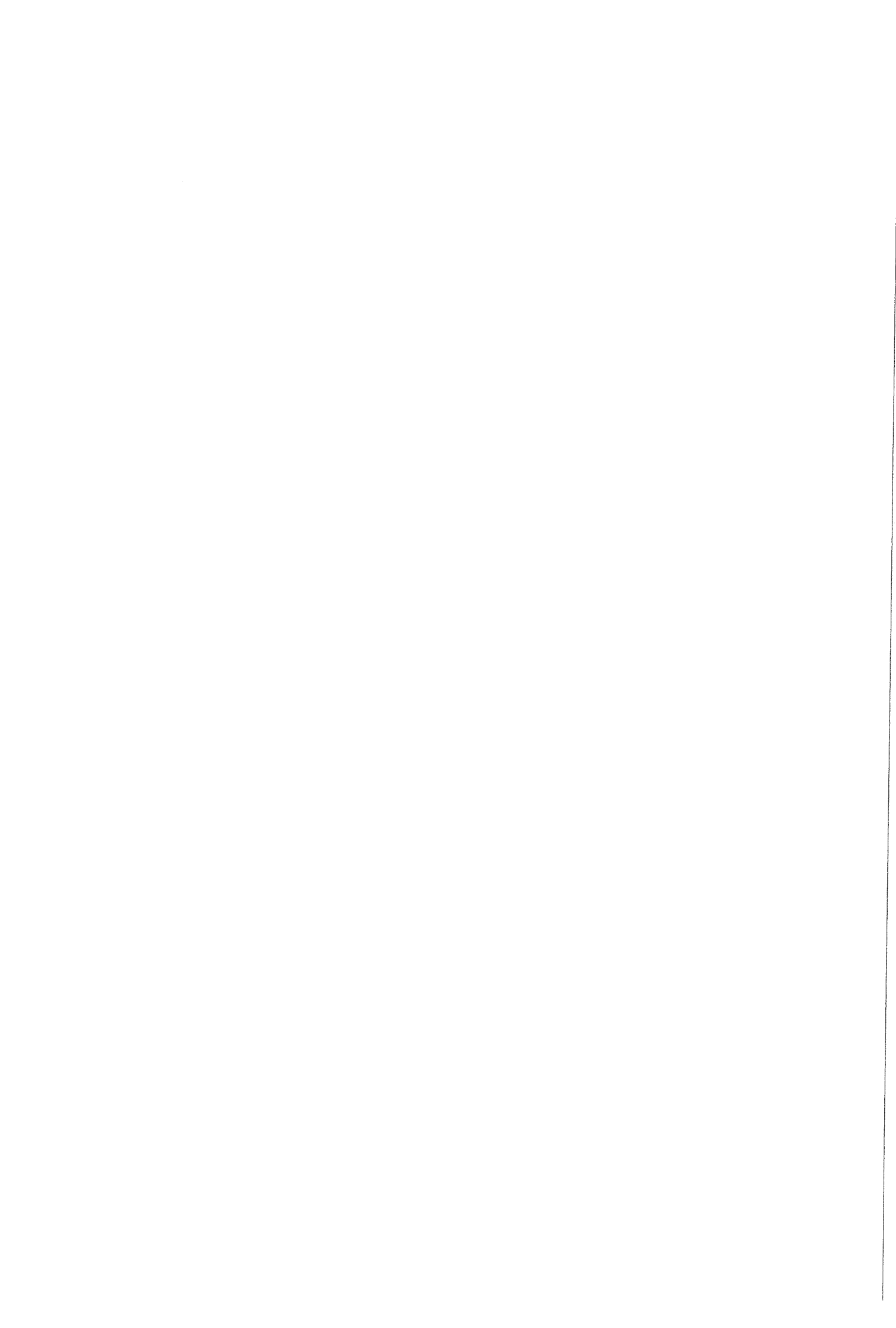
Betere resultaten zouden verkregen kunnen worden met Auger elektronenspectroscopie (AES), omdat bij deze techniek het geanalyseerde oppervlak veel kleiner is dan het gesputterde oppervlak. Het gebruik van een kleinere afmeting van het geanalyseerde oppervlak bij XPS metingen heeft als nadeel dat langere meettijden nodig zijn om een voldoende signaal/ruis verhouding te verkrijgen. In dat geval zal vanwege de gevoeligheid van titaan voor koolstof en zuurstof, contaminatie van het oppervlak de meetresultaten gaan beïnvloeden.



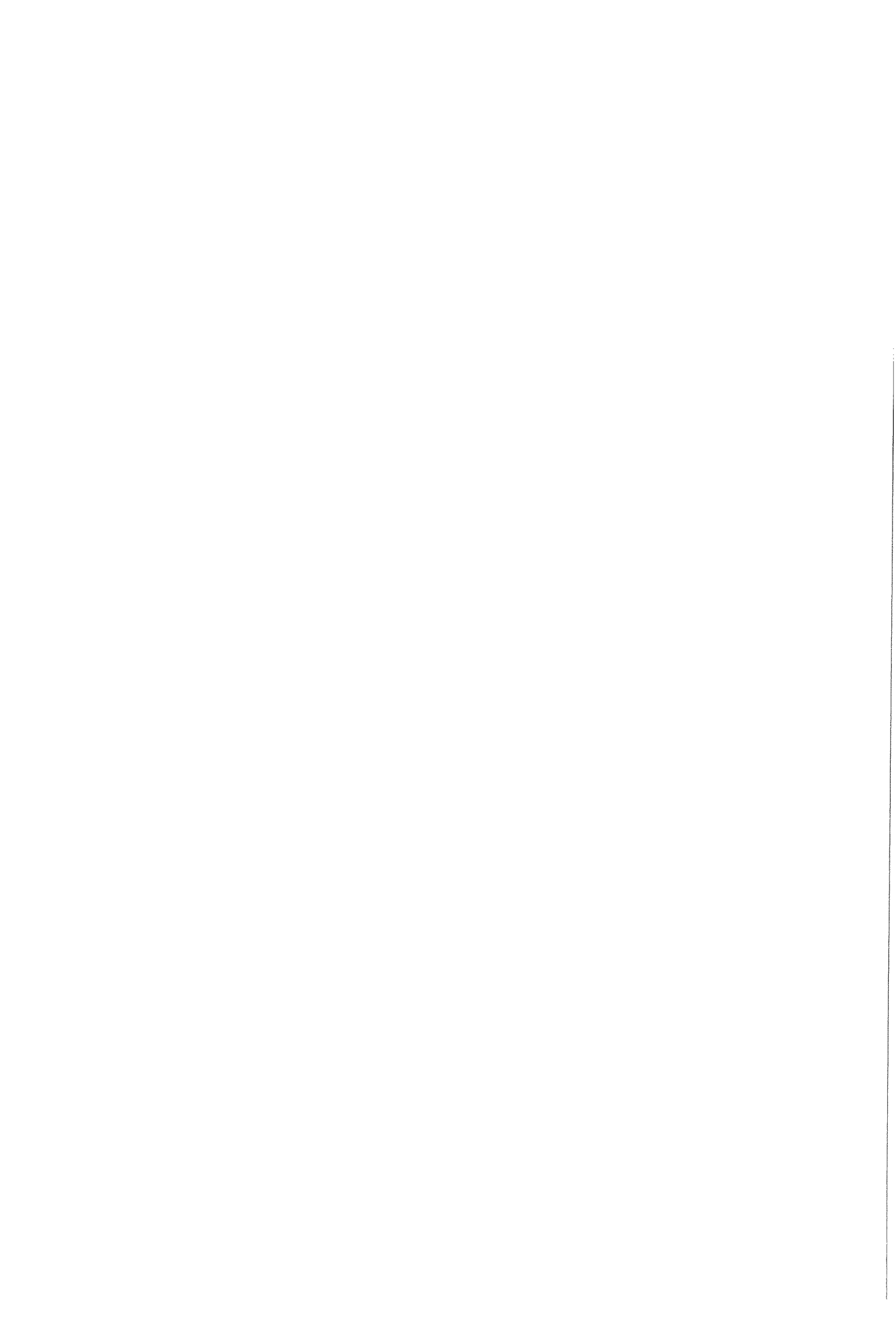
Figuur 8.9. Gemeten (a) en berekende (b) intensiteitsverhoudingen van de Ni 2p en Ti 2p pieken van de gegloeide multilaag als functie van de detektiehoek Θ . De inset in figuur (a) toont het concentratieprofiel dat gebruikt is voor de ondergrondcorrectie van de spectra. Een goede ondergrondcorrectie is verkregen met $f_{Ni_0}=0,5$ en $d_{Ti}=3,5$ nm. Voor de berekeningen van de intensiteitsverhoudingen in figuur (b) is het in hoofdstuk 2 genoemde model toegepast.

Literatuurlijst

- [1] W.L. Johnson, *Progr. Mater. Sci.*, **30**, 81 (1986).
- [2] R.B. Schwarz and W.L. Johnson, *Appl. Phys. Lett.*, **42**, 415 (1983).
- [3] B.M. Clemens, R.B. Schwarz and W.L. Johnson, *J. Non-Cryst. Sol.*, **62**, 817 (1984).
- [4] H. Schröder, K. Samwer, U. Köster, *Phys. Rev. Lett.*, **54**, 197 (1985).
- [5] B.M. Clemens, *Phys. Rev. B*, **33**, 7615 (1986).
- [6] J.F. Jongste, afstudeerverslag: *Röntgendiffractie analyse van de vorming van amorfe legeringen in Ni-Ti multilagen door middel van een reactie in de vaste stof*, Vakgroep FCM, Laboratorium voor Materiaalkunde, TU Delft (1987).
- [7] M.A. Hollanders, proefschrift: *Amorphization by interdiffusion in metallic multilayers*, TU Delft (1990).
- [8] M.A. Wall and A.F. Jankowski, in *Proceedings of the XIIIth International Congress for Electron Microscopy*, San Francisco Press, Inc., San Francisco (1990), blz. 128.
- [9] P.C.J. Graat, literatuurscriptie: *De mogelijkheden van XPS in het onderzoek naar de korrelgrensamorfisatie in een Ni/Ti multilaag*, Vakgroep FCM, Laboratorium voor Materiaalkunde, TU Delft (1992).
- [10] R.C. Weast, M.J. Astle and W.H. Beyer, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida (1984).
- [11] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder and G.E. Muilenberg, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, Minnesota (1979).
- [12] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, *Surf. Interface Anal.*, **17**, 911 (1991).
- [13] H. Ebel, M.F. Ebel, R. Svagera, E. Winklmayr, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **57**, 15 (1991).
- [14] D.A. Shirley, *Phys. Rev. B*, **5**, 4709 (1972).
- [15] S. Tougaard and P. Sigmund, *Phys. Rev. B*, **25**, 4452 (1982).
- [16] S. Tougaard, *Surf. Interface Anal.*, **11**, 453 (1988).
- [17] S. Tougaard and H.S. Hansen, *Surf. Interface Anal.*, **14**, 730 (1989).
- [18] M. Repoux, *Surf. Interface Anal.*, **18**, 567 (1992).
- [19] S. Tougaard and C. Jansson, *Surf. Interface Anal.*, **19**, 171 (1992).
- [20] L. Landau, *J. Phys. (Moscow)*, **8**, 201 (1944).
- [21] S. Tougaard, *Solid State Commun.*, **61**, 547 (1987).
- [22] A.L. Tofterup, *Surf. Sci.*, **227**, 157 (1990).
- [23] H. Yoshikawa, T. Tsukamoto, R. Shimizu and V. Crist, *Surf. Interface Anal.*, **18**, 757 (1992).



- [24] A. Jouaiti, A. Mosser, M. Romeo and S. Shindo, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **59**, 327 (1992).
- [25] C. Jansson, H.S. Hansen, F. Yubero and S. Tougaard, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **60**, 301 (1992).
- [26] V.M. Dwyer and J.A.D. Matthew, *Surf. Sci.*, **193**, 549 (1988).
- [27] H. Tokutaka, N. Ishihara, K. Nishimori, S. Kishida and K. Isomoto, *Surf. Interface Anal.*, **18**, 697 (1992).
- [28] S. Hofmann, in *Practical Surface Analysis, volume 1: Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, edited by D. Briggs and M.P. Seah, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester (1990), hoofdstuk 4.
- [29] J.P. Biersack and L.G. Haggmark, *Nucl. Instr. and Meth.*, **174**, 257 (1980).
- [30] W. Eckstein, *Computer simulation of ion-solid interactions, Springer Series in Materials Science 10*, Springer-Verlag, Berlin (1991).
- [31] G.P. Chambers and J. Fine, in *Practical Surface Analysis, volume 2: Ion and Neutral Spectroscopy*, edited by D. Briggs and M.P. Seah, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester (1992), appendix 4.
- [32] Intern rapport, DIMES CST, TU Delft.
- [33] J.A. Thornton and D.W. Hoffman, *J. Vac. Sci. Technol.*, **14**, 1 (1977).
- [34] B.M. Clemens, *J. App. Phys.*, **61**, 4525 (1987).
- [35] A.F. Jankowski, *Thin Solid Films*, **220**, 166 (1992).
- [36] K. Samwer, H. Schröder, K. Pampus, *Mater. Sci. Eng.*, **97**, 63 (1988).
- [37] J.C. Rivière, in *Practical Surface Analysis, volume 1: Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, edited by D. Briggs and M.P. Seah, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester (1990), hoofdstuk 2.
- [38] K. Han, intern rapport, Vakgroep FCM, Laboratorium voor Materiaalkunde, TU Delft (1993).
- [39] B.E. Warren, *X-ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Massachusetts (1969).
- [40] *ESCA Operator's Reference Manual, ESCA Version 4.0 and Multi-Technique Version 2.0*, Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, Minnesota.
- [41] S. Hüfner and G.K. Wertheim, *Phys. Lett.* **51A**, 299 (1975).
- [42] S. Tougaard and J. Kraer, *Phys. Rev. B*, **43**, 1651 (1991).



Bijlage A

Numerieke berekening van de intensiteit van een foto-elektronenpiek

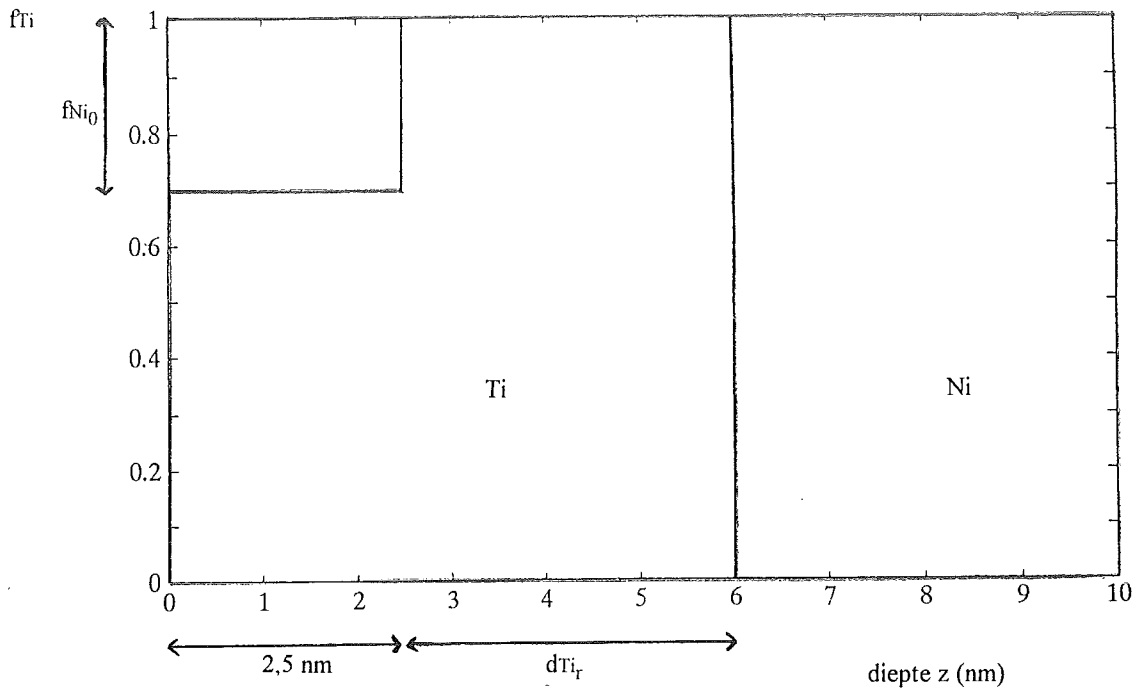
Uit vergelijking (2.2) kan afgeleid worden dat de intensiteit van een element in een homogene laag met dikte d gegeven wordt door:

$$I = K C \lambda \cos\Theta \left(1 - e^{-\frac{d}{\cos\Theta \lambda}} \right) \quad (\text{A.1})$$

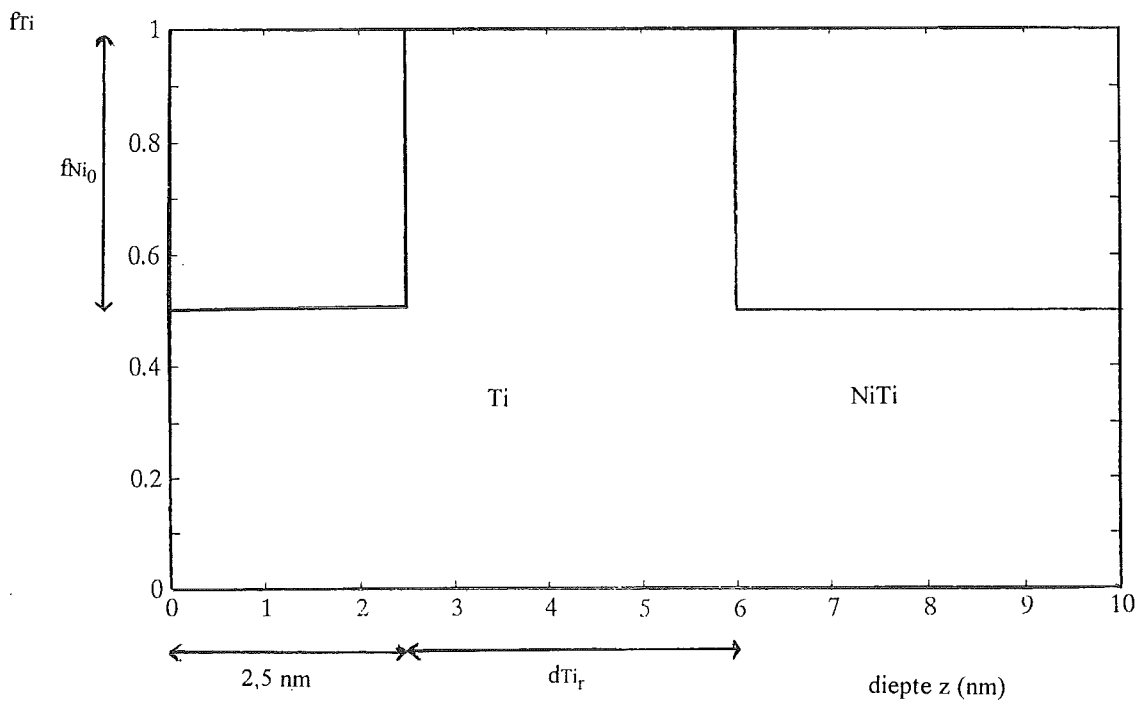
Hierin is C de atoomconcentratie van het element in de laag en is λ de vrije weglengte van de betreffende foto-elektronen van het element in de laag. Wordt deze laag bedekt met een laag met dikte d_2 dan wordt de intensiteitsbijdrage van de eerste laag verkregen door bovenstaande vergelijking te vermenigvuldigen met een faktor $\exp(-d_2/(\cos\Theta \lambda_2))$, met λ_2 de vrije weglengte van de betreffende foto-elektronen in de bedekkende laag. Een dergelijke vermenigvuldiging moet uitgevoerd worden voor elke volgende laag die deze lagen bedekt, om de intensiteitsbijdrage van de eerste laag te verkrijgen. Wordt een materiaal ingedeeld in laagjes met dikte d dan is de intensiteitsbijdrage $dI_i(z)$ van een foto-elektronenpiek van element i in een laagje op diepte z :

$$dI_i(z) = K C_i(z) \lambda_i(z) \cos\Theta \left(1 - e^{-\frac{d}{\cos\Theta \lambda_i(z)}} \right) \prod_{j=1}^k e^{-\frac{d}{\cos\Theta \lambda_i(z-jd)}} \quad (\text{A.2})$$

waarin het aantal bedekkende laagjes k gelijk is aan z/d . De totale intensiteit wordt verkregen door te sommeren over de bijdragen van alle laagjes. De atoomconcentratie $C_i(z)$ van element i in het laagje op diepte z wordt berekend uit de atoomfrakties van de aanwezige elementen op diepte z en de atoomconcentraties van de zuivere elementen; de vrije weglengtes $\lambda_i(z)$ worden berekend met vergelijking (2.3b). De intensiteiten worden genormeerd door te delen door de intensiteit van een homogene referentie, gegeven door vergelijking (2.4). Voor de berekeningen van de intensiteiten van Ni en Ti 2p is gebruik gemaakt van de in hoofdstuk 2 gegeven waarden van de atoomconcentraties en vrije weglengtes.



Figuur B1. Aangenomen atoomfractie van Ti als functie van de diepte in het geval van een niet gegloeide multilaag.



Figuur B2. Aangenomen atoomfractie van Ti als functie van de diepte in het geval van een gegloeide multilaag.

Bijlage B

Analytische uitdrukkingen voor de integralen P1 en P(s)

In het geval van de concentratie-diepteprofielen (zie de figuren B1 en B2) die in hoofdstuk 8 zijn gebruikt voor de ondergrondcorrectie van de spectra van de multilagen kunnen de integralen P1 en P(s) (vergelijkingen (3.8b) en (3.8c)) als volgt geschreven worden:

ad figuur B1

Voor Ni geldt:

$$P1 = f_{Ni_0} C_0 \lambda_{Ni_0} \cos\Theta \left(1 - e^{-\frac{2.5}{\cos\Theta \lambda_{Ni_0}}}\right) + C_{Ni} \lambda_{Ni} \cos\Theta e^{-\frac{d\pi_z}{\cos\Theta \lambda_{\pi}}} e^{-\frac{2.5}{\cos\Theta \lambda_{Ni_0}}} \quad (B.1a)$$

Voor Ti geldt:

$$P1 = f_{Ti_0} C_0 \lambda_{Ti_0} \cos\Theta \left(1 - e^{-\frac{2.5}{\cos\Theta \lambda_{Ti_0}}}\right) + C_{Ti} \lambda_{Ti} \cos\Theta \left(1 - e^{-\frac{d\pi_z}{\cos\Theta \lambda_{\pi}}}\right) e^{-\frac{2.5}{\cos\Theta \lambda_{Ti_0}}} \quad (B.1b)$$

ad figuur B2

Voor Ni geldt:

$$P1 = f_{Ni_0} C_0 \lambda_{Ni_0} \cos\Theta \left(1 - e^{-\frac{2.5}{\cos\Theta \lambda_{Ni_0}}}\right) + C_{Ni_{am}} \lambda_{Ni_{am}} \cos\Theta e^{-\frac{d\pi_z}{\cos\Theta \lambda_{\pi}}} e^{-\frac{2.5}{\cos\Theta \lambda_{Ni_0}}} \quad (B.2a)$$

Voor Ti geldt:

$$P1 = f_{Ti_0} C_0 \lambda_{Ti_0} \cos\Theta \left(1 - e^{-\frac{2.5}{\cos\Theta \lambda_{Ti_0}}}\right) + C_{Ti} \lambda_{Ti} \cos\Theta \left(1 - e^{-\frac{d\pi_z}{\cos\Theta \lambda_{\pi}}}\right) e^{-\frac{2.5}{\cos\Theta \lambda_{Ti_0}}} \\ + C_{Ti_{am}} \lambda_{Ti_{am}} \cos\Theta e^{-\frac{d\pi_z}{\cos\Theta \lambda_{\pi}}} e^{-\frac{2.5}{\cos\Theta \lambda_{Ti_0}}} \quad (B.2b)$$

De uitdrukking voor P(s) zijn identiek aan de uitdrukking voor P1 behalve dat alle λ 's vervangen moeten worden door $1/\Sigma(s)$. In bovenstaande vergelijkingen zijn f_{Ni_0} en f_{Ti_0} de atoomfrakties van Ni en Ti in de buitenste laag; C_0 , C_{Ni} , C_{Ti} , $C_{Ni_{am}}$ en $C_{Ti_{am}}$ zijn de atoomconcentraties (aantal atomen per eenheid van diepte) in de buitenste laag, in de zuivere elementen Ni en Ti en in de amorfe NiTi fase en zijn λ_{Ni_0} , λ_{Ti_0} , λ_{Ni} , λ_{Ti} , $\lambda_{Ni_{am}}$ en $\lambda_{Ti_{am}}$ de vrije weglengtes van de betreffende foto-elektronen van Ni en Ti in de buitenste laag, in de zuivere elementen en in de amorfe fase. Merk op dat de uitdrukkingen voor P1 ook gebruikt kunnen worden voor het berekenen van de intensiteiten in hoofdstuk 8 (met de normale atoomconcentraties (atomen per eenheid van volume)).

