

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta strojního inženýrství

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Brno, 2019

Bc. David Pokorný





# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

## ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

# STUDIUM MORFOLOGIE VELMI TENKÝCH VRSTEV XPS ANALÝZOU VÍCE SPEKTRÁLNÍCH ČAR JEDNOHO PRVKU

MORPHOLOGY STUDY OF ULTRA THIN LAYERS BY XPS ANALYSIS OF MULTIPLE PEAKS OF A SINGLE  
ELEMENT

## DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

## AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. David Pokorný

## VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Josef Polčák, Ph.D.

BRNO 2019



# Zadání diplomové práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství  
Student: **Bc. David Pokorný**  
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství  
Studijní obor: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie  
Vedoucí práce: **Ing. Josef Polčák, Ph.D.**  
Akademický rok: 2018/19

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

## **Studium morfologie velmi tenkých vrstev XPS analýzou více spektrálních čar jednoho prvku**

### **Stručná charakteristika problematiky úkolu:**

Tenké vrstvy oxidů (nitridů) křemíku nebo kovů mají velký význam v oblasti výroby polovodičových součástek a nanotechnologií, přičemž tloušťka těchto vrstev se může pohybovat od jednotek až po stovky nanometrů. Rentgenovou fotoelektronovou spektroskopií (XPS) lze provést nejenom chemickou analýzu těchto vrstev, ale u velmi tenkých vrstev také určit jejich tloušťku analýzou jedné spektrální čáry. Z této čáry se procesem fitování získá intenzita čistého prvku a jeho oxidu, a z jejich poměru se vypočítá hledaná tloušťka. Jelikož je informační hloubka metody závislá na vazebné energii spektrální čáry, analýzou dvou čar s výrazně odlišnými energiemi se získá informace z různých hloubek. Vzájemným porovnáním intenzit těchto čar se dá ověřit spojitost vrstvy nebo zjistit zdali je vrstva na povrchu či překrytá jinou vrstvou.

Stěžejním přístrojem pro studium tenkých vrstev v rámci diplomové práce bude spektrometr Axis Supra, který se nachází v čistých laboratořích výzkumné infrastruktury CEITEC Nano. Tento přístroj disponuje monochromatickým zdrojem rentgenového záření s unikátní dělenou anodou umožňující volbu záření Al nebo Ag. Ag anoda poskytuje záření o energii 2984 eV, což je zhruba dvojnásobek standardní Al anody (1486 eV). Vyšší energie záření přináší výhodu vybudování nových čar ve spektru a vzhledem k vyšší energii emitovaných elektronů také větší informační hloubku. Diplomová práce bude zaměřena na vyvinutí metodologie určení tloušťky vrstev pomocí Ag anody, přičemž pro získání správných výsledků bude nezbytné provést kalibraci spektrometru pro tento režim.

**Cíle diplomové práce:**

1. Rešerše kalibrace elektronových spektrometrů a způsobu určení tloušťky tenkých vrstev pomocí metody XPS.
2. Kalibrace spektrometru Axis Supra v režimu Ag anody a určení morfologie tenkých oxidových (nitridových) vrstev metodou XPS pomocí vícepíkové analýzy.
3. Porovnání zjištěných tloušťek s výsledky zjištěnými jinými metodami (např. elipsometrie).

**Seznam doporučené literatury:**

BRIGGS, D. a GRANT, J. T. Surface analysis by Auger and x-ray photoelectron spectroscopy. Chichester, West Sussex, U.K.: IM Publications, c2003. ISBN 978-1901019049.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2018/19

V Brně, dne

L. S.

---

prof. RNDr. Tomáš Šikola, CSc.  
ředitel ústavu

---

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.  
děkan fakulty

## Abstrakt

Tato diplomová práce se zabývá metodologií určení tloušťky tenké vrstvy pomocí rentgenového záření stříbrné anody, která poskytuje záření o energii 2984,3 eV. Tato, oproti standardní hliníkové anodě, přibližně dvojnásobná hodnota energie přináší možnost zkoumat ve spektru nové čáry s vyšší vazebnou energií, a také vzhledem k vyšší energii emitovaných fotoelektronů i větší informační hloubku. Pro získání správných výsledků bylo nejprve potřeba provést kalibraci spektrometru Kratos Axis Supra v režimu stříbrné anody a získat potřebnou podobu trasmisní funkce. Samotné určení tloušťky tenké vrstvy bylo provedeno pomocí srovnání poměru intenzit různých čar fotoelektronového spektra s teoretickým modelem. Konkrétně bylo využito peaků Si 1s a Si 2p vázaných v substrátu ve vazbě Si–Si, případně v tenké oxidové vrstvě ve vazbě Si–O. Výsledky ukazují, že pro určení tloušťky tenké vrstvy SiO<sub>2</sub>/Si je nejlepší využít poměr intenzit pouze jednoho peaku. Stříbrná anoda ovšem přináší výhodu ve větší informační hloubce.

## Summary

This diploma thesis deals with methodology of thin film thickness determination using X-ray radiation of silver anode which provides radiation with energy of 2984,3 eV. This energy is twice as high as the standard aluminium radiation which allows a measurement of new photoelectron lines with higher bonding energy and it also provides thanks to the higher photoelectron energy greater information depth. In order to get the right results it was necessary to calibrate the spectrometer Kratos Axis Supra in the silver anode mode first and found out the form of the transmission function. The determination of the thickness of the thin layer was demonstrated by the comparison of the ratio of different photoelectron lines intensities with the theoretical model. For that purpose was specifically used the Si 1s and Si 2p peak bound in the substrate in the Si–Si bonding or in the thin oxid layer in the Si–O bonding. The results show that for thin SiO<sub>2</sub>/Si film thickness determination is the best to use the intensity ratio of only one photoelectron line. A silver anode however provides greater information depth.

## Klíčová slova

Tenké vrstvy, Tloušťka tenkých vrstev, Křemík, Si, SiO<sub>2</sub>, XPS, ALD, Iontové oprašování, Elipsometrie

## Keywords

Thin layers, Thickness of thin layers, Silicon, Si, SiO<sub>2</sub>, XPS, ALD, Ion sputtering, Ellipsometry

POKORNÝ, D. *Studium morfologie velmi tenkých vrstev XPS analýzou více spektrálních čar jednoho prvku*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojího inženýrství, 2019. 71 s. Vedoucí Ing. Josef Polčák, Ph.D.





Prohlašuji, že jsem diplomovou práci *Studium morfologie velmi tenkých vrstev XPS analýzou více spektrálních čar jednoho prvku* vypracoval samostatně pod vedením Ing. Josefa Polčáka, Ph.D s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Bc. David Pokorný



Děkuji svému vedoucímu Ing. Josefu Polčákovi, Ph.D za odborné vedení, vstřícný přístup a pomoc jak při psaní samotné diplomové práce, tak při získávání experimentálních dat, bez níž by tato diplomová práce nemohla vzniknout. Také děkuji doc. Ing. Janu Čechalovi, Ph.D. za poskytnuté odborné rady. V neposlední řadě bych chtěl poděkovat svému příteli, celé své rodině, přátelům a všem ostatním, kteří mě po celou dobu podporovali a díky nimž jsem měl ideální prostředí k vypracování své diplomové práce.

Tato práce byla provedena za podpory výzkumné infrastruktury CEITEC Nano (ID LM2015041, MŠMT, 2016–2019), CEITEC Vysoké učení technické v Brně.

Bc. David Pokorný



# Obsah

Úvod	3
<b>1 Použité metody</b>	<b>5</b>
1.1 Depozice atomových vrstev . . . . .	5
1.2 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie . . . . .	6
1.2.1 Princip fungování rentgenové spektroskopie . . . . .	6
1.2.2 Fotoelektronové spektrum . . . . .	11
1.3 Iontové oprašování . . . . .	13
1.4 Elipsometrie . . . . .	14
<b>2 Kalibrace spektrometru v režimu Ag anody</b>	<b>17</b>
<b>3 Určení tloušťky tenké vrstvy pomocí metody XPS</b>	<b>21</b>
<b>4 Experimentální zařízení</b>	<b>23</b>
4.1 Tvorba vzorků . . . . .	23
4.2 Analýza vzorků . . . . .	24
4.3 Ověření tloušťky vrstev . . . . .	25
<b>5 Kalibrace spektrometru Kratos Axis Supra v režimu Ag anody</b>	<b>27</b>
5.1 Využití standardní vzorky . . . . .	27
5.2 Podoba transmisní funkce . . . . .	28
<b>6 Určení tloušťky tenkých vrstev SiO<sub>2</sub>/Si pomocí metody XPS</b>	<b>31</b>
6.1 Použité vzorky . . . . .	32
6.2 Způsob určení tloušťky tenké vrstvy . . . . .	34
<b>7 Porovnání zjištěných výsledků</b>	<b>37</b>
7.1 Změřená intenzita . . . . .	38
7.2 Poměr intenzit . . . . .	39
7.3 Zjištěné výsledky . . . . .	41
<b>8 Šíření chyb</b>	<b>45</b>
<b>9 Závěr</b>	<b>49</b>
Literatura	51
Seznam použitých symbolů, konstant a zkratk	55

*OBSAH*

<b>A</b>	<b>Výsledná podoba sumy čtverců směrodatné odchylky (SSD)</b>	<b>57</b>
<b>B</b>	<b>Změřené standardní peaky</b>	<b>59</b>
<b>C</b>	<b>Simulation of Electron Spectra for Surface Analysis (SESSA)</b>	<b>63</b>
<b>D</b>	<b>Výpočet minima funkce</b>	<b>69</b>
<b>E</b>	<b>Derivace funkce poměru intenzit</b>	<b>71</b>

# Úvod

Tenkové vrstvy jsou klíčovou součástí technologického pokroku dosaženého v oblastech elektronických, fotonických nebo magnetických zařízení. Efektivní určení charakteristiky povrchu a tloušťky tenké vrstvy je velmi důležité k dosažení specifických funkcí a lepšího výkonu daných zařízení [32, 33]. V posledních letech je využíváno několika různých technik k měření tenkých vrstev, z nichž mezi ty nejrozšířenější patří spektroskopický reflektometr, elipsometrie a interferometrie [2, 34, 57]. Další možností je využití metody rentgenové fotoelektronové spektroskopie [7, 58].

Rentgenová spektroskopie je při určování tloušťky tenkých vrstev velmi spolehlivá a přesná metoda. Využívá závislosti intenzity jak ze substrátu, tak z tenké vrstvy na tloušťce dané vrstvy. Při porovnávání dvou peaků vztahujících se ke stejné fotoelektronové čáře je možné vztah pro tloušťku vrstvy přesně vyjádřit a tloušťku vrstvy vypočítat. Tento přístup skýtá několik hlavních výhod: tenká rovnoměrná vrstva, která překrývá měřenou vrstvu nemá na výsledek vliv a z velké části tedy odpadají problémy s povrchovou kontaminací; samotný výpočet je velice jednoduchý; metoda je použitelná v širokém rozsahu měřených tlouštěk. Tyto výhody ovšem vyvažuje hlavní nevýhoda, a to že se pro všechny fotoelektrony uvažuje stejná útlumová délka, což mnohdy není splněno.

V této diplomové práci je zkoumán odlišný přístup, a to určení tloušťky tenké vrstvy pomocí analýzy více spektrálních čar jednoho prvku. Porovnávané spektrální čáry by měly mít dostatečně velký rozdíl energií, aby bylo dosaženo výrazně odlišné informační hloubky. Toho může být dosaženo využitím rentgenového záření stříbrné anody, která má oproti běžně používané hliníkové anodě přibližně dvakrát vyšší energii a poskytuje tedy potřebný rozsah měřeného spektra. Vícepeaková analýza byla v minulosti využita hlavně k analýze podpovrchových vrstev [8]. Předpoklad, že ji lze využít i k určení tloušťky tenké vrstvy, se snažíme ukázat pomocí porovnání poměru různých peaků změřeného fotoelektronového spektra jednoho prvku s teoretickými poměry namodelovanými pomocí softwaru *Simulation of Electron Spectra for Surface Analysis*.

V teoretické části diplomové práce jsou vysvětleny veškeré použité metody z celého experimentu, je představen úvod do problematiky určování tloušťky tenkých vrstev pomocí metody rentgenové fotoelektronové spektroskopie, jsou ukázány možnosti kalibrace elektronových spektrometrů a popsány jednotlivá zařízení, která byla využita během experimentální části této práce. Ve druhé části diplomové práce je podrobně popsána kalibrace konkrétního spektrometru *Axis Supra* v režimu stříbrné anody a možnosti určení tloušťky tenkých vrstev oxidu křemičitého na křemíkovém substrátu. Také je zmíněna náchylnost jednotlivých přístupů k chybovosti. Závěrem jsou porovnány zjištěné výsledky s tloušťkami vrstev určenými pomocí elipsometrie, s předpokládanými tloušťkami dle nastavení depozice a jsou zde shrnuty veškeré dosažené výsledky.

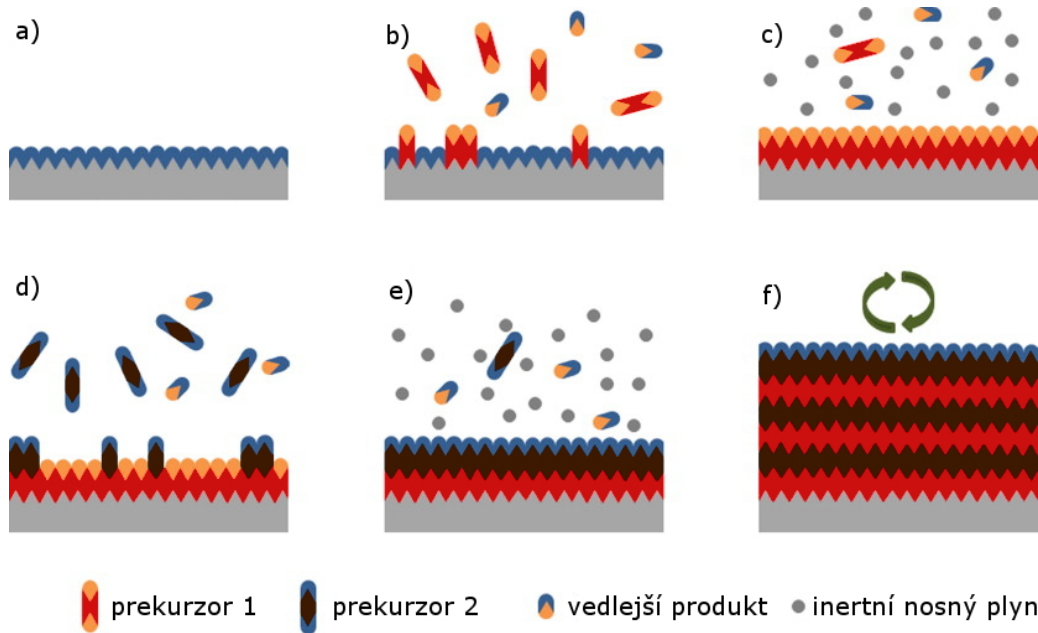




# 1. Použité metody

## 1.1. Depozice atomových vrstev

Depozice atomových vrstev<sup>1</sup> (zkráceně ALD z anglického Atomic Layer Deposition) je metoda depozice tenkých vrstev založená na chemické reakci pravidelně se střídajících plynů se substrátem. Jedná se tedy o příklad metody chemické depozice z plynné fáze. Většina využívaných mechanismů stojí na dvou chemikáliích zvaných prekurzory. Tyto prekurzory reagují střídavě s povrchem materiálu, díky čemuž postupně roste tenká vrstva deponovaného filmu. Depozice atomových vrstev má skvělý potenciál pro produkci velmi tenkých a jednotvárných vrstev. Díky možnosti jednoduché kontroly tloušťky a složení rostoucí vrstvy to je stěžejní metoda například pro výrobu polovodičových součástek nebo nanomateriálů. Hlavní nevýhodou ALD je její nízká rychlost depozice – většinou se jedná řádově o 100–300 nm/h. Základní princip depozice atomových vrstev je popsán na obrázku 1.1.



Obrázek 1.1: Schéma procesu depozice atomových vrstev. a) Povrch substrátu je schopný přirozeně reagovat s prekurzorem, případně je upraven tak, aby reagoval. b) První prekurzor je zanesen do komory a reaguje s povrchem. c) Přebytečný prekurzor a vedlejší produkty reakce jsou odstraněny pomocí inertního plynu. d) Druhý prekurzor je zanesen do komory a reaguje s povrchem. e) Přebytečný prekurzor a vedlejší produkty reakce jsou opět odstraněny pomocí inertního plynu. f) Celý proces je opakován až do požadované tloušťky tenké vrstvy. Obrázek přejet z [27].

Depozice atomových vrstev může být využita k tvorbě velmi různorodých filmů. V minulosti byly vytvořeny kovové, polovodičové nebo i izolační vrstvy v jak amorfni, tak krystalické struktuře. Mezi nejčastěji rostlé materiály patří čisté prvky a jejich oxidy, nitridy nebo sulfidy. Je ovšem zřejmé, že není možné vytvořit libovolnou vrstvu. Hlavním limitujícím kritériem je výběr účinné reakční cesty, tedy vhodný výběr použitých prekurzorů.

<sup>1</sup>Kapitola byla vytvořena pomocí [15, 16, 29].

## 1.2. Rentgenová fotoelektronová spektroskopie

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie<sup>2</sup> (zkráceně XPS z anglického X-ray Photoelectron Spectroscopy) je jedna z nejběžnějších metod používaných ke studiu povrchů látek a velmi tenkých vrstev. Jedná se o povrchově citlivou kvantitativní metodu, která je schopna určit jak zastoupení jednotlivých prvků v povrchu, stav jejich chemických vazeb tak i tloušťku tenkých vrstev. Pomocí rentgenové spektroskopie můžeme lehce detekovat všechny prvky s atomovým číslem vyšším než dva. Rentgenové spektrum je získáno pomocí ozařování vzorku svazkem rentgenového záření a za současného měření počtu elektronů unikajících z povrchu o určité kinetické energii. Rentgenová spektroskopie vyžaduje ke správnému chodu velmi vysoké vakuum (zkráceně UHV z anglického Ultra High Vacuum), obvykle je zapotřebí tlak nižší jak  $10^{-7}$  Pa. Je to hlavně z důvodu zamezení náhodných srážek částic a zajištění čistoty povrchu vzorku.

### 1.2.1. Princip fungování rentgenové spektroskopie

Podstatou metody XPS je fotoelektrický jev. Schéma jejího fungování je znázorněno na obrázku 1.2. Fotony rentgenového záření pronikají vzorkem do hloubky několika mikrometrů, kde mohou být absorbovány atomy. V takovém případě je energie absorbovaného záření předána některému z vnitřních elektronů daného atomu, který je následně emitován s kinetickou energií rovnou rozdílu energie fotonu a vazebné energie elektronu. Zákon zachování energie může být pro tuto fotoemisi zapsán ve tvaru:

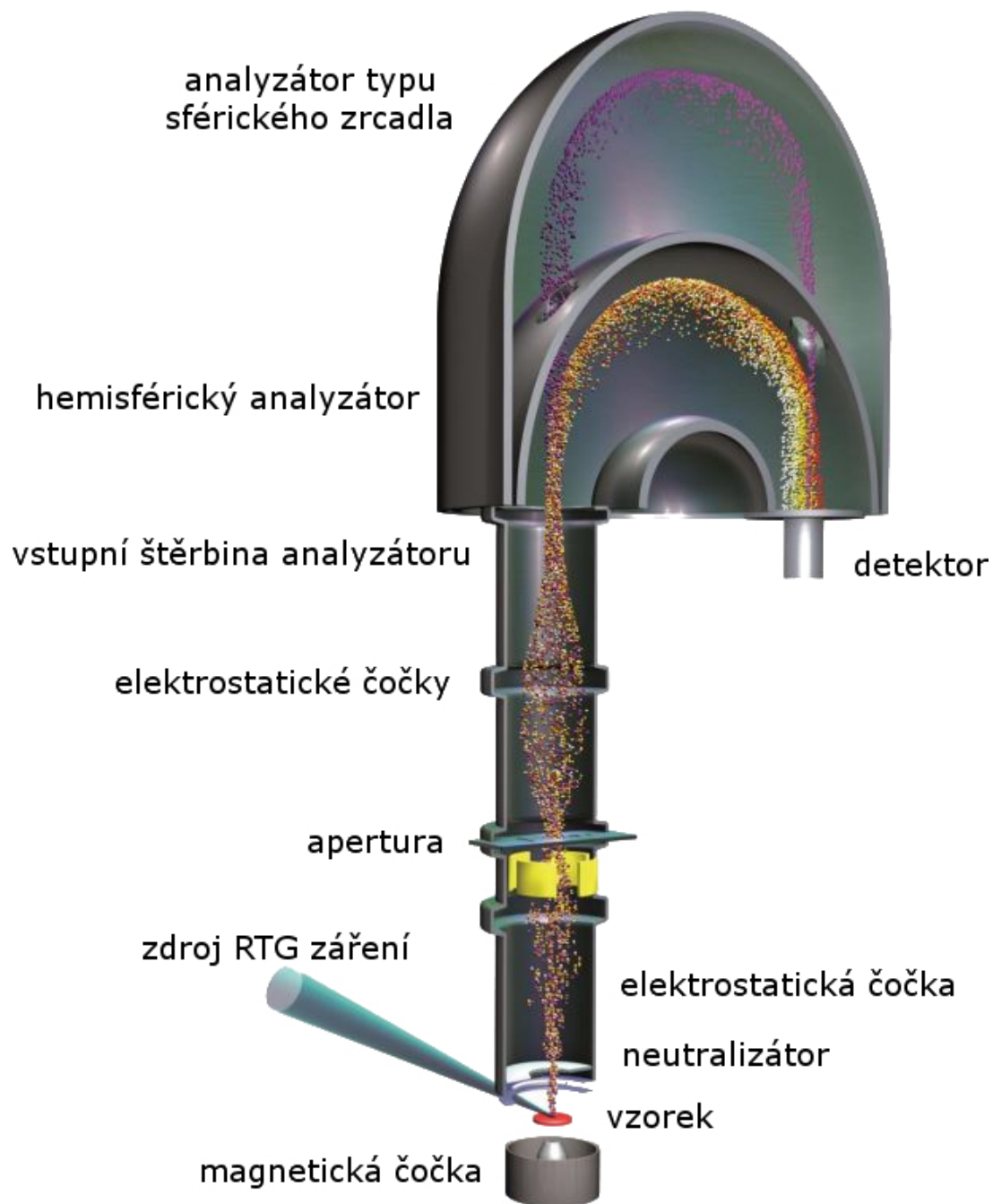
$$\hbar\omega = E_K + \Phi + E_B, \quad (1.1)$$

kde  $\hbar\omega$  je energie dopadajícího fotonu,  $E_K$  je kinetická energie emitovaného elektronu,  $\Phi$  je výstupní práce vzorku a  $E_B$  je vazebná energie elektronu vztažená k Fermiho hladině. Fotoelektrony pocházející z oblasti několik nanometrů pod povrchem mohou vzorek opustit a být detekovány. S rostoucí kinetickou energií elektronu roste hloubka jeho detekovatelné oblasti.

### Vznik rentgenového záření

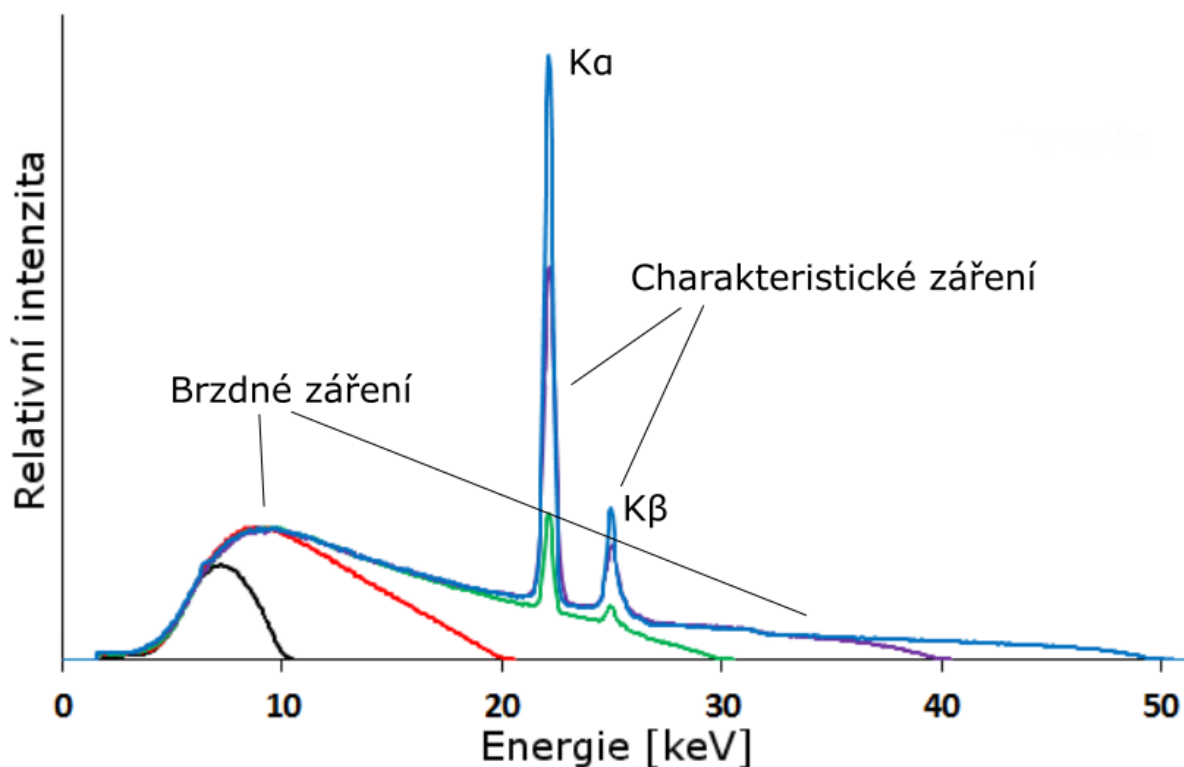
Jedním z možných způsobů vzniku rentgenového záření je dopad velmi rychlých elektronů na anodu. Jejich kinetická energie limituje maximální možnou energii výsledného rentgenového záření. Vznikající záření můžeme rozdělit na dva druhy – brzdné a charakteristické. Brzdné záření vzniká v důsledku rychlého zpomalení elektronů při dopadu na povrch anody a má tvar spojitého spektra. Charakteristické záření je emitováno atomy anody, díky čemuž podoba záření závisí na jejím složení. Pokud má elektron dostatečně vysokou energii, může po dopadu vyrazit některý z vnitřních elektronů. Elektron z vyšší vrstvy následně zaplní vzniklou mezeru a dojde k vyzáření fotonu o energii rovné rozdílu obou hladin. Získané emisní spektrum má tedy několik diskrétních hodnot určených strukturou hladin v atomech anody. Charakteristické i brzdné záření je zobrazeno na obrázku 1.3.

<sup>2</sup>Kapitola byla vytvořena pomocí [4, 7, 20, 58].



Obrázek 1.2: Schematické znázornění metody fotoelektronové spektroskopie. Konkrétně se jedná o spektrometr Kratos Axis Supra. Obrázek přejat z [36].

## 1.2. RENTGENOVÁ FOTOELEKTRONOVÁ SPEKTROSKOPIE



Obrázek 1.3: Rentgenové spektrum stříbrné anody. Je zde znázorněno jak brzdné záření, tak charakteristické záření Ag  $K\alpha$  (22 keV) a Ag  $K\beta$  (25 keV). Také je vidět, že při nedostatečné energii dopadajících elektronů charakteristické záření nevzniká. Obrázek přejet z [1].

## Zdroj rentgenového záření

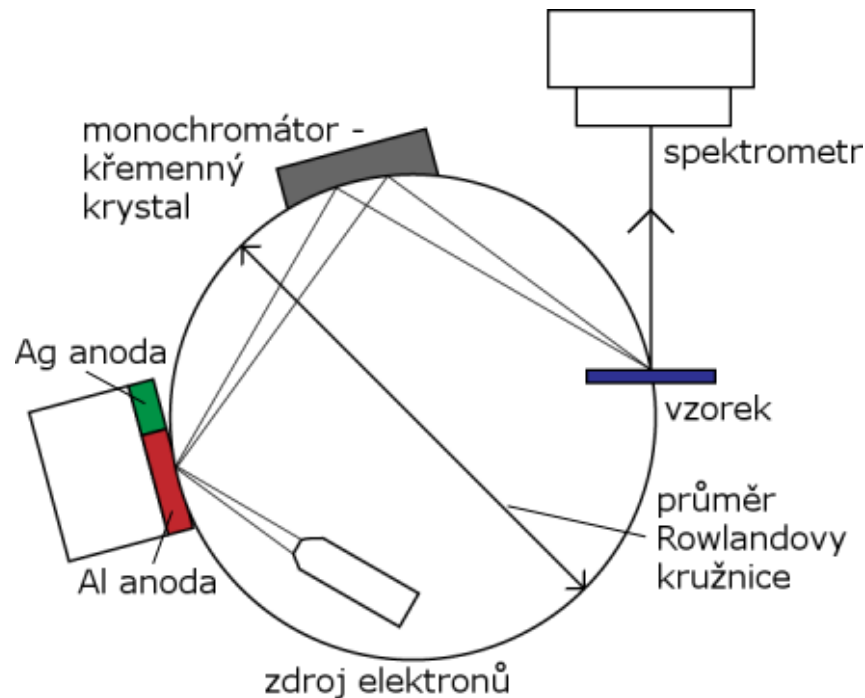
Rentgenové záření vzniká dopadem elektronů na anodu. Na jeden její konec je nanesena vrstva hliníku a na druhý vrstva stříbra. Tyto vrstvy musí být dostatečně tlusté, aby ve spektru nebyly stopy po záření z podkladu, na který jsou naneseny. Příliš tlustá vrstva by ale na druhou stranu výrazně snížila možnost odvodu tepla z anody. S anodou lze pohybovat a díky tomu vybírat, zdali budou elektrony dopadat na hliníkovou nebo stříbrnou vrstvu. Jako zdroj elektronů se používá žhavené vlákno, ze kterého vycházejí elektrony urychlené na tisíce eV. Hliníková anoda slouží jako zdroj záření o energii Al K $\alpha$  1486,6 eV, stříbrná anoda jako zdroj záření o energii Ag L $\alpha$  2984,3 eV. Konstrukce různých rentgenových zdrojů může být mírně odlišná, výše popsaná se týká zařízení Kratos Axis Supra.

Pro získání co nejužší rentgenové čáry se využívá monochromátoru. Funkce krystalových monochromátorů je založena na využití Braggova zákona:

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (1.2)$$

kde  $d$  je vzdálenost difraktujících rovin,  $\theta$  je úhel mezi paprskem a difraktujícími krystalografickými rovinami,  $\lambda$  je vlnová délka a  $n \in \mathbb{Z}$  je řád difrakce.

Většina komerčně využívaných spektrometrů využívá jako zdroj záření Al K $\alpha$ , k jehož monochromatizaci se používá křemenný krystal. Energie hliníkového záření je 1486,6 eV, čemuž odpovídá vlnová délka 8,34 Å. Energie stříbrného záření Ag L $\alpha$  je 2984,3 eV, čemuž odpovídá vlnová délka 4,15 Å ( $\sim 1/2$  Al K $\alpha$ ). Toto nabízí možnost využít druhý řád difrakce na stejném krystalu i pro stříbrné záření. Schéma konstrukce zdroje rentgenového záření a monochromátoru je zobrazeno na obrázku 1.4.



Obrázek 1.4: Schéma zdroje rentgenového záření a krystalického monochromátoru.

## 1.2. RENTGENOVÁ FOTOELEKTRONOVÁ SPEKTROSKOPIE

### Energetický analyzátor

Závislost počtu detekovaných elektronů na kinetické energii je určena pomocí hemisférického analyzátoru. Hemisférický analyzátor je tvořen dvěma soustřednými hemisférami o poloměru  $R_1$  a  $R_2$ , na které je přiveden potenciál  $V_1$  a  $V_2$ . Trajektorie záporně nabitých elektronů je ovlivněna pomocí vzniklého elektrického pole, díky čemuž kopíruje kružnicový oblouk. Analyzátozem tedy mohou v ideálním případě projít pouze elektrony s kinetickou energií:

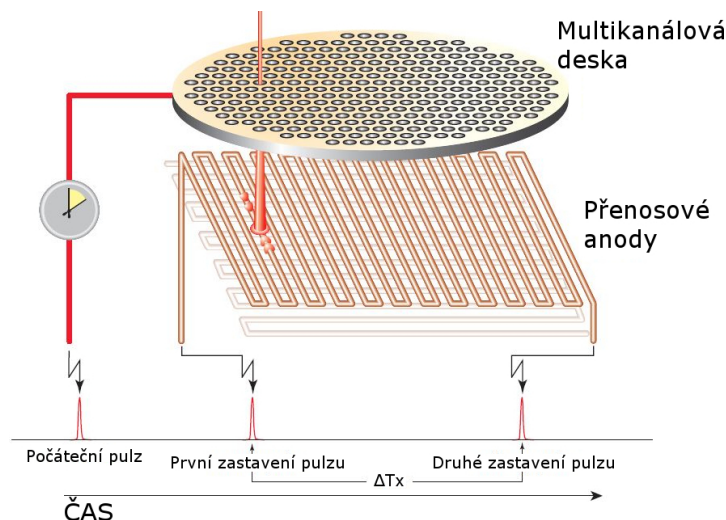
$$E_K = e \frac{V_1 R_1 + V_2 R_2}{R_1 + R_2}, \quad (1.3)$$

kde  $e$  je velikost náboje elektronu. Této energii se říká průchozí energie analyzátoru. Sférické zrcadlo se využívá při zobrazování v paralelním režimu analyzátoru, kdy je umožněno sledování chemického stavu vzorku v reálném čase.

Před samotným vstupem do analyzátoru jsou elektrony zpomaleny pomocí brzdného pole, díky čemuž může hemisférický analyzátor pracovat ve dvou různých módech – v módu konstantní průchozí energie (zkráceně CAE), nebo konstantního brzdného pole (zkráceně CRR). V prvním případě je průchozí energie analyzátoru držena na konstantní hodnotě a závislost počtu vzniklých fotoelektronů na kinetické energii se určí pomocí proměnného brzdného pole. Tento mód je podstatně častější. Ve druhém případě, který se využívá hlavně pro Augerovu fotoelektronovou spektroskopii, se mění napětí i na samotném hemisférickém analyzátoru.

### Fotoelektronový detektor

Delay-line detektor (DLD), schematicky znázorněný na obrázku 1.5, představuje novou generaci fotoelektronových detektorů. Počáteční pulz, který spustí měření času, je vyvolaný dopadem elektronu na první multikanálový násobič. Vyvolaný elektronový oblak následně iniciuje impuls na přenosové anodě, který se šíří směrem ke dvěma koncům vedení. Čas příchodu impulsu je v obou případech přesně zaznamenán, díky čemuž je z rozdílu možné určit místo dopadu. DLD detektor je tedy možné využít i při 2D zobrazovacím režimu nebo při rastrovací spektroskopii.

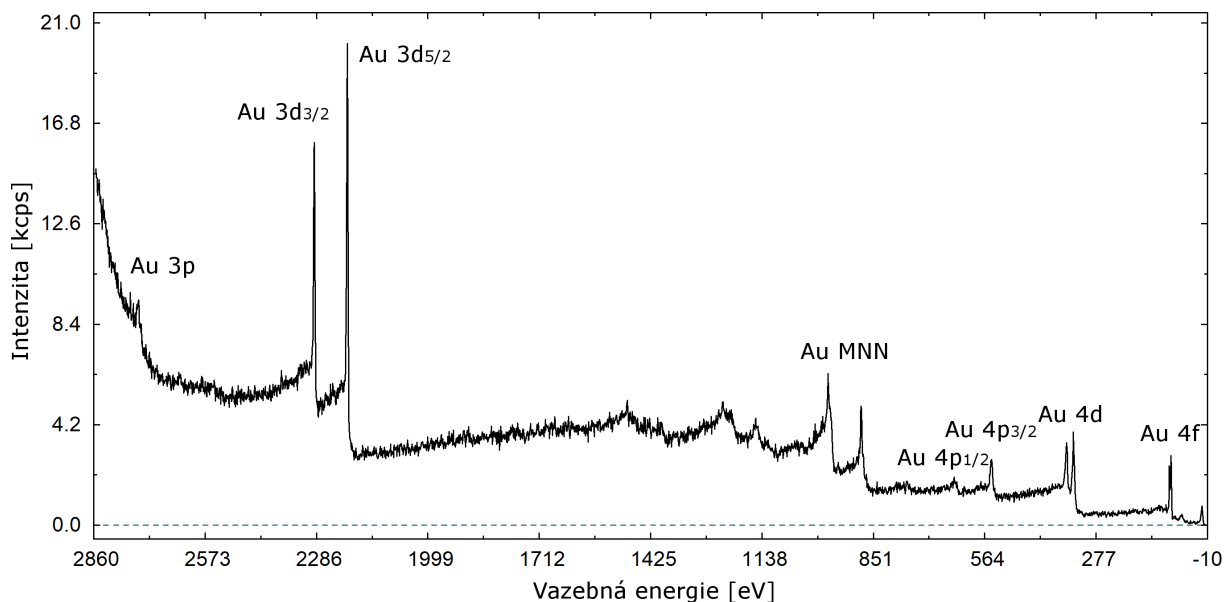


Obrázek 1.5: Schéma delay-line detektoru (DLD). Obrázek přejat z [3].

### 1.2.2. Fotoelektronové spektrum

Procházející elektrony se zachytávají pomocí detektoru, díky čemuž následně vzniká závislost četnosti emitovaných elektronů na jejich kinetické energii – fotoelektronové spektrum. Na obrázku 6.2 je ukázáno fotoelektronové spektrum zlatého standardního vzorku získané pomocí monochromatického rentgenového záření stříbrné anody. Ve spektru jsou vidět jednotlivé peaky, které reflektují různé energetické hladiny zkoumaného vzorku. Všechny fotoelektronové čáry, mimo hladiny s, jsou dublety. Dublety vznikají v důsledku mírně různých energií elektronů, které se sice nacházejí ve stejné podslupce, ale mají opačný spin. Kromě fotoelektronových čar je možné ve spektru vidět i sérii Augerových čar Au MNN.

Pokud emitovaný elektron v době mezi fotoemisí a detekcí spektrometrem ztratí část své energie, tak se mu ve výsledném spektru přiřkne vyšší vazebná energie a takový elektron nepřispěje k intenzitě samotné čáry, ale přispěje k intenzitě pozadí. Nárůst pozadí na straně vyšší vazebné energie u každého peaku je tedy způsobený právě nepružně rozptýlenými fotoelektrony.



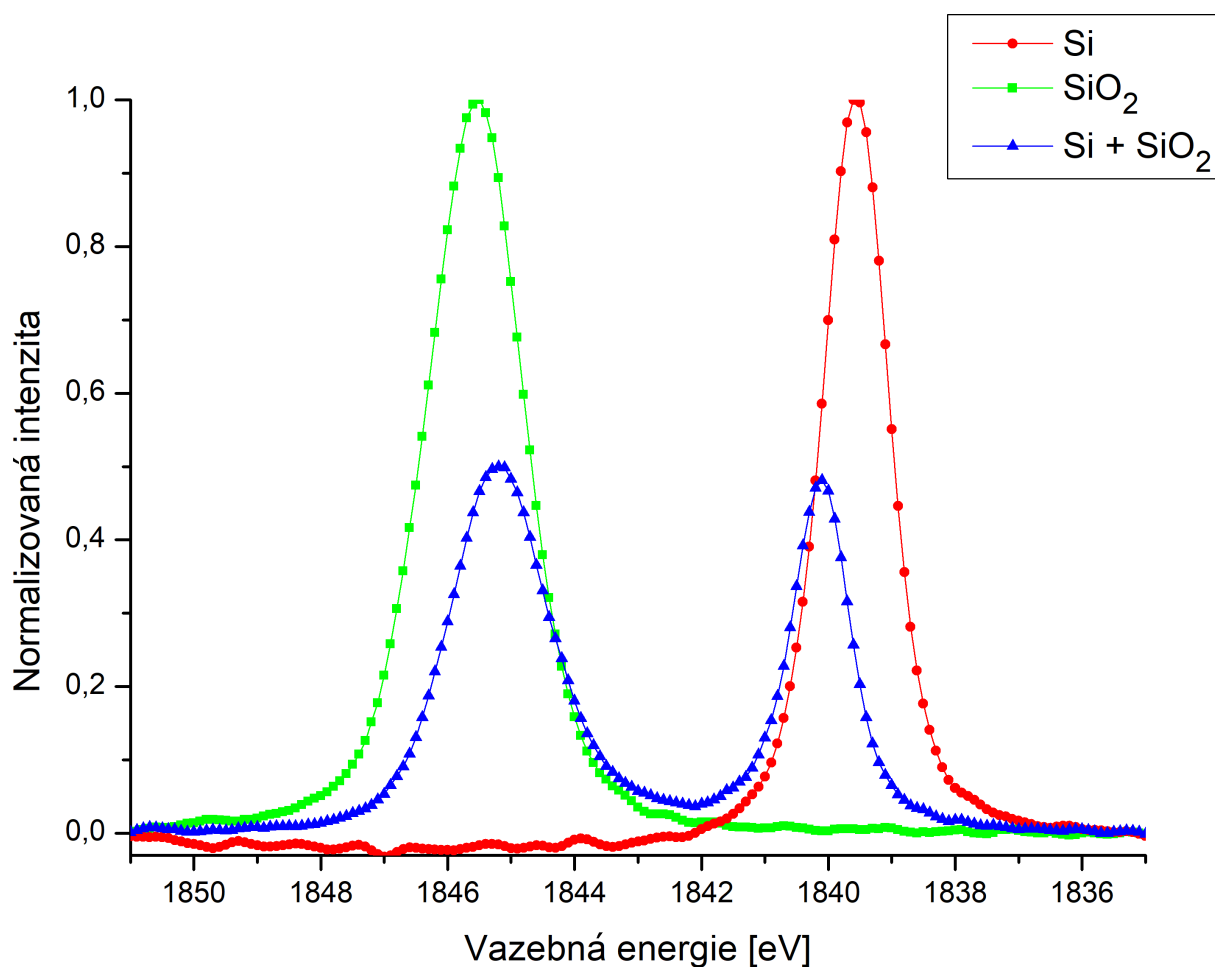
Obrázek 1.6: Fotoelektronové spektrum zlata získané použitím záření Ag  $L\alpha$ . Kromě fotoelektronových čar můžeme ve spektru vidět i sérii Augerových čar Au MNN.

## 1.2. RENTGENOVÁ FOTOELEKTRONOVÁ SPEKTROSKOPIE

### Chemický posuv

Velkou výhodou rentgenové spektroskopie je možnost odlišit elektrony s různou vazebnou energií. Například i vnitřní elektrony, které nejsou ekvivalentní – jsou tedy v jiném oxidačním stavu, jsou vázány na atomy různých prvků nebo mají například odlišnou polohu v krystalické mřížce. Tento rozdíl ve vazebné energii se nazývá chemický posuv, a díky němu jsme schopni získat velmi dobrou představu o stavu zkoumaného vzorku. Velikost chemického posuvu je obvykle v rozmezí jednotek elektronvoltů.

Na obrázku 1.7 je zobrazen detail elektronového spektra tří různých vzorků, které ilustrují chemický posuv peaku Si 1s. Elektrony atomů křemíku vázaného ve vrstvě SiO<sub>2</sub> (vazba Si–O) jsou vázány o 5,9 eV slaběji, než elektrony atomů čistého křemíkového substrátu (vazba Si–Si).



Obrázek 1.7: Detailní spektrum peaku křemíku Si 1s. Vidíme různou polohu tohoto píku podle toho, jak je křemík v daném vzorku vázán. Kromě čistého křemíku (vazba Si–Si) a čistého SiO<sub>2</sub> (vazba Si–O) je zobrazeno také spektrum příslušející tenké vrstvě SiO<sub>2</sub>/Si, ve kterém vidíme oba píky.

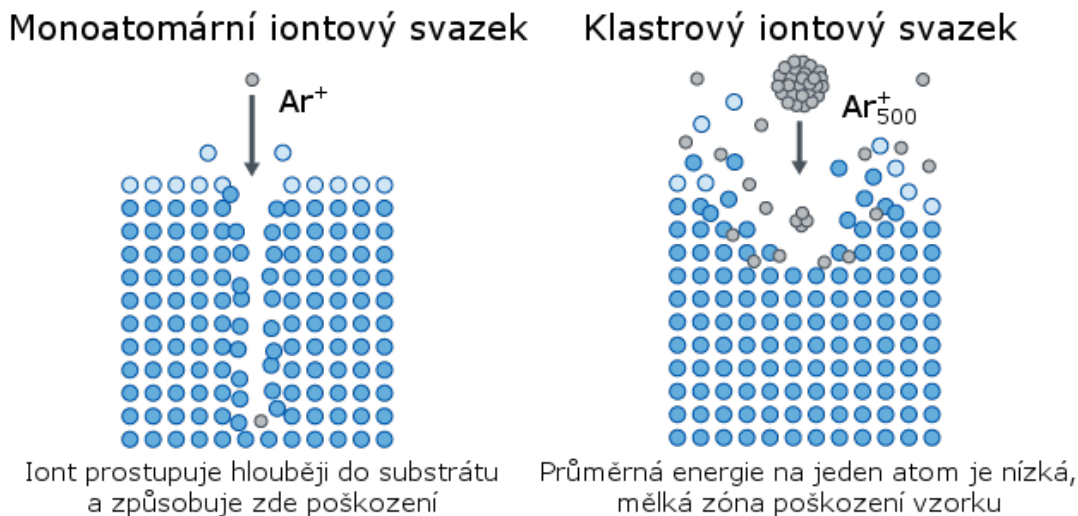


### 1.3. Iontové oprašování

Technika oprašování<sup>3</sup>, která je známa už desítky let, zahrnuje odstraňování atomů z povrchu materiálu pomocí jeho bombardování částicemi, a to převážně ionty. Toho může být využito k čištění nebo i leptání povrchu. Na rozdíl od iontového leptání se při čištění používají částice s nižší energií, které mají vliv pouze na povrch vzorku a neovlivní tedy tolik jeho složení nebo strukturu. Základní myšlenkou je totiž odstranění dostatečného počtu svrchních vrstev, abychom získali čistý a ideálně i nepoškozený povrch materiálu.

Čištění iontovým svazkem je tedy proces, během kterého je svazek iontů nasměrován proti vzorku s úmyslem odstranit povrchové nečistoty. Celý děj probíhá in-situ za vysokého vakua, díky čemuž se stal nedílnou součástí depozice tenkých vrstev. Iontové oprašování může být potenciálně problematické hlavně při začlenění částic plynu do vzorku, poškození vzorku v průběhu jeho bombardování nebo například při zdrsňení jeho povrchu. Kvůli tomu je často nutné vzorek následně zahřát na zvýšenou teplotu. Jako ionty se používají vzácné plyny, například argon, které zamezí chemické reakci s povrchem čištěného vzorku. [46]

Nový alternativní přístup k využití monoatomárních iontů, který byl postupně objeven kolem přelomu tisíciletí, je využití polyatomárních iontů. Tento přístup ještě dále snižuje riziko tvorby sloučenin na povrchu a jeho poškození. Často se využívají argonové klastry  $\text{Ar}_n^+$  sestávající se až z 5000 atomů a urychlených až na desítky kiloelektrovoltů. Díky tomu, že tyto klastry se po dopadu na povrch vzorku rozpadají, vniká velký počet projektilů s nízkou průměrnou energií na částici. Tímto způsobem docílíme velmi mělké zóny poškození vzorku, jak je znázorněno na obrázku 1.8. Správná velikost klastru a urychlovací energie jsou pro výsledný vzhled povrchu vzorku zásadní parametry. [30] Díky výše zmíněnému se v dnešní době používá klastrového módu převážně při čištění povrchu vzorku, zatímco monoatomární ionty urychlené na jednotky až desítky tisíc elektronvoltů jsou využity spíše na hloubkové profilování.



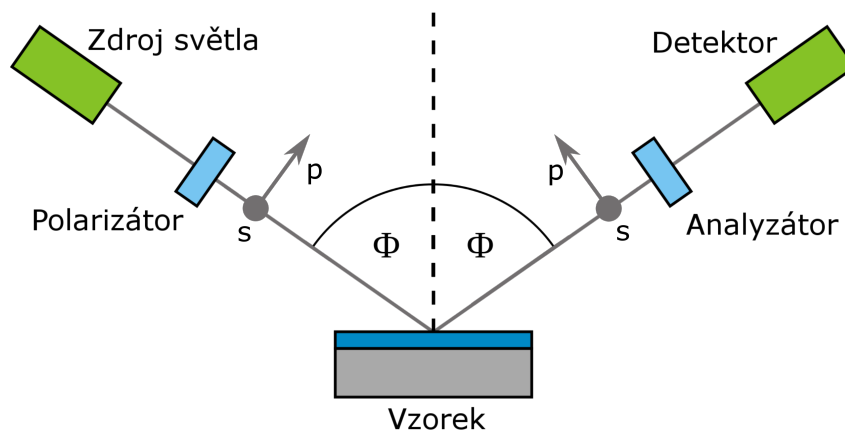
Obrázek 1.8: Srovnání rozdílu mezi monoatomárním a klastrovým módem iontového oprašování. Obrázek přejat z [51].

<sup>3</sup>Kapitola byla vytvořena pomocí [12, 47].

## 1.4. Elipsometrie

Elipsometrie<sup>4</sup> je optická technika sloužící k určení dielektrických vlastností tenkých vrstev jako je index lomu nebo dielektrická funkce. Elipsometrie měří změnu polarizace světla po odrazu, případně po průchodu světla daným prostředím. Toto měření není užitečné samo o sobě, ale může být extrémně nápomocné při porovnání změřených dat s vhodným teoretickým modelem. Výsledky změřené pomocí elipsometrie jsou tedy vždy závislé na modelových datech. Fyzikální principy odrazu, případně průchodu světla, jsou naštěstí dostatečně dobře známy, díky čemuž jsme za pomoci elektromagnetické teorie založené na Maxwellových rovnicích schopni dosáhnout velmi detailních a přesných modelů. Elipsometrie tedy může být využita k charakterizaci složení, drsnosti, tloušťky, krystalické povahy, elektrické vodivosti, případně dalších materiálových vlastností tenkých vrstev.

Jelikož je elipsometrie založena na určení poměru dvou měřených hodnot, jedná se o velice spolehlivou a reprodukovatelnou metodu. Změřeny mohou být jak vrstvy silné několik mikrometrů, tak dokonce i monovrstvy o tloušťce pár nanometrů [49]. Komplikace ovšem mohou nastat u složitých nejednotných struktur, a to hlavně při určování teoretických modelových dat.



Obrázek 1.9: Schematické znázornění principu elipsometrie. Polarizované světlo dopadá na substrát a odraží se, přičemž je následně změřena změna polarizace. Úhel dopadu  $\Phi$  může být proměnlivý. Obrázek přejet z [55].

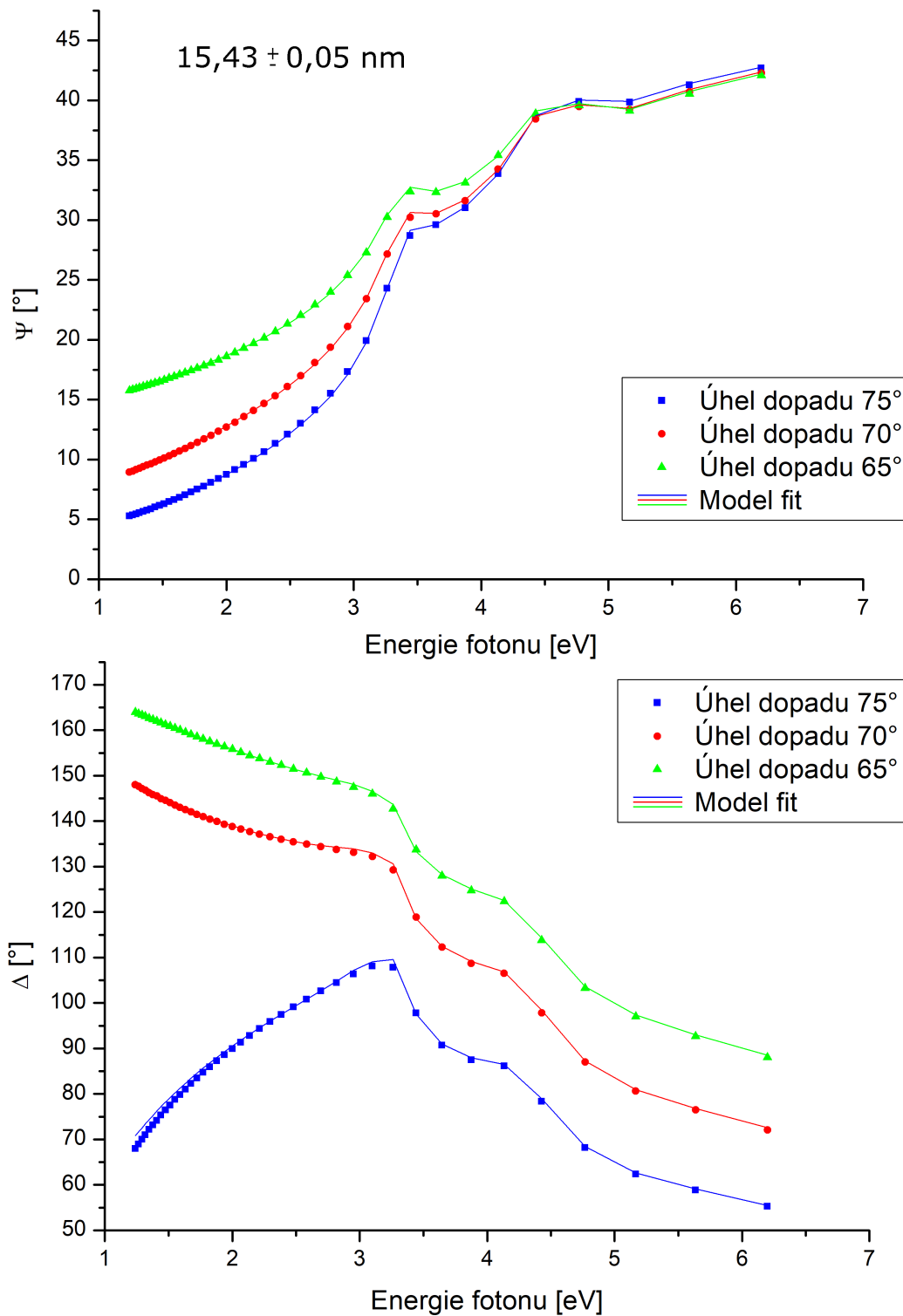
Jak je znázorněno na obrázku 1.9, dopadající a odražený paprsek, svírající mezi sebou úhel  $2\Phi$ , určují rovinu zvanou rovina dopadu. Díky ní můžeme definovat p-polarizaci, která je orientována paralelně k rovině dopadu a s-polarizaci, která je orientována kolmo k rovině dopadu. Hodnoty amplitud s a p komponent změřených po odrazu a normovaných ke své počáteční hodnotě se značí  $r_s$  a  $r_p$  a jsou využity k určení poměru odrazivosti systému  $\rho$  jako [23]:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi \cdot e^{i\Delta}, \quad (1.4)$$

kde  $\Psi$  je amplitudový poměr po odrazu a  $\Delta$  je fázový posun.

Po změření závislosti amplitudového poměru  $\Psi$  a fázového posunu  $\Delta$  na energii použitého světla, tj. na použité vlnové délce, ideálně pro několik různých dopadových úhlů, jsme schopni porovnáním s modelovými daty určenými z Fresnelových rovnic získat potřebné informace o tenké vrstvě. Toto je znázorněno na obrázku 1.10.

<sup>4</sup>Kapitola byla vytvořena pomocí [28, 50].



Obrázek 1.10: Ukázka srovnání naměřených hodnot amplitudového poměru a fázového posunu s modelovými daty u vzorku SiSub 12 z křemíkového substrátu s vrstvou SiO<sub>2</sub> silnou ( $15,43 \pm 0,05$ ) nm.



## 2. Kalibrace spektrometru v režimu Ag anody

Znalost korigovaného spektra<sup>1</sup> sekundárních elektronů, fotoelektronů nebo Augerových elektronů očištěného o vliv experimentální sestavy je velmi důležitá pro teorii, ale hlavně pro samotné praktické měření. Výsledná intenzita homogenního vzorku fotoelektronové čáry totiž může být vyjádřena jako:

$$I = \sigma T L n \lambda, \quad (2.1)$$

kde  $\sigma$  je účinný průřez fotoemise,  $T$  je transmisní koeficient,  $L$  vyjadřuje úhlovou asymetrii fotoemise,  $n$  značí počet atomů v jednotce objemu a  $\lambda$  je neelastická střední volná dráha.

Transmisní koeficient je definovaný jako poměr počtu elektronů, které detekujeme po průchodu experimentální sestavou k celkovému počtu emitovaných elektronů pro danou kinetickou energii. Pro kvantitativní analýzu je důležité znát transmisní funkci, což je závislost transmisního koeficientu na kinetické energii elektronů. Existuje několik různých přístupů, pomocí kterých se dá určit podoba transmisní funkce.

### Vzájemné porovnání různých peaků standardních vzorků

Přestože se transmisní funkce  $T$  obvykle uvádí jako závisující pouze na kinetické energii elektronů, ve skutečnosti závisí na čtyřech základních parametrech [19]:

1. Kinetická energie  $E$  fotoelektronů
2. Průchozí energie analyzátoru  $\Delta E$
3. Mód čoček  $L$
4. Zdroj rentgenového záření  $Q$   
 $\rightarrow T(E, \Delta E, L, Q)$ .

Díky tomu musíme při zjišťování podoby transmisní funkce vzít v úvahu všechny výše zmíněné parametry. Podoba transmisní funkce se předpokládá ve tvaru [18]:

$$T(E) = a_0 + a_1 \varepsilon + a_2 \varepsilon^2 + a_3 \varepsilon^3 + a_4 \varepsilon^4 + b_1 E^{b_2}, \quad (2.2)$$

kde  $E$  je kinetická energie a  $\varepsilon(E) = (E - 1000 \text{ eV})/1000 \text{ eV}$ . Jelikož  $\varepsilon(1000 \text{ eV}) = 0$ , parametry  $a_1$ – $a_4$  neovlivňují v bodě  $E = 1000 \text{ eV}$  hodnotu transmisní funkce.

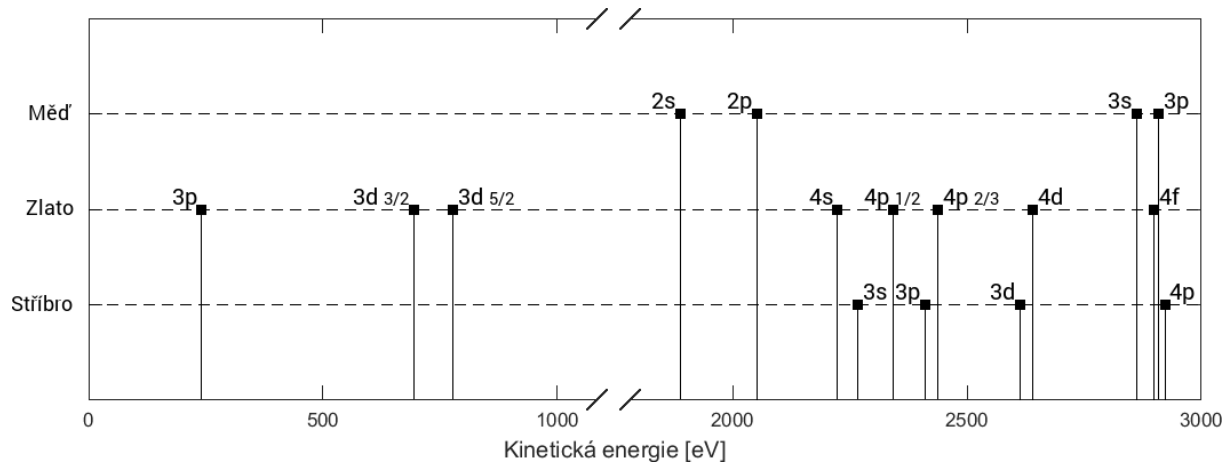
K nalezení transmisní funkce je potřeba využít standardních vzorků, jejichž emisní spektrum není ovlivněno příměsí žádných jiných prvků. Obvykle se používají vzorky z čisté mědi, zlata a stříbra. Při použití rentgenového záření stříbrné anody o energii 2984,3 eV jsme schopni změřit u:

- měděného vzorku peaky Cu 2s, Cu 2p, Cu 3s, Cu 3p
- zlatého vzorku peaky Au 3p, Au 3d<sub>3/2</sub>, Au 3d<sub>5/2</sub>, Au 4s, Au 4p<sub>1/2</sub>, Au 4p<sub>3/2</sub>, Au 4d, Au 4f
- stříbrného vzorku peaky Ag 3s, Ag 3p, Ag 3d, Ag 4p.

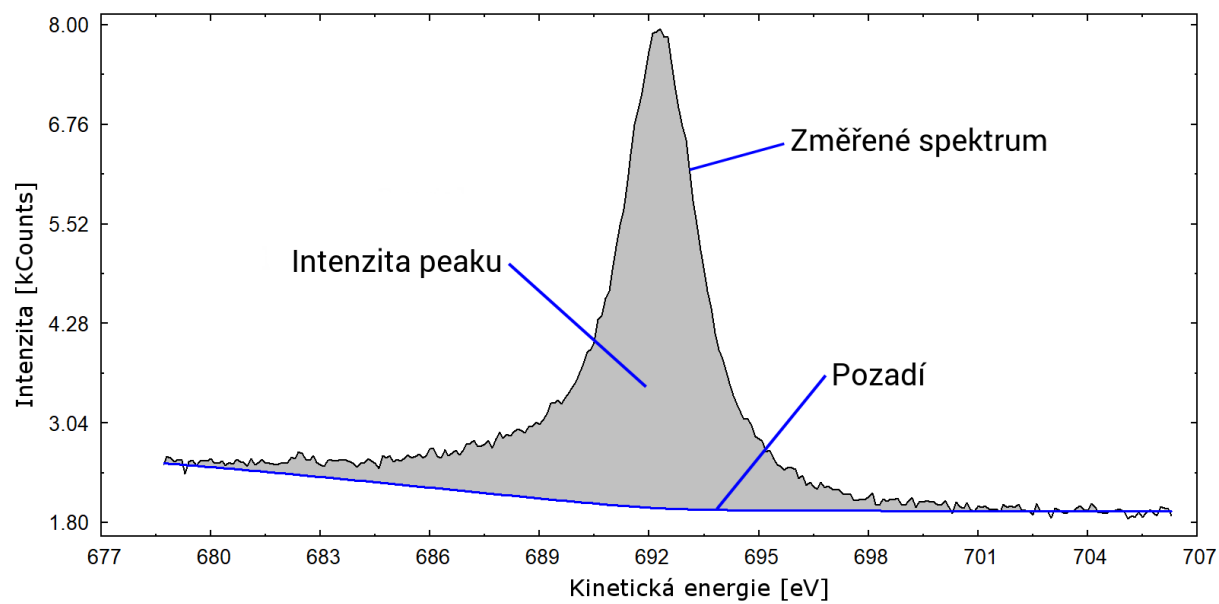
Energetické pozice všech šestnácti peaků jsou znázorněny na obrázku 2.1.

Intenzitu  $I$  jednotlivých peaků získáme jednoduše určením oblasti pod křivkou po odečtení vlivu pozadí, jak je znázorněno na obrázku 2.2.

<sup>1</sup>Kapitola byla vytvořena pomocí [5, 13, 22, 26].



Obrázek 2.1: Energetické pozice jednotlivých peaků standardních vzorků mědi, zlata a stříbra při použití rentgenového záření stříbrné anody o energii 2984,3 eV.



Obrázek 2.2: Znázornění určení celkové intenzity peaku Au 3d<sub>3/2</sub> po odečtení vlivu pozadí.

## 2. KALIBRACE SPEKTROMETRU V REŽIMU AG ANODY

Za korigovanou intenzitu  $I^*$  považujeme intenzitu peaku danou vztahem:

$$I^* = \frac{I}{\sigma(h\nu)\lambda(E)T(E)}. \quad (2.3)$$

Souhrnně označujeme součin  $\sigma(h\nu)\lambda(E)$  jako senzitivní faktor  $s$ .

Pokud porovnáváme fotoelektronové čáry  $1, 2, \dots, n$  jednoho čistého prvku  $A$ , všechny korigované intenzity si musí být rovny:

$$I_{A1}^* = I_{A2}^* = \dots = I_{An}^*. \quad (2.4)$$

Díky výše zmíněným rovnicím 2.3 a 2.4 můžeme psát poměr transmisních koeficientů  $T(E_1)/T(E_2)$  jako:

$$\frac{I_{A1}^*}{I_{A2}^*} = \frac{I_{A1}}{\sigma_{A1}\lambda_{A1}(E_{A1})T(E_{A1})} / \frac{I_{A2}}{\sigma_{A2}\lambda_{A2}(E_{A2})T(E_{A2})} = 1 \quad (2.5)$$

$$\frac{I_{A1}}{\sigma_{A1}\lambda_{A1}(E_{A1})} / \frac{I_{A2}}{\sigma_{A2}\lambda_{A2}(E_{A2})} = \frac{T(E_{A1})}{T(E_{A2})}. \quad (2.6)$$

Pokud zavedeme veličinu normovaný referenční poměr  $r_{Ai}$  fotoelektronové čáry  $i$  prvku  $A$  jako:

$$r_{Ai} = \frac{I_{Ai}/\sigma_{Ai}\lambda_{Ai}(E_{Ai})}{\sum_{j=1}^n I_{Aj}/\sigma_{Aj}\lambda_{Aj}(E_{Aj})}, \quad (2.7)$$

můžeme psát:

$$\frac{T(E_{A1})}{T(E_{A2})} = \frac{r_{A1}}{r_{A2}} \quad (2.8)$$

$$\frac{r_{A1}T(E_{A2})}{r_{A2}T(E_{A1})} = 1. \quad (2.9)$$

Po spočtení referenčních poměrů  $r_{Ai}$  pro všechny peaky všech standardních vzorků může být transmisní funkce  $T$  aproximovaná minimalizací sumy čtverců směrodatné odchylky (SSD) změnou sedmi parametrů  $a_0$ – $a_4$ ,  $b_1$  a  $b_2$  modelové transmisní funkce definované v rovnici 2.2. Konkrétní hodnoty veličin  $\sigma_{Ai}$  a  $\lambda_{Ai}(E_{Ai})$  lze získat z databáze.

Jednotlivé členy funkce SSD mají podobu:

$$\left[ \frac{T(Ai) \cdot r_{Aj}}{T(Aj) \cdot r_{Ai}} - 1 \right]^2; \quad i < j, \quad (2.10)$$

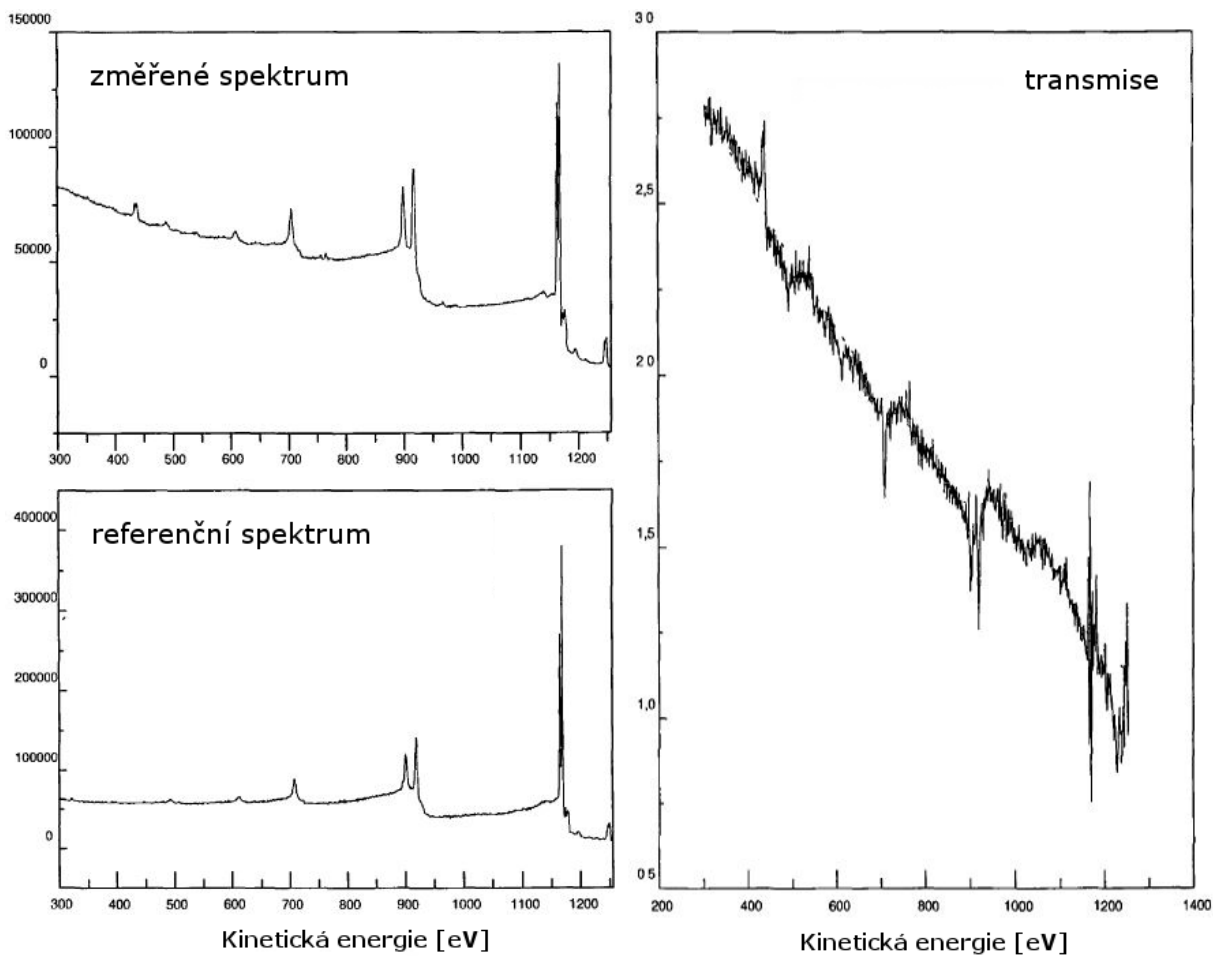
díky čemuž mají v ideálním případě podle rovnice 2.9 nulovou hodnotu. Pro určení tvaru transmisní funkce je potřeba vzájemně porovnat všechny peaky  $1, \dots, n$  daného standardního prvku  $A$ . Celková výsledná podoba sumy čtverců směrodatné odchylky pro všechny peaky všech standardních vzorků je zobrazena v dodatku A.

## Porovnání tvaru změřeného spektra se standardním průběhem

Další metoda určení průběhu transmisní funkce stojí na porovnání změřeného spektra s jeho standardním fotoelektronovým spektrem. Ke kalibraci se při měření opět využívá standardních vzorků jako je zlato, stříbro a měď. Transmisi v jednotlivých bodech u vzorku  $A$  poté můžeme jednoduše určit jako:

$$T_A(E) = \frac{M_A(E)}{R_A(E)}, \quad (2.11)$$

kde  $M(E)$  značí změřené fotoelektronové spektrum,  $T(E)$  transmisí pro danou energii a  $R(E)$  referenční fotoelektronové spektrum. Příklad určení transmisie touto metodou je na obrázku 2.3.



Obrázek 2.3: Určení transmisie zlatého standardního vzorku pro rentgenové záření  $Mg\ K\alpha$ . Obrázek přejet z [13].

Spočtené hodnoty transmisie pro jednotlivé energie je vhodné proložit předpokládanou podobou transmisní funkce, viz rovnice 2.2. V ideálním případě by transmisní funkce měla vyjít stejně pro všechny standardní vzorky. V opačném případě je možné určit výslednou podobu transmisní funkce jako:

$$T(E) = \frac{T(E)_{Au} + T(E)_{Ag} + T(E)_{Cu}}{3}. \quad (2.12)$$



### 3. Určení tloušťky tenké vrstvy pomocí metody XPS

K určení tloušťky tenké vrstvy se dá velmi dobře využít metody XPS.<sup>1</sup> Při měření fotoelektronového spektra vzorku s tenkou vrstvou totiž závisí intenzita jak vrstvy, tak substrátu právě na dané tloušťce tenké vrstvy. Díky tomu určením poměru intenzit jednotlivých peaků lze jednoduše získat tloušťku homogenních tenkých vrstev, obvykle dokonce stačí měření při jednom emisním úhlu. U této metody jsme ovšem limitováni tloušťkou vrstvy okolo 10 nm. Přesná hodnota závisí na použitém rentgenovém záření a na složení konkrétního vzorku.

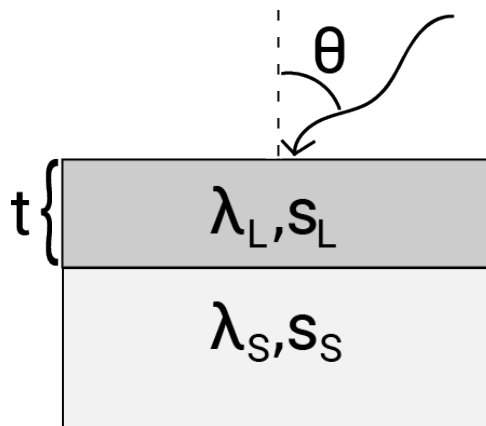
Pokud je homogenní substrát pokrytý homogenní vrstvou o tloušťce  $t$ , můžeme intenzitu  $I_L$  získanou od atomů nacházejících se v povrchové vrstvě získat jako [11]:

$$\frac{I_L}{s_L} = 1 - \exp\left(\frac{-t}{\lambda_L \cos \theta}\right) \quad (3.1)$$

a intenzitu  $I_S$  získanou od atomů nacházejících se v substrátu jako:

$$\frac{I_S}{s_S} = \exp\left(\frac{-t}{\lambda_S \cos \theta}\right), \quad (3.2)$$

kde  $\lambda_L$  a  $\lambda_S$  jsou příslušné útlumové délky,  $s_L$  a  $s_S$  příslušné senzitivní faktory a  $\theta$  emisní úhel bráný k normále povrchu, viz obrázek 3.1.



Obrázek 3.1: Schematické znázornění vzorku s tenkou vrstvou.

<sup>1</sup>Kapitola byla vytvořena pomocí [7, 42, 43, 44].

## Určení tloušťky tenké oxidové vrstvy

V nejjednodušším možném případě se na substrátu nachází vrstva tvořená stejným prvkem jako substrát, pouze v jiném chemickém stavu. Typickým příkladem může být oxidová vrstva, zejména oxid hliníku a křemíku. V takovém případě ve fotoelektronovém spektru nalezneme dva sousední peaky – jeden příslušící substrátu a druhý oxidové vrstvě. Díky dostatečně malému chemickému posuvu, který se pohybuje v řádu jednotek eV, mají všechny fotoelektrony téměř stejnou kinetickou energii, a tedy také téměř stejnou útlumovou délku ( $\lambda_L = \lambda_S = \lambda_{LS}$ ). Rovnice 3.1 a 3.2 poté můžeme přepsat do tvaru:

$$t = \lambda \cos \theta \ln \left( \frac{I_S/s_L}{I_L/s_S} + 1 \right). \quad (3.3)$$

Hlavní výhody tohoto výpočtu tloušťky tenké vrstvy jsou následující:

1. Při výpočtu není nutné brát v potaz tenkou rovnoměrnou vrstvu kontaminace, protože stejnou měrou zeslabuje signál jak ze substrátu, tak ze samotné vrstvy.
2. Neznámé instrumentální faktory jsou shodné pro substrát i pro vrstvu, díky čemuž se vykrátí.
3. Výpočet tenké vrstvy je velmi jednoduchý – zahrnuje pouze jeden prostý logaritmus.
4. Metoda funguje spolehlivě při malých i silnějších tloušťkách vrstev, je tedy použitelná v širokém rozsahu.

Touto metodou získáme u velmi tenkých vrstev v porovnání s jinými možnostmi, jako je elipsometrie nebo využití pružného rozptylu nabitých částic (zkráceně RBS z anglického Rutherford Backscattering Spectrometry), podstatně přesnější výsledky. Hlavní nevýhodou rentgenové spektroskopie je v porovnání s elipsometrií, jako její nejběžnější alternativou, výrazně větší časová náročnost, nutnost prostředí s velmi vysokým vakuem a díky poměrně malé informační hloubce také omezení měření pouze na nejtenčí vrstvy.

## 4. Experimentální zařízení

Celý experiment probíhal v prostorách CEITEC NANO. V následujících podkapitolách jsou popsány jednotlivé používané přístroje.

### 4.1. Tvorba vzorků

Během experimentu byly použity vzorky ze křemíkového substrátu s různě silnou vrstvou oxidu křemičitého, která byla deponována pomocí metody ALD. Toho bylo docíleno díky přístroji Atomic layer deposition system Ultratech/CambridgeNanoTech Fiji 200, pomocí kterého je možné deponovat standardní materiály jako  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiN}$  nebo  $\text{AlN}$ . Atomic layer deposition system využívá pulzní depozice, kdy je do komory nejprve vnesen kov obsahující prekurzor, a následně po adsorpci jedné monovrstvy a vypumpování komory druhý prekurzor oxidující danou vrstvu. Pro oxidaci se používá voda nebo kyslíková plazma. K dosažení depozice je nutné vzorek zahřát na určitou teplotu, u většiny procesů na 150 – 300 °C (maximální možná teplota je 500 °C).

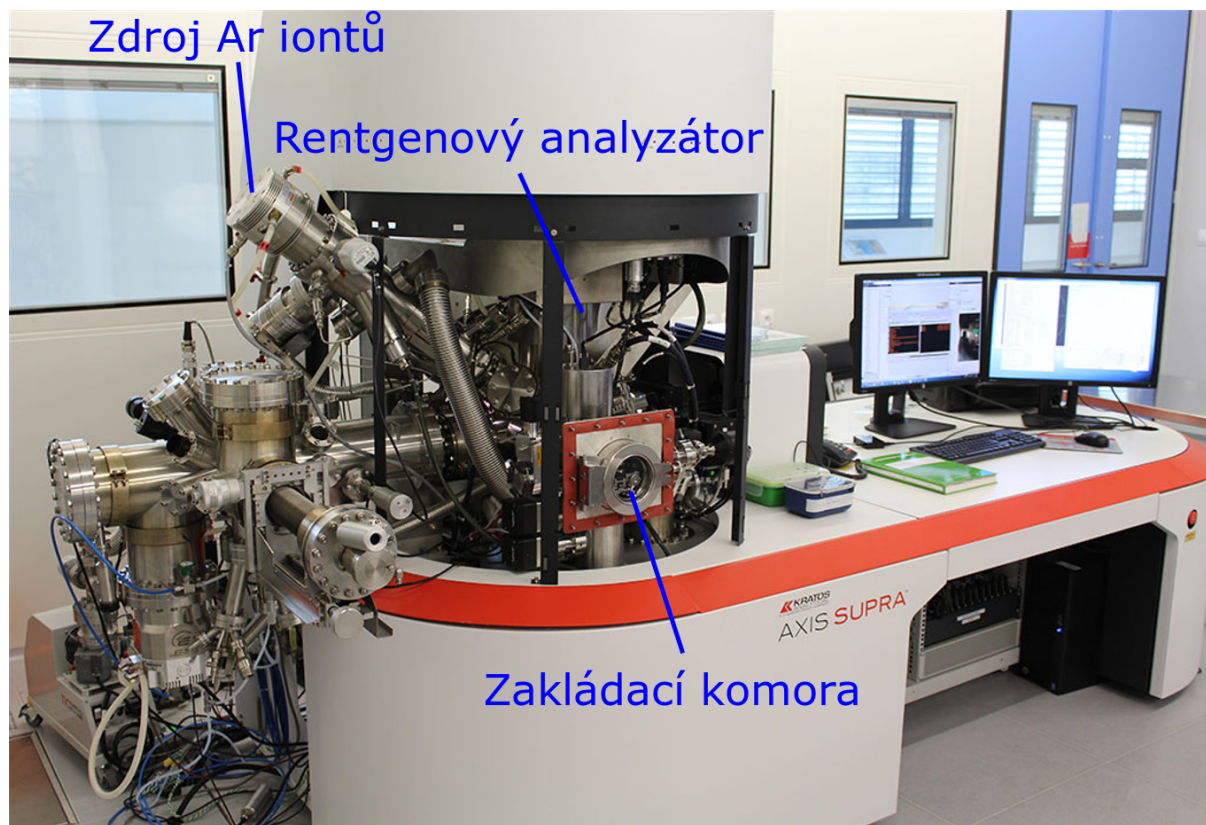
Použité vzorky Si(100) byly před depozicí leptány jednu minutu v BOE, aby se zajistila čistota jejich povrchu. V průběhu depozice byla teplota vzorků 200°C a oxidová vrstva byla tvořena kyslíkovou plasmou. Tímto způsobem bylo vyrobeno sedm vzorků s tenkou oxidovou vrstvou silnou 2,5 nm, 5 nm, 7,5 nm, 10 nm, 12,5 nm, 15 nm a 20 nm.



Obrázek 4.1: Atomic layer deposition system Ultratech/CambridgeNanoTech Fiji 200. Fotka přejata z [9].

## 4.2. Analýza vzorků

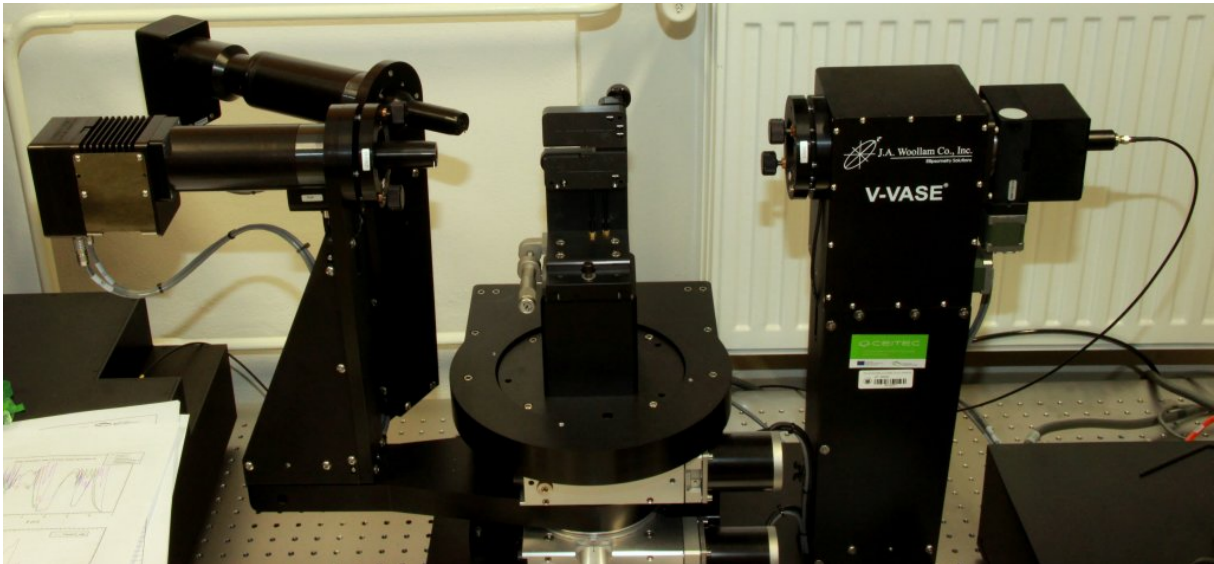
Vytvořené vzorky byly zkoumány v zařízení X-ray Photoelectron Spectroscopy Kratos Axis Supra, což je rentgenový fotoelektronový spektrometr snadno použitelný k materiálové charakterizaci vzorku jako je jeho prvkové složení a stav chemických vazeb. Zařízení zahrnuje elektrooptický systém tvořený magnetickou čočkou a elektrostatickými čočkami pro přenos elektronů, koaxiálním zdrojem elektronů pro neutralizaci náboje vzniklého na povrchu izolantů při jejich ozařování fotony, analyzátozem typu sférického zrcadla a hemisférickým analyzátozem. Rentgenová spektroskopie nabízí monochromatický zdroj záření o energii 1486,6 eV při použití hliníkové anody a 2984,3 eV při použití stříbrné anody. Kromě rentgenové spektroskopie je zde možné využít i metodu Ultrafialové fotoelektronové spektroskopie (UPS) a Spektroskopie rozptýlených iontů (ISS). Zařízení je navíc vybaveno zdrojem argonových iontů, díky kterému je možná jak tvorba argonových klastrů k čištění povrchu, tak monoatomárních iontů k hloubkovému profilování. V samotné komoře pro analýzu vzorků je možné vzorek ochladit, případně ohřát, a to v rozsahu -100 – 800 °C. V základací komoře se nachází sloty pro 3 držáky vzorků.



Obrázek 4.2: X-ray Photoelectron Spectroscopy Kratos Axis Supra. Fotka přejata z [9].

### 4.3. Ověření tloušťky vrstev

Pro optické ověření tloušťky nadeponovaných vrstev bylo využito přístroje NIR-UV spectroscopic ellipsometer J. A. Woollam V-VASE, což je jeden z nejpřesnějších a nejvíce všestranných elipsometrů pro zkoumání různých typů materiálů jako jsou polovodiče, izolanty, polymery, kovy a další. Přístroj kombinuje vysokou přesnost s širokým spektrálním rozsahem, který sahá od vlnové délky 193 nm až po vlnovou délku 2000 nm. Navíc je schopen měřit při použití úhlu dopadu v rozsahu  $35 - 90^\circ$ .



Obrázek 4.3: NIR-UV spectroscopic ellipsometer J. A. Woollam V-VASE. Fotka přejata z [9].



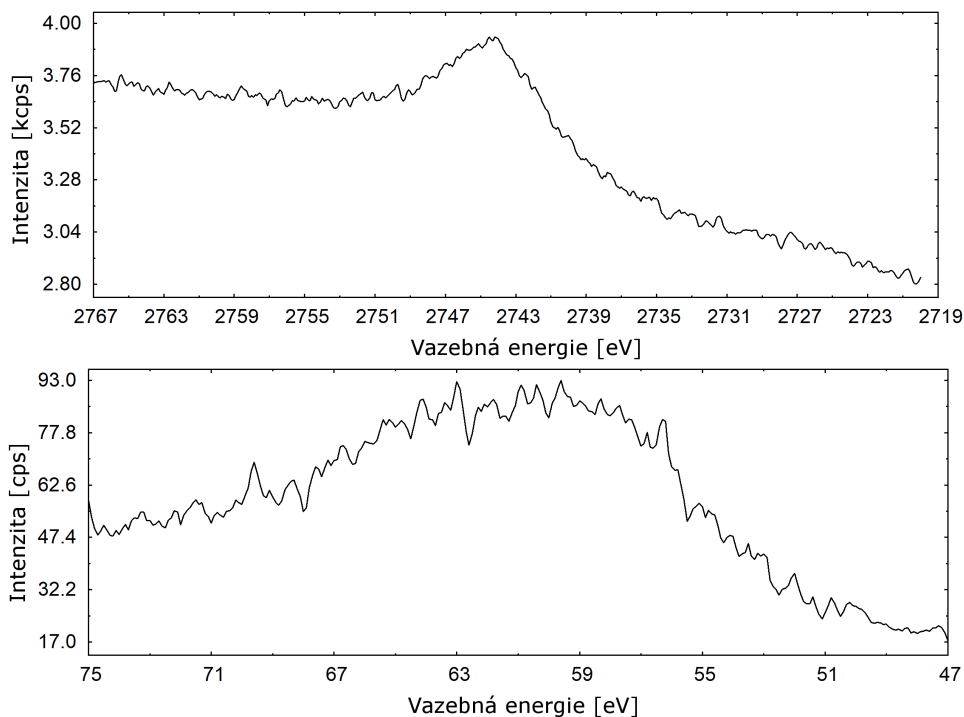
## 5. Kalibrace spektrometru Kratos Axis Supra v režimu Ag anody

Ke kalibraci spektrometru Kratos Axis Supra v režimu stříbrné anody jsme využili stejného postupu, jaký je popsán v kapitole 2. Vzhledem k tomu, že jako zdroj rentgenového záření byla použita stříbrná anoda, mělo záření energii rovnou 2984,3 eV. Instrumentální sestava byla vybavena soustavou magnetických i elektrostatických čoček – tzv. hybridním systémem. Přístroj Kratos Axis Supra je zobrazen na obrázku 4.2. Použitý analyzátor pracuje v režimu konstantní průchozí energie. Měření tedy bylo prováděno pro tři různé hodnoty průchozí energie analyzátoru, a to 40 eV, 80 eV a 160 eV.

### 5.1. Využití standardní vzorky

K nalezení transmisní funkce jsme využili měděného, zlatého a stříbrného standardního vzorku. Všechny standardy jsme před samotným měřením čistili pomocí monoatomárních iontů  $\text{Ar}^+$  o energii 5 keV, dokud jsme se nezbavili uhlíkové kontaminace na povrchu. U standardních vzorků totiž nehrozí riziko poškození povrchové vrstvy. Po proměření jsme získali intenzitu od šestnácti různých peaků, které jsme mohli dále vzájemně porovnávat. Vzhledem k složitému odečtení pozadí u čar Ag 4p a Au 3p jsme se nakonec rozhodli tyto dva peaky, zobrazené na obrázku 5.1, dále nezahrnout do výpočtu.

Podoby ostatních standardních peaků jsou zobrazeny v dodatku B. K určení intenzity pozadí jsme využili superpozice polynomického a Shirleyho pozadí.



Obrázek 5.1: Problematické peaky Au 3p (nahore) a Ag 4p (dole), u kterých je obtížné přesně určit pozadí. Nepřesný odhad by ovlivnil výslednou podobu transmisní funkce, a proto jsme se je rozhodli do výpočtu nezahrnout. Data změřená pro průchozí energii analyzátoru 80 eV.

## 5.2. Podoba transmisní funkce

Nejdříve bylo potřeba ze získaných intenzit dopočítat příslušné normované referenční poměry, jak je popsáno v rovnici 2.7. Pro určení účinného průřezu fotoemise  $\sigma$  a neelastické střední dráhy  $\lambda$  jsme využili program Simulation of Electron Spectra for Surface Analysis (SESSA) verze 1.2, který obsahuje databáze účinných průřezů a neelastických středních volných drah [24, 56]. Samotný program a možnosti, které nabízí, jsou popsány v dodatku C. Výsledky jsou zobrazeny v tabulce 5.1.

$\Delta E$ :	40 eV	80 eV	160 eV	—	40 eV	80 eV	160 eV
—	$I_{40}$ [cps·eV]	$I_{80}$ [cps·eV]	$I_{160}$ [cps·eV]	$\sigma\lambda$	$r_{40}$	$r_{80}$	$r_{160}$
Ag 3s	493	836	3346	3,4	0,276	0,245	0,296
Ag 3p	1472	2836	8848	7,6	0,373	0,376	0,353
Ag 3d	1558	3198	9861	8,5	0,351	0,378	0,351
Au 3d <sup>3/2</sup>	5951	12986	31609	16,4	0,210	0,242	0,190
Au 3d <sup>5/2</sup>	8976	17222	47775	26,6	0,195	0,197	0,176
Au 4s	508	755	3233	2,6	0,114	0,089	0,123
Au 4p <sup>1/2</sup>	645	1079	3756	3,0	0,124	0,110	0,123
Au 4p <sup>3/2</sup>	1312	2309	7936	6,2	0,122	0,114	0,126
Au 4d	3654	6952	22837	16,5	0,128	0,128	0,136
Au 4f	1258	2696	8736	6,8	0,107	0,121	0,126
Cu 2s	877	1345	5572	5,4	0,214	0,175	0,196
Cu 2p	1755	3037	12190	8,6	0,271	0,249	0,271
Cu 3s	210	458	1527	1,1	0,243	0,282	0,255
Cu 3p	387	788	2739	1,9	0,272	0,294	0,277

Tabulka 5.1: Zjištěné intenzity jednotlivých peaků pro všechny tři měřené průchozí energie analyzátoru, z nichž byly dopočítány příslušné normované referenční poměry.

Díky získaným hodnotám jsme byli schopni vzájemně porovnat změřené peaky a minimalizací sumy čtverců směrodatné odchylky určit podobu transmisní funkce. Script celého numerického výpočtu, který vedl k určení koeficientů  $a_0 - a_4$ ,  $b_1$  a  $b_2$  v předpokládaném tvaru transmisní funkce (viz rovnice 2.2), je zobrazen v dodatku D. Výpočet byl proveden v programu Matlab R2015 ve verzi 8.5.



## 5. KALIBRACE SPEKTROMETRU KRATOS AXIS SUPRA V REŽIMU AG ANODY

Získaná transmisní funkce pro průchozí energii analyzátoru  $\Delta E = 40$  eV má podobu:

$$T(E) = 1,0 - 1,3\varepsilon + 1,1\varepsilon^2 + 0,2\varepsilon^3 - 0,2\varepsilon^4 + 77,8E^{-1,8}, \quad (5.1)$$

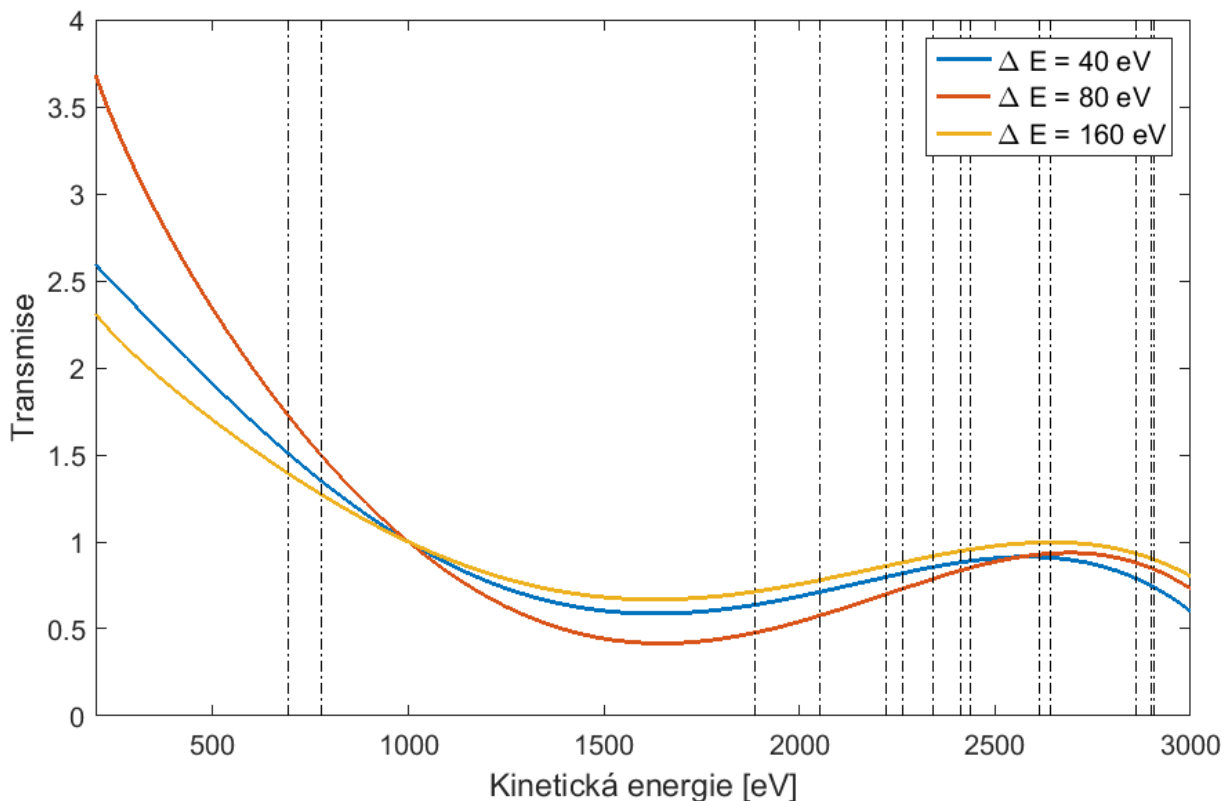
pro průchozí energii analyzátoru  $\Delta E = 80$  eV:

$$T(E) = 0,4 - 1,6\varepsilon + 1,3\varepsilon^2 + 0,2\varepsilon^3 - 0,2\varepsilon^4 + 22,0E^{-0,5} \quad (5.2)$$

a průchozí energii analyzátoru  $\Delta E = 160$  eV:

$$T(E) = 0,7 - 0,9\varepsilon + 0,7\varepsilon^2 + 0,3\varepsilon^3 - 0,2\varepsilon^4 + 10,0E^{-0,5}, \quad (5.3)$$

kde  $\varepsilon = \frac{E - 1000 \text{ eV}}{1000 \text{ eV}}$ . Výsledek je zobrazený na obrázku 5.2.

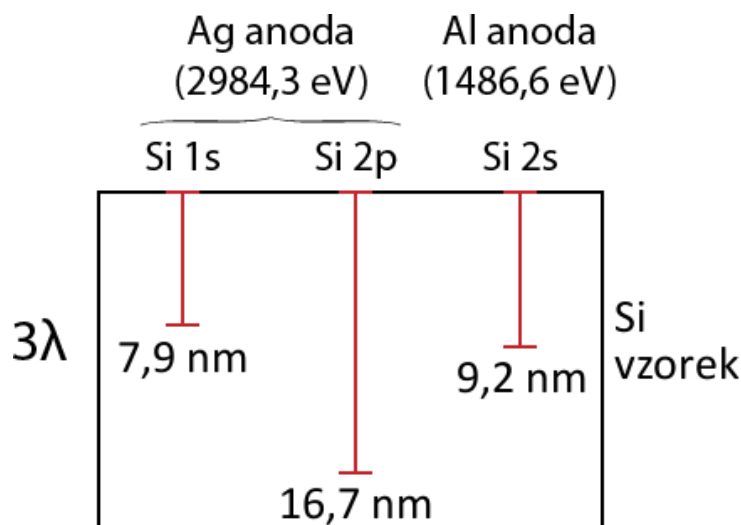


Obrázek 5.2: Vykreslený tvar předpokládané transmisní funkce pro všechny tři možné průchozí energie analyzátoru s naznačenou polohou jednotlivých standardních peaků.



## 6. Určení tloušťky tenkých vrstev $\text{SiO}_2/\text{Si}$ pomocí metody XPS

Způsob určení tloušťky vrstvy za pomoci jedné fotoelektronové čáry je popsán v kapitole 3. Pro určení tloušťky tenké vrstvy analýzou více spektrálních čar jednoho prvku je ovšem zapotřebí záření s co možná nejvyšší energií, abychom získali dostatečný rozsah daného spektra s velkým rozdílem energií žádaných spektrálních čar, které tak mají výrazně odlišnou informační hloubku .



Obrázek 6.1: Srovnání velikosti informační hloubky znázorněné trojnásobnou hodnotou neelastické střední délky  $\lambda$  u stříbrné a hliníkové anody.

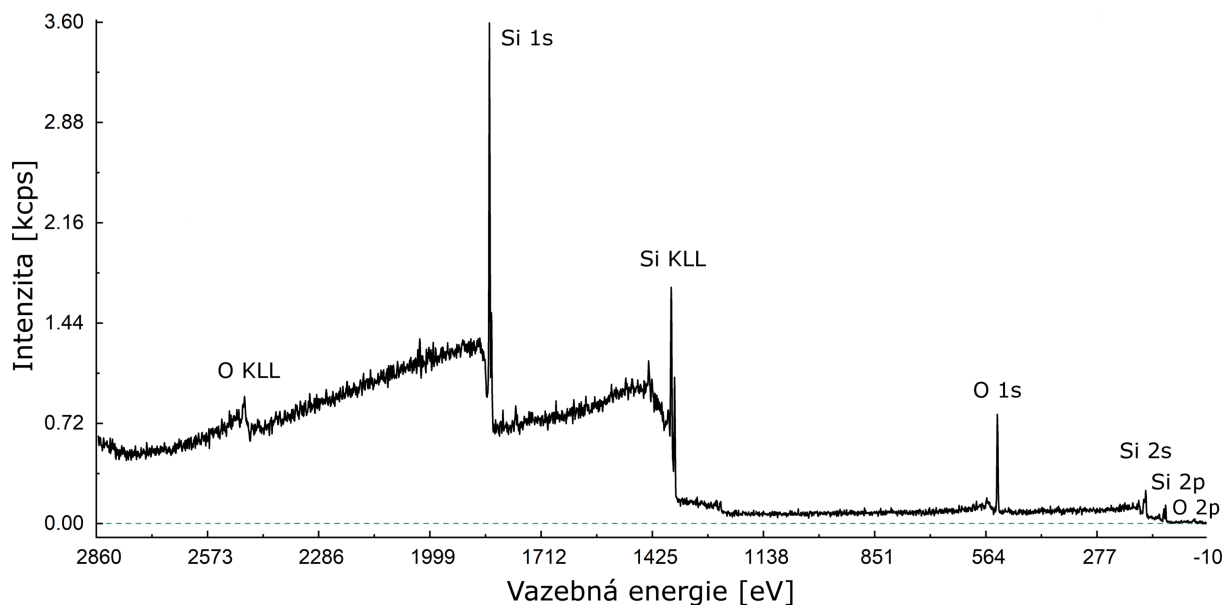
Při použití záření Al  $K\alpha$  jsme schopni změřit u křemíku peaky Si 2p a Si 2s. Díky využití záření Ag  $L\alpha$ , které má energii 2984,3 eV, změříme navíc i peak Si 1s s vyšší vazebnou energií. Zásadní nevýhodou stříbrného spektra je ovšem jeho výrazně nižší intenzita. Fotoelektronové spektrum vrstvy  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  získané použitím záření Ag  $L\alpha$  je znázorněno na obrázku 6.2.

Pro určení tloušťky tenké vrstvy jsme se rozhodli využít právě peaky Si 1s a Si 2p. Fotoelektronům pocházejícím od těchto dvou čar náleží transmise vypočtená pomocí rovnic 5.1, 5.2 a 5.3 v předchozí kapitole:

Fotoel. čára	$E_K$ [eV]	$T_{\Delta E=40 \text{ eV}}$	$T_{\Delta E=80 \text{ eV}}$	$T_{\Delta E=160 \text{ eV}}$
$\text{SiO}_2$ 2p	2879	0,77	0,87	0,92
Si 2p	2884	0,77	0,86	0,92
$\text{SiO}_2$ 1s	1139	0,83	0,77	0,87
Si 1s	1144,5	0,83	0,76	0,86

Tabulka 6.1: Hodnota kinetické energie a příslušné transmise elektronů pocházejících z vrstvy 1s, případně 2p. Fotoelektrony z křemíkového substrátu byly vázány ve vazbě Si-Si, fotoelektrony z tenké oxidové vrstvy byly vázány ve vazbě Si-O.

## 6.1. POUŽITÉ VZORKY



Obrázek 6.2: Fotoelektronové spektrum tenké vrstvy  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  získané použitím záření  $\text{Ag L}\alpha$ . Kromě fotoelektronových čar můžeme ve spektru vidět i sérii Augerových čar O KLL a Si KLL.

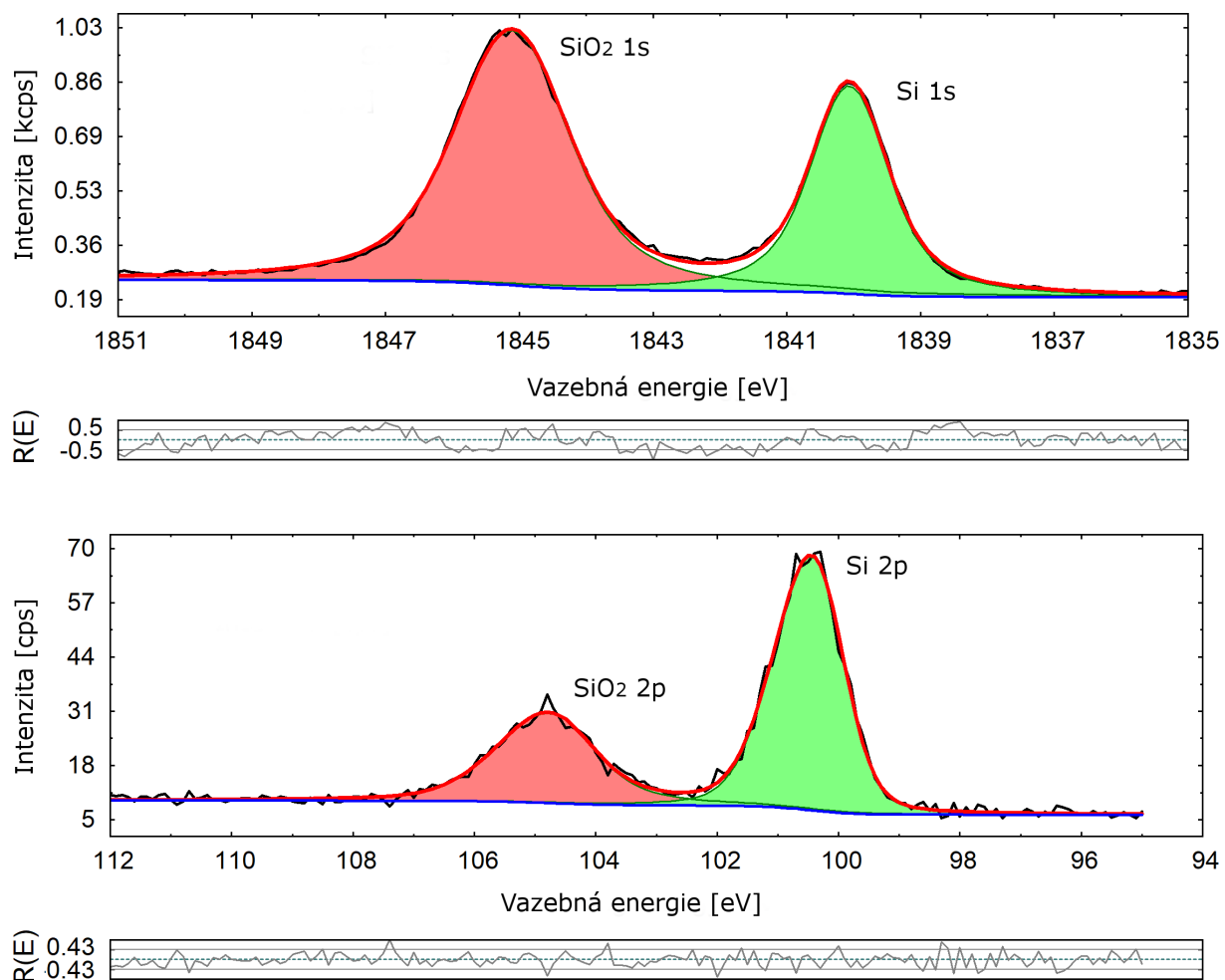
Elektrony pocházející z tenké oxidové vrstvy jsme dokázali odlišit od elektronů pocházejících z křemíkového substrátu díky chemickému posuvu popsanému v podkapitole 1.2.2. Intenzity jednotlivých peaků, ukázány na obrázku 6.3, jsme určili pomocí fitování v programu Unifit 2013, revize M [18]. Díky opačnému spinu je p-hladina rozštěpena na dva dublety s mírně odlišnou energií –  $\text{Si } 2p^{1/2}$  a  $\text{Si } 2p^{3/2}$ . Poměr intenzit  $2p^{1/2}:2p^{3/2}$  roven jedné polovině a poloha peaku  $2p^{3/2}$  je posunuta o  $-0,61$  eV. Celková intenzita peaku 2p značí součet oblastí příslušících k oběma dubletům. K určení intenzity pozadí jsme využili superpozice polynomického a Shirleyho pozadí.

Jakmile jsme získali příspěvky všech peaků, mohli jsme je jednoduše podělit určenou transmisí a získat danou korigovanou intenzitu. Korigované intenzity už je možné mezi sebou vzájemně porovnávat, přestože náleží k peakům s velmi odlišnou kinetickou energií.

## 6.1. Použité vzorky

Předpoklad, že je možné určit tloušťku tenké vrstvy pomocí porovnání poměru intenzit různých peaků fotoelektronového spektra s teoretickým modelem, jsme ověřili na sedmi vzorcích s různou tloušťkou tenké vrstvy. Použité vzorky jsou uvedeny v tabulce 6.2. Oxidová vrstvy byla na čistý křemíkový substrát nadeponována pomocí metody ALD popsané v kapitole 1.1.

## 6. URČENÍ TLOUŠTKY TENKÝCH VRSTEV $\text{SiO}_2/\text{Si}$ POMOCÍ METODY XPS



Obrázek 6.3: Nafitovaná intenzita příspěvků křemíkového substrátu a tenké oxidové vrstvy k výsledné změřené intenzitě – včetně znázorněné odchylky. Tenká vrstva byla silná 2,5 nm, spektrum bylo měřeno pro průchozí energii analyzátoru 80 eV.

Název vzorku	Deponovaná tloušťka
SiSub 1	2,5 nm
SiSub 2	5 nm
SiSub 3	7,5 nm
SiSub 4	10 nm
SiSub 5	12,5 nm
SiSub 6	15 nm
SiSub 7	20 nm

Tabulka 6.2: Seznam použitých vzorků s uvedenou tloušťkou deponované vrstvy.

## 6.2. Způsob určení tloušťky tenké vrstvy

Pro určení tloušťky tenké vrstvy jsme se rozhodli využít porovnání poměrů intenzit od peaků 1s a 2p s teoretickým modelem. K tomu jsme využili program Simulation of Electron Spectra for Surface Analysis (SESSA) ve verzi 1.2 [45]. Namodelovali jsme podobu fotoelektronového spektra pro vzorky s tloušťkou tenké vrstvy 0,1 nm – 20 nm s krokem 0,1 nm, díky čemuž jsme byli schopni získat jak intenzitu jednotlivých peaků, tak hlavně poměr jejich vzájemných intenzit. Celkovou intenzitu peaku 2p jsme získali sečtením intenzity peaku 2p<sup>1/2</sup> a 2p<sup>3/2</sup>. Namodelované výsledky jsou zobrazeny na obrázku 6.4.

Spočtené modelové výsledky by měly mít dle rovnic 3.1 a 3.2 popsanych v kapitole 3 exponenciální průběh. Je tedy možné je proložit funkcí ve tvaru:

$$I_{\text{Si } 1s}^M = \alpha_{\text{Si } 1s} \exp(\beta_{\text{Si } 1s} t), \quad I_{\text{Si } 2p}^M = \alpha_{\text{Si } 2p^{1/2}} \exp(\beta_{\text{Si } 2p^{1/2}} t) + \alpha_{\text{Si } 2p^{3/2}} \exp(\beta_{\text{Si } 2p^{3/2}} t), \quad (6.1)$$

v případě intenzity ze substrátu, nebo v případě intenzity tenké vrstvy funkcí ve tvaru:

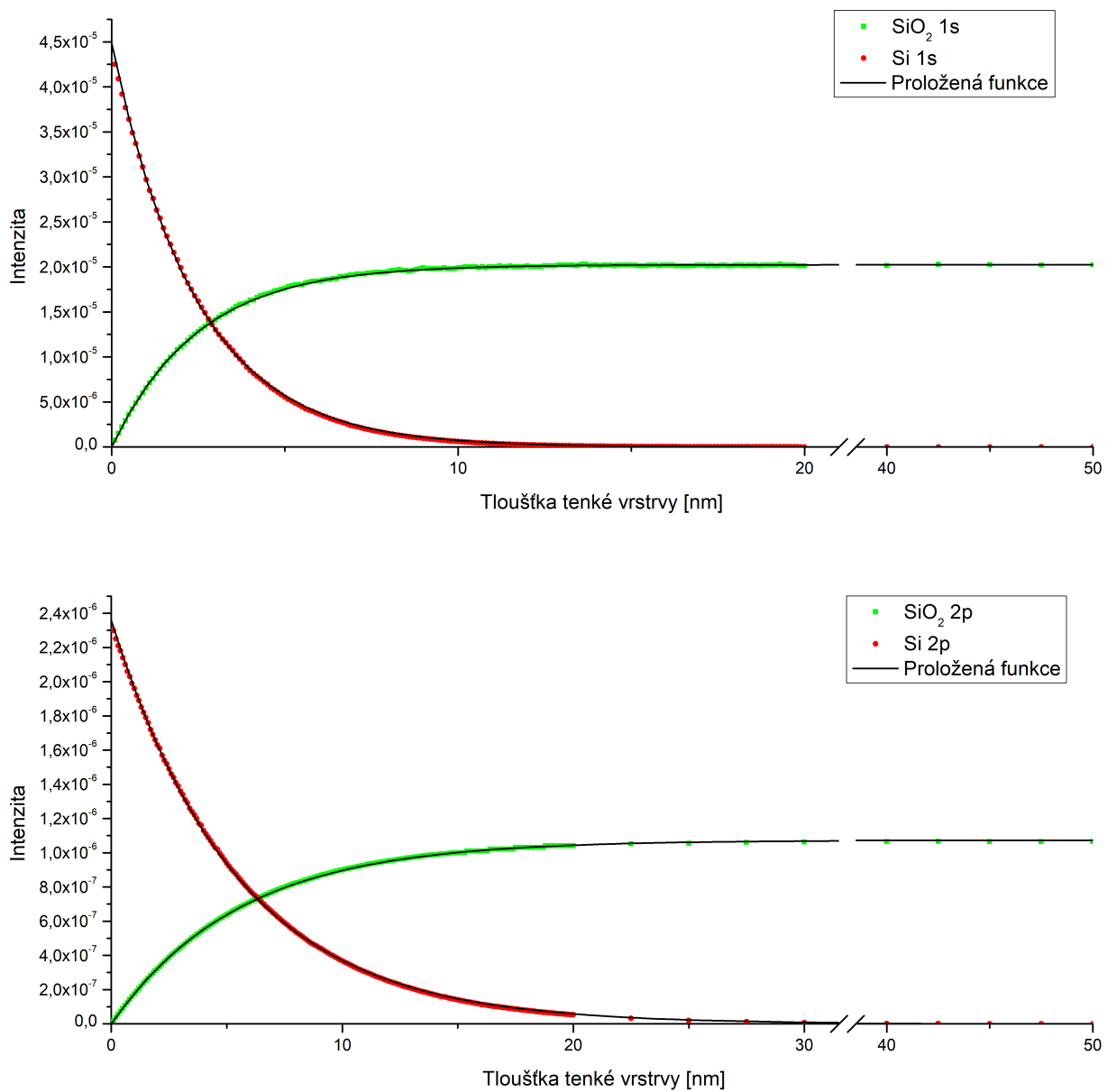
$$\begin{aligned} I_{\text{SiO}_2 \text{ } 1s}^M &= \alpha_{\text{SiO}_2 \text{ } 1s} [1 - \exp(\beta_{\text{SiO}_2 \text{ } 1s} t)], \\ I_{\text{SiO}_2 \text{ } 2p}^M &= \alpha_{\text{SiO}_2 \text{ } 2p^{1/2}} [1 - \exp(\beta_{\text{SiO}_2 \text{ } 2p^{1/2}} t)] + \alpha_{\text{SiO}_2 \text{ } 2p^{3/2}} [1 - \exp(\beta_{\text{SiO}_2 \text{ } 2p^{3/2}} t)], \end{aligned} \quad (6.2)$$

Konkrétní hodnoty koeficientů jsou zobrazeny v tabulce 6.3.

	$\alpha$	$\beta$
SiO <sub>2</sub> 2p <sup>1/2</sup>	3,6·10 <sup>-7</sup>	-0,18
SiO <sub>2</sub> 2p <sup>3/2</sup>	7,2·10 <sup>-7</sup>	-0,18
Si 2p <sup>1/2</sup>	7,9·10 <sup>-7</sup>	-0,19
Si 2p <sup>3/2</sup>	1,6·10 <sup>-6</sup>	-0,19
SiO <sub>2</sub> 1s	2,0·10 <sup>-5</sup>	-0,40
Si 1s	4,5·10 <sup>-5</sup>	-0,41

Tabulka 6.3: Koeficienty exponenciální funkce určující intenzitu daného peaku v závislosti na tloušťce vrstvy.

## 6. URČENÍ TLOUŠŤKY TENKÝCH VRSTEV $\text{SiO}_2/\text{Si}$ POMOCÍ METODY XPS



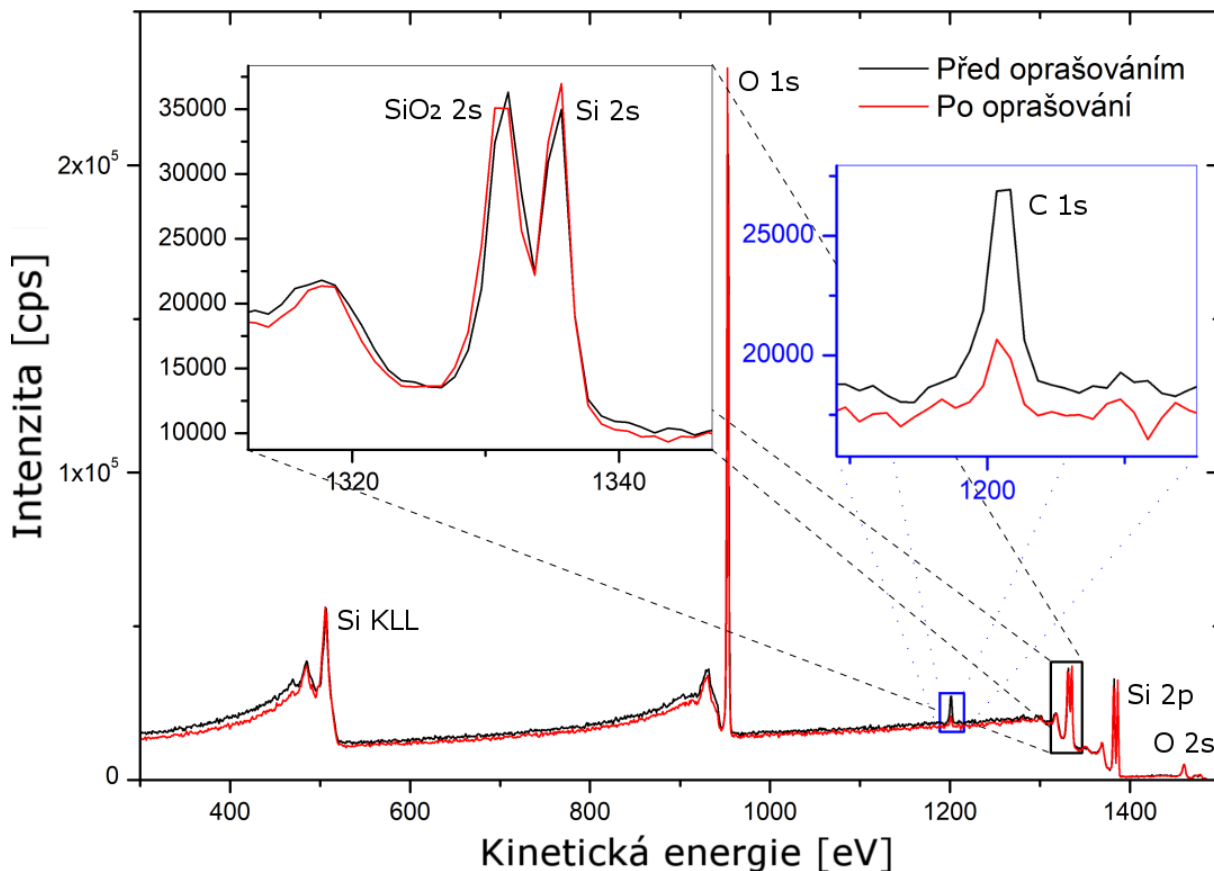
Obrázek 6.4: Namodelovaná intenzita peaků Si 1s a Si 2p pomocí programu SESSA proložená exponenciální funkcí, kterou jsme spočetli metodou nejmenších čtverců.





## 7. Porovnání zjištěných výsledků

Před samotným měřením pomocí stříbrné anody bylo potřeba všechny vzorky očistit od povrchové kontaminace uhlíkem. Za tímto účelem jsme využili metodu iontového oprašování popsanou v kapitole 1.3. Aby mělo oprašování co nejmenší vliv na nadeponovanou vrstvu, použili jsme k povrchu citlivé klastry  $\text{Ar}_{500}^+$  o energii 2,5 keV. Přesto, jak je patrné z obrázku 7.1, došlo už po 180 vteřinách k částečnému odprášení nadeponované vrstvy. To značí zvýšená intenzita substrátu a snížená intenzita tenké vrstvy u peaků 2s i 2p.



Obrázek 7.1: Porovnání fotoelektronového spektra 2,5 nm silné vrstvy  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  získaného použitím záření  $\text{Al K}\alpha$  před a po iontovém oprašování. Na obrázku je patrné snížení kontaminace povrchovým uhlíkem, ale také zvýšení substrátové intenzity a snížení intenzity tenké vrstvy, což značí částečné oprášení nadeponované vrstvy.

Tloušťku dané vrstvy jsme ověřili opticky elipsometrií, popsanou v kapitole 1.4, až po změření fotoelektronového spektra. Díky tomu můžeme tyto výsledky a výsledky získané pomocí metody XPS porovnávat i v případě částečného oprášení tenké vrstvy.

## 7.1. ZMĚŘENÁ INTENZITA

### 7.1. Změřená intenzita

V následujících tabulkách 7.1, 7.2 a 7.3 je zobrazena získaná intenzita jednotlivých peaků pro všechny tři hodnoty průchozí energie včetně dopočítané korigované intenzity  $I'_i = I_i/T(E_i)$ . Hodnota transmise pro dané energie je zobrazena v tabulce 6.1.

[cps·eV]	$I_{\text{SiO}_2 \text{ 2p}}$	$I_{\text{Si 2p}}$	$I_{\text{SiO}_2 \text{ 1s}}$	$I_{\text{Si 1s}}$	$\frac{I_{\text{SiO}_2 \text{ 2p}}}{T(2879)}$	$\frac{I_{\text{Si 2p}}}{T(2884)}$	$\frac{I_{\text{SiO}_2 \text{ 1s}}}{T(1139)}$	$\frac{I_{\text{Si 1s}}}{T(1144,5)}$
SiSub 1	24	48	1040	634	32	63	1247	765
SiSub 2	30	31	1070	259	39	41	1283	313
SiSub 3	34	25	1156	206	45	33	1386	249
SiSub 4	46	15	1399	39	59	20	1677	46
SiSub 5	51	10	1398	7	66	13	1676	9
SiSub 6	53	8	1410	5	69	11	1691	6
SiSub 7	54	3	1407	0	70	4	1686	0

Tabulka 7.1: Změřené a korigované intenzity jednotlivých peaků pro průchozí energii analyzátoru  $\Delta E = 40$  eV.

[cps·eV]	$I_{\text{SiO}_2 \text{ 2p}}$	$I_{\text{Si 2p}}$	$I_{\text{SiO}_2 \text{ 1s}}$	$I_{\text{Si 1s}}$	$\frac{I_{\text{SiO}_2 \text{ 2p}}}{T(2879)}$	$\frac{I_{\text{Si 2p}}}{T(2884)}$	$\frac{I_{\text{SiO}_2 \text{ 1s}}}{T(1139)}$	$\frac{I_{\text{Si 1s}}}{T(1144,5)}$
SiSub 1	51	93	2029	1160	58	108	2639	1525
SiSub 2	66	65	2158	504	77	76	2806	662
SiSub 4	102	31	2779	71	117	36	3615	93
SiSub 5	110	19	2799	12	127	22	3641	16
SiSub 6	112	17	2821	14	130	19	3669	19
SiSub 7	115	7	2768	0	132	8	3600	0

Tabulka 7.2: Změřené a korigované intenzity jednotlivých peaků pro průchozí energii analyzátoru  $\Delta E = 80$  eV.

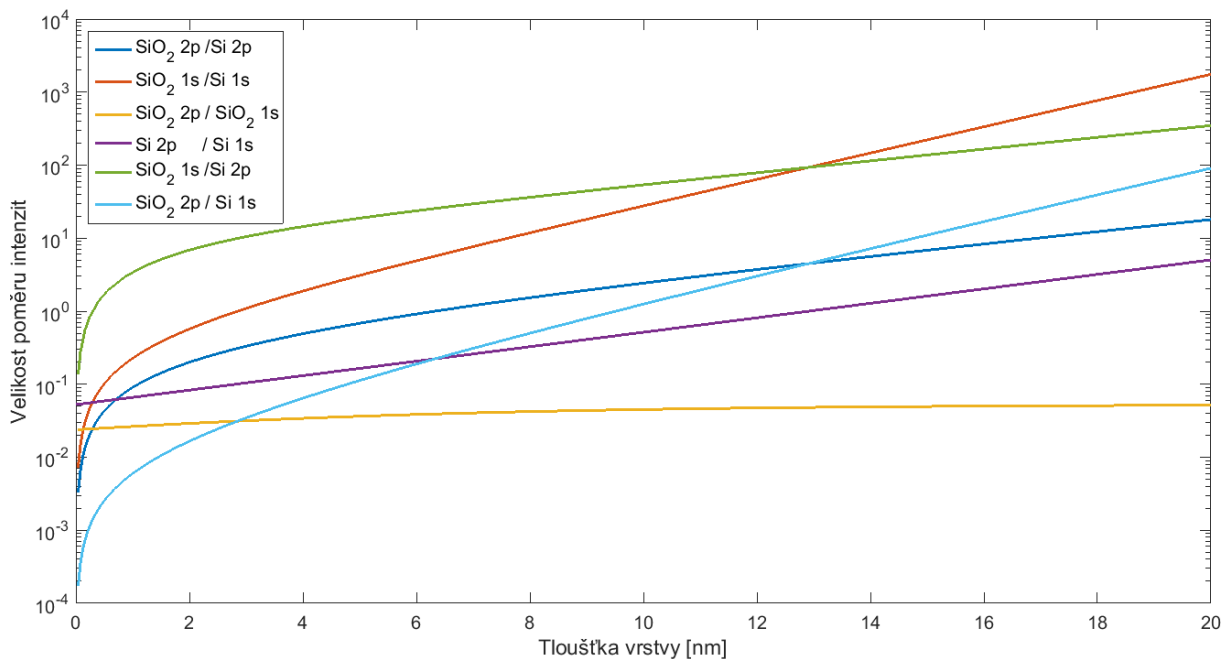
[cps·eV]	$I_{\text{SiO}_2 \text{ 2p}}$	$I_{\text{Si 2p}}$	$I_{\text{SiO}_2 \text{ 1s}}$	$I_{\text{Si 1s}}$	$\frac{I_{\text{SiO}_2 \text{ 2p}}}{T(2879)}$	$\frac{I_{\text{Si 2p}}}{T(2884)}$	$\frac{I_{\text{SiO}_2 \text{ 1s}}}{T(1139)}$	$\frac{I_{\text{Si 1s}}}{T(1144,5)}$
SiSub 1	147	337	6308	3594	160	368	7261	4159
SiSub 2	214	225	6959	1572	232	245	8010	1819
SiSub 4	340	104	8871	258	369	113	10210	298
SiSub 5	339	59	8873	62	368	64	10212	72
SiSub 6	362	51	9005	40	394	56	10365	47
SiSub 7	383	21	8796	0	416	23	10125	0

Tabulka 7.3: Změřené a korigované intenzity jednotlivých peaků pro průchozí energii analyzátoru  $\Delta E = 160$  eV.

## 7.2. Poměr intenzit

Velikost poměru namodelovaných fotoelektronových peaků  $I_i^M(t)/I_j^M(t)$  pro danou tloušťku tenké vrstvy  $t$  jsme určili jednoduše podělením příslušných exponenciálních rovnic 6.1 a 6.2. Výsledek je zobrazen na následujícím obrázku 7.2.

Spočtená velikost poměru změřených korigovaných intenzit  $I'_i/I'_j$  u vzorků s různou tloušťkou tenké vrstvy pro všechny tři hodnoty průchozí energie je zobrazena v tabulce 7.4, 7.5 a 7.6.



Obrázek 7.2: Velikost poměru intenzit jednotlivých namodelovaných fotoelektronových peaků v závislosti na tloušťce tenké vrstvy.

## 7.2. POMĚR INTENZIT

—	$\frac{I'_{\text{SiO}_2 \text{ 2p}}}{I'_{\text{Si 2p}}}$	$\frac{I'_{\text{SiO}_2 \text{ 1s}}}{I'_{\text{Si 1s}}}$	$\frac{I'_{\text{SiO}_2 \text{ 2p}}}{I'_{\text{SiO}_2 \text{ 1s}}}$	$\frac{I'_{\text{Si 2p}}}{I'_{\text{Si 1s}}}$	$\frac{I'_{\text{SiO}_2 \text{ 1s}}}{I'_{\text{Si 2p}}}$	$\frac{I'_{\text{SiO}_2 \text{ 2p}}}{I'_{\text{Si 1s}}}$
SiSub 1	0,50	2	0,025	0,082	20	0,041
SiSub 2	0,97	4	0,031	0,130	32	0,126
SiSub 3	1,35	6	0,032	0,132	42	0,179
SiSub 4	3,02	36	0,035	0,420	86	1,271
SiSub 5	5,13	189	0,040	1,456	130	7,467
SiSub 6	6,58	284	0,041	1,764	161	11,616
SiSub 7	16,32	1397086	0,041	3536	395	57700

Tabulka 7.4: Poměr korigovaných intenzit jednotlivých peaků pro průchozí energii analyzátoru  $\Delta E = 40$  eV.

—	$\frac{I'_{\text{SiO}_2 \text{ 2p}}}{I'_{\text{Si 2p}}}$	$\frac{I'_{\text{SiO}_2 \text{ 1s}}}{I'_{\text{Si 1s}}}$	$\frac{I'_{\text{SiO}_2 \text{ 2p}}}{I'_{\text{SiO}_2 \text{ 1s}}}$	$\frac{I'_{\text{Si 2p}}}{I'_{\text{Si 1s}}}$	$\frac{I'_{\text{SiO}_2 \text{ 1s}}}{I'_{\text{Si 2p}}}$	$\frac{I'_{\text{SiO}_2 \text{ 2p}}}{I'_{\text{Si 1s}}}$
SiSub 1	0,54	2	0,022	0,071	24	0,038
SiSub 2	1,01	4	0,027	0,114	37	0,116
SiSub 4	3,29	39	0,032	0,382	101	1,257
SiSub 5	5,85	232	0,035	1,382	168	8,091
SiSub 6	6,71	193	0,035	1,013	190	6,802
SiSub 7	17,01	2739408	0,037	5918	463	100643

Tabulka 7.5: Poměr korigovaných intenzit jednotlivých peaků pro průchozí energii analyzátoru  $\Delta E = 80$  eV.

—	$\frac{I'_{\text{SiO}_2 \text{ 2p}}}{I'_{\text{Si 2p}}}$	$\frac{I'_{\text{SiO}_2 \text{ 1s}}}{I'_{\text{Si 1s}}}$	$\frac{I'_{\text{SiO}_2 \text{ 2p}}}{I'_{\text{SiO}_2 \text{ 1s}}}$	$\frac{I'_{\text{Si 2p}}}{I'_{\text{Si 1s}}}$	$\frac{I'_{\text{SiO}_2 \text{ 1s}}}{I'_{\text{Si 2p}}}$	$\frac{I'_{\text{SiO}_2 \text{ 2p}}}{I'_{\text{Si 1s}}}$
SiSub 1	0,44	2	0,022	0,088	20	0,039
SiSub 2	0,95	4	0,029	0,135	33	0,128
SiSub 4	3,27	34	0,036	0,379	90	1,238
SiSub 5	5,74	142	0,036	0,894	159	5,129
SiSub 6	7,04	222	0,038	1,200	185	8,444
SiSub 7	18,19	8750526	0,041	19781	442	359749

Tabulka 7.6: Poměr korigovaných intenzit jednotlivých peaků pro průchozí energii analyzátoru  $\Delta E = 160$  eV.

### 7.3. Zjištěné výsledky

Po spočtení velikosti poměrů změřených korigovaných intenzit jsme mohli určit tloušťku tenké oxidové vrstvy  $t$  jako numerické řešení rovnice:

$$\frac{I'_i}{I'_j} = \frac{I_i^M(t)}{I_j^M(t)}. \quad (7.1)$$

Výpočet byl proveden v programu Matlab R2015 ve verzi 8.5. Výsledky jsou zobrazeny v tabulce 7.7, kde je také uvedeno srovnání změřených výsledků s optickým určením tloušťky tenké vrstvy pomocí elipsometrie. Pouze u vzorku SiSub 15 nebylo možné rozumně proložit elipsometrií změřená data, nařizovaná křivka se vždy podstatně lišila (pravděpodobně kvůli příliš tenké oxidové vrstvě).

[nm]	$\frac{I'_{\text{SiO}_2 \text{ 2p}}}{I'_{\text{Si} \text{ 2p}}}$	$\frac{I'_{\text{SiO}_2 \text{ 1s}}}{I'_{\text{Si} \text{ 1s}}}$	$\frac{I'_{\text{SiO}_2 \text{ 2p}}}{I'_{\text{SiO}_2 \text{ 1s}}}$	$\frac{I'_{\text{Si} \text{ 2p}}}{I'_{\text{Si} \text{ 1s}}}$	$\frac{I'_{\text{SiO}_2 \text{ 1s}}}{I'_{\text{Si} \text{ 2p}}}$	$\frac{I'_{\text{SiO}_2 \text{ 2p}}}{I'_{\text{Si} \text{ 1s}}}$	Elipsometrie
<b>SiSub 1</b>	Deponovaná tloušťka 2,5 nm						
$\Delta E = 40 \text{ eV}$	4,1	3,7	0,6	2,0	5,2	3,3	?
$\Delta E = 80 \text{ eV}$	4,3	3,8	0,0	1,3	6,1	3,2	
$\Delta E = 160 \text{ eV}$	3,7	3,9	0,0	2,3	5,2	3,2	
<b>SiSub 2</b>	Deponovaná tloušťka 5 nm						
$\Delta E = 40 \text{ eV}$	6,2	5,6	2,7	4,0	7,3	5,2	6,9
$\Delta E = 80 \text{ eV}$	6,4	5,7	1,3	3,4	8,1	5,1	
$\Delta E = 160 \text{ eV}$	6,1	5,8	2,0	4,1	7,5	5,2	
<b>SiSub 3</b>	Deponovaná tloušťka 7,5 nm						
$\Delta E = 40 \text{ eV}$	7,5	6,3	3,2	4,0	8,7	5,9	8,8
<b>SiSub 4</b>	Deponovaná tloušťka 10 nm						
$\Delta E = 40 \text{ eV}$	11,0	10,6	4,5	9,1	12,5	10,0	10,8
$\Delta E = 80 \text{ eV}$	11,4	10,8	3,4	8,7	13,4	10,0	
$\Delta E = 160 \text{ eV}$	11,4	10,5	4,9	8,7	12,7	10,0	
<b>SiSub 5</b>	Deponovaná tloušťka 12,5 nm						
$\Delta E = 40 \text{ eV}$	13,6	14,6	6,5	14,6	14,7	14,1	15,1
$\Delta E = 80 \text{ eV}$	14,2	15,1	4,3	14,3	16,1	14,3	
$\Delta E = 160 \text{ eV}$	14,1	13,9	4,8	12,4	15,8	13,2	
<b>SiSub 6</b>	Deponovaná tloušťka 15 nm						
$\Delta E = 40 \text{ eV}$	14,8	15,6	7,3	15,4	15,8	15,1	15,4
$\Delta E = 80 \text{ eV}$	14,9	14,7	4,5	13,0	16,7	13,9	
$\Delta E = 160 \text{ eV}$	15,2	15,0	5,7	13,7	16,6	14,4	
<b>SiSub 7</b>	Deponovaná tloušťka 20 nm						
$\Delta E = 40 \text{ eV}$	19,5	36,2	7,5	48,7	20,7	35,6	20,6
$\Delta E = 80 \text{ eV}$	19,7	37,8	5,2	51,0	21,5	36,9	
$\Delta E = 160 \text{ eV}$	20,1	40,6	7,4	56,3	21,3	40,0	

Tabulka 7.7: Výsledky určení tloušťky tenké vrstvy pomocí srovnání spočtených poměrů jednotlivých peaků s teoretickým modelovým poměrem a opticky pomocí elipsometrie.

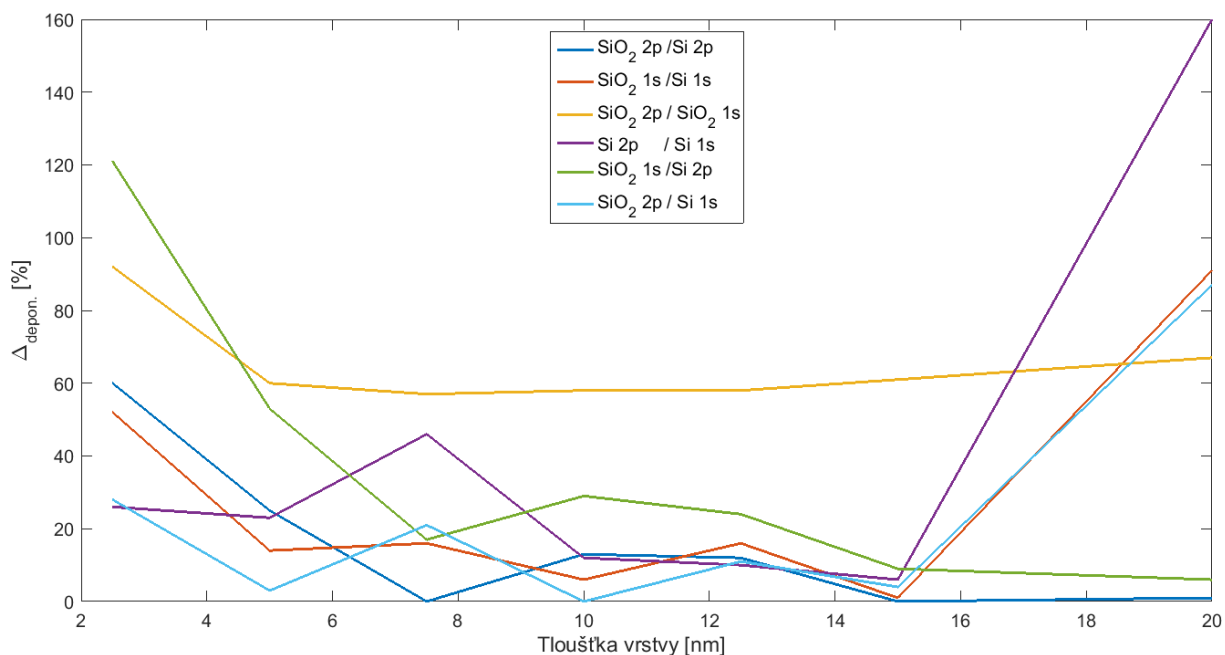
### 7.3. ZJIŠTĚNÉ VÝSLEDKY

Relativní chyba zjištěné tloušťky tenké vrstvy vztažená k hodnotě deponované tloušťky tenké vrstvy  $\Delta_{\text{depon.}}$ , případně k hodnotě tloušťky tenké vrstvy zjištěné pomocí elipsometrie  $\Delta_{\text{elipso.}}$  je zobrazena v tabulce 7.8 a graficky i na obrázku 7.3 a 7.4.

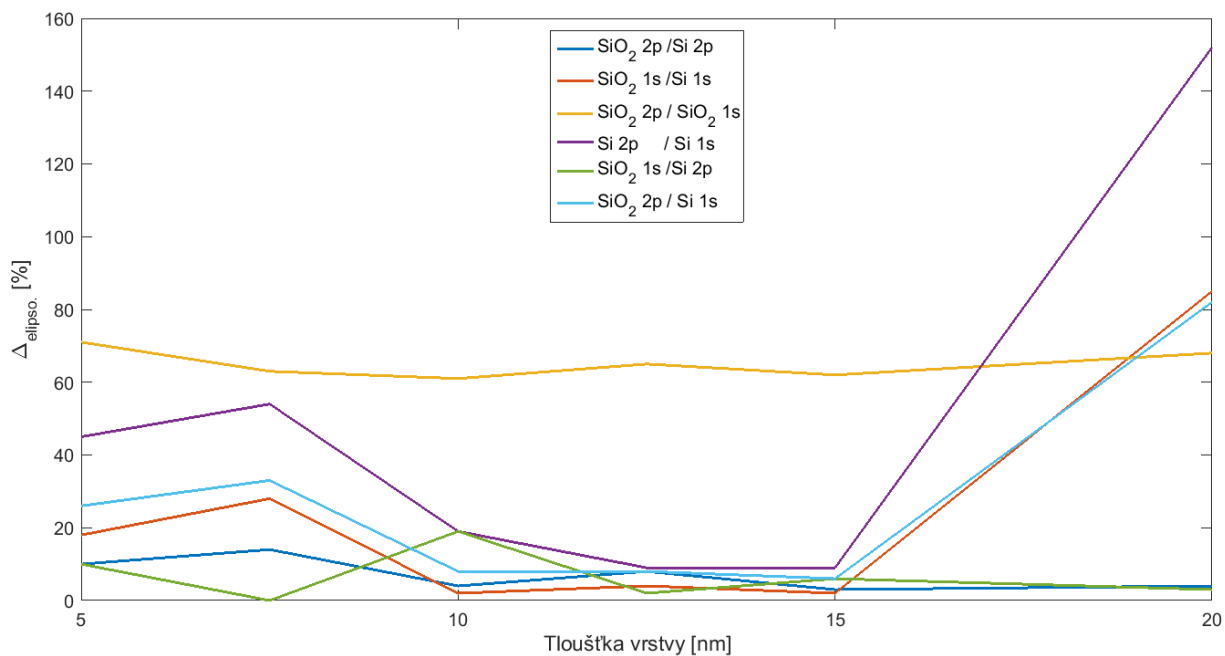
—	$\frac{I'_{\text{SiO}_2 \text{ 2p}}}{I'_{\text{Si 2p}}}$	$\frac{I'_{\text{SiO}_2 \text{ 1s}}}{I'_{\text{Si 1s}}}$	$\frac{I'_{\text{SiO}_2 \text{ 2p}}}{I'_{\text{SiO}_2 \text{ 1s}}}$	$\frac{I'_{\text{Si 2p}}}{I'_{\text{Si 1s}}}$	$\frac{I'_{\text{SiO}_2 \text{ 1s}}}{I'_{\text{Si 2p}}}$	$\frac{I'_{\text{SiO}_2 \text{ 2p}}}{I'_{\text{Si 1s}}}$
<b>SiSub 1</b>	Deponovaná tloušťka 2,5 nm					
$\Delta_{\text{depon.}}$	60 %	52 %	-92 %	-26 %	21 %	28 %
<b>SiSub 2</b>	Deponovaná tloušťka 5 nm					
$\Delta_{\text{depon.}}$	25 %	14 %	-60 %	-23 %	53 %	3 %
$\Delta_{\text{elipso.}}$	-10 %	-18 %	-71 %	-45 %	10 %	-26 %
<b>SiSub 3</b>	Deponovaná tloušťka 7,5 nm					
$\Delta_{\text{depon.}}$	0 %	-16 %	-57 %	-46 %	17 %	-21 %
$\Delta_{\text{elipso.}}$	-14 %	-28 %	-63 %	-54 %	0 %	-33 %
<b>SiSub 4</b>	Deponovaná tloušťka 10 nm					
$\Delta_{\text{depon.}}$	13 %	6 %	-58 %	-12 %	29 %	0 %
$\Delta_{\text{elipso.}}$	4 %	-2 %	-61 %	-19 %	19 %	-8 %
<b>SiSub 5</b>	Deponovaná tloušťka 12,5 nm					
$\Delta_{\text{depon.}}$	12 %	16 %	-58 %	10 %	24 %	11 %
$\Delta_{\text{elipso.}}$	-8 %	-4 %	-65 %	-9 %	2 %	-8 %
<b>SiSub 6</b>	Deponovaná tloušťka 15 nm					
$\Delta_{\text{depon.}}$	0 %	1 %	-61 %	-6 %	9 %	-4 %
$\Delta_{\text{elipso.}}$	-3 %	-2 %	-62 %	-9 %	6 %	-6 %
<b>SiSub 7</b>	Deponovaná tloušťka 20 nm					
$\Delta_{\text{depon.}}$	-1 %	91 %	-67 %	160 %	6 %	87 %
$\Delta_{\text{elipso.}}$	-4 %	85 %	-68 %	152 %	3 %	82 %

Tabulka 7.8: Hodnota odchylky určené tloušťky tenké vrstvy od hodnoty deponované tloušťky tenké vrstvy  $\Delta_{\text{depon.}}$  a od hodnoty tloušťky tenké vrstvy zjištěné pomocí elipsometrie  $\Delta_{\text{elipso.}}$ .

## 7. POROVNÁNÍ ZJIŠTĚNÝCH VÝSLEDKŮ



Obrázek 7.3: Znázorněná absolutní hodnota odchylky určené tloušťky tenké vrstvy od hodnoty deponované tloušťky tenké vrstvy.



Obrázek 7.4: Znázorněná absolutní hodnota odchylky určené tloušťky tenké vrstvy od hodnoty tloušťky tenké vrstvy zjištěné pomocí elipsometrie.





## 8. Šíření chyb

Jelikož je odečtení intenzity peaku zatíženo chybou, je důležité se podívat, jaký vliv má tato chyba na celkovou přesnost určení tloušťky vrstvy. Vliv chyby na celkový výsledek se liší u každého použitého poměru fotoelektronových peaků. U poměru stejných peaků, tj. Si 2p/SiO<sub>2</sub> 2p a Si 1s/SiO<sub>2</sub> 1s, lze vyjádřit vztah pro tloušťku tenké vrstvy, díky čemuž můžeme vliv chyby jednoduše určit při využití zákona o šíření nejistot. Ten říká, že pro konečný výsledek  $R$ , plynoucí z měření  $A, B, \dots$ , zatížených nejistotami platí, že pro  $R = f(A, B, \dots)$  je nejistota:

$$s_R^2 = \left( \frac{\partial R}{\partial A} \right)^2 s(A)^2 + \left( \frac{\partial R}{\partial B} \right)^2 s(B)^2 + \dots \quad (8.1)$$

Tloušťka tenké vrstvy při využití srovnání stejných peaků se dá vyjádřit jako:

$$t = \lambda \cos \theta \ln \left( \frac{I_L s_S}{I_S s_L} + 1 \right). \quad (8.2)$$

Nejistotu měření tedy můžeme určit jako:

$$\frac{\partial t}{\partial I_L} = \frac{s_S \lambda \cos \theta}{I_S s_L \left( \frac{I_L s_S}{I_S s_L} + 1 \right)}, \quad \frac{\partial t}{\partial I_S} = \frac{-I_L s_S \lambda \cos \theta}{I_S^2 s_L \left( \frac{I_L s_S}{I_S s_L} + 1 \right)} \quad (8.3)$$

$$s_t = \sqrt{\left[ \frac{s_S \lambda \cos \theta}{I_S s_L \left( \frac{I_L s_S}{I_S s_L} + 1 \right)} \right]^2 s(I_L)^2 + \left[ \frac{-I_L s_S \lambda \cos \theta}{I_S^2 s_L \left( \frac{I_L s_S}{I_S s_L} + 1 \right)} \right]^2 s(I_S)^2} \quad (8.4)$$

Tloušťka tenké vrstvy při využití srovnání substrátových intenzit peaku 1 a peaku 2 se dá vyjádřit jako:

$$t = \frac{\ln \left( \frac{I_1 s_2}{I_2 s_1} \right) \lambda_1 \lambda_2 \cos \theta}{\lambda_2 - \lambda_1}, \quad (8.5)$$

kde  $I_i$  a  $s_i$  je intenzita a senzitivní faktor příslušného peaku. Nejistotu měření tedy můžeme určit jako:

$$\frac{\partial t}{\partial I_1} = \frac{-\lambda_1 \lambda_2 \cos \theta}{I_1 (\lambda_1 - \lambda_2)}, \quad \frac{\partial t}{\partial I_2} = \frac{\lambda_1 \lambda_2 \cos \theta}{I_2 (\lambda_1 - \lambda_2)} \quad (8.6)$$

$$s_t = \sqrt{\left[ \frac{-\lambda_1 \lambda_2 \cos \theta}{I_1 (\lambda_1 - \lambda_2)} \right]^2 s(I_1)^2 + \left[ \frac{\lambda_1 \lambda_2 \cos \theta}{I_2 (\lambda_1 - \lambda_2)} \right]^2 s(I_2)^2} \quad (8.7)$$

Obecně ovšem vztah pro tloušťku tenké vrstvy při využití srovnání různých peaků bohužel vyjádřit nelze. Pro odhadnutí šíření nejistot měření i u ostatních poměrů proto musíme využít jiného přístupu. My jsme se rozhodli využít velikost směrnice funkce poměru intenzit namodelovaných peaků. Derivace funkce je totiž definovaná jako:

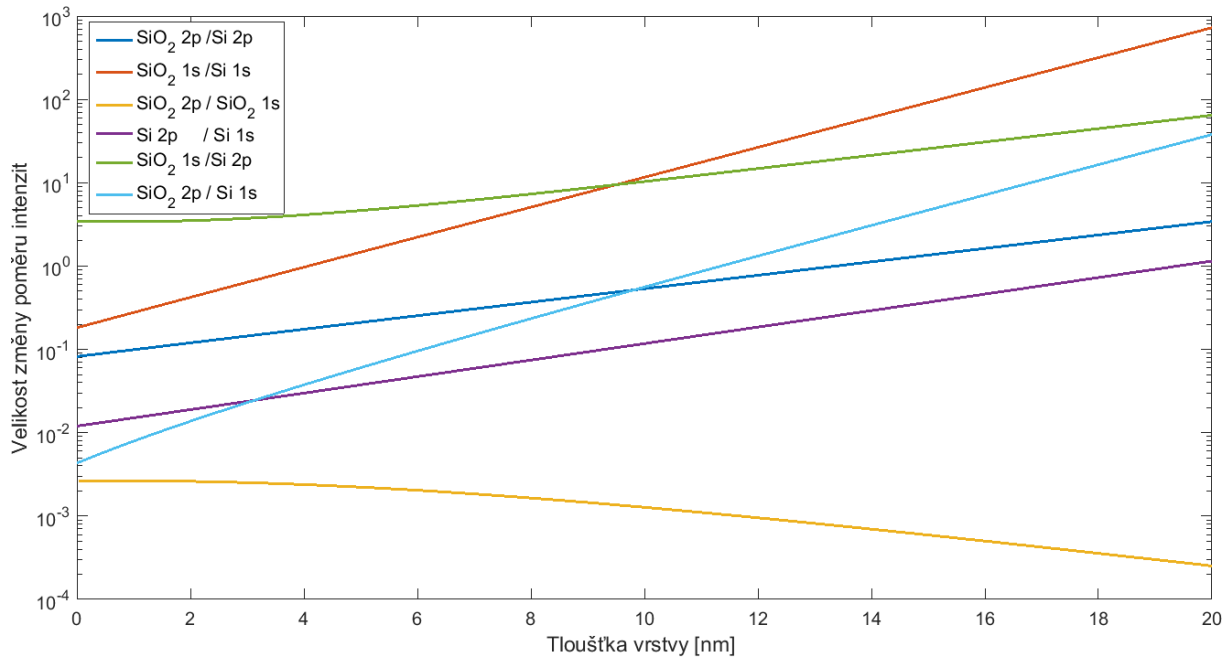
$$\frac{d}{dt}f(t) = \frac{f\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) - f\left(t - \frac{\delta t}{2}\right)}{\delta t} \quad (8.8)$$

a odráží tedy, jakým způsobem se promítne odchylka funkční hodnoty na odchylce dané hodnoty. Funkce jsou zobrazeny na obrázku 7.2, velikost jejich změny pak na následujícím obrázku 8.1. Tvar jak samotných funkcí, tak derivací jejich poměru je uveden v dodatku E.

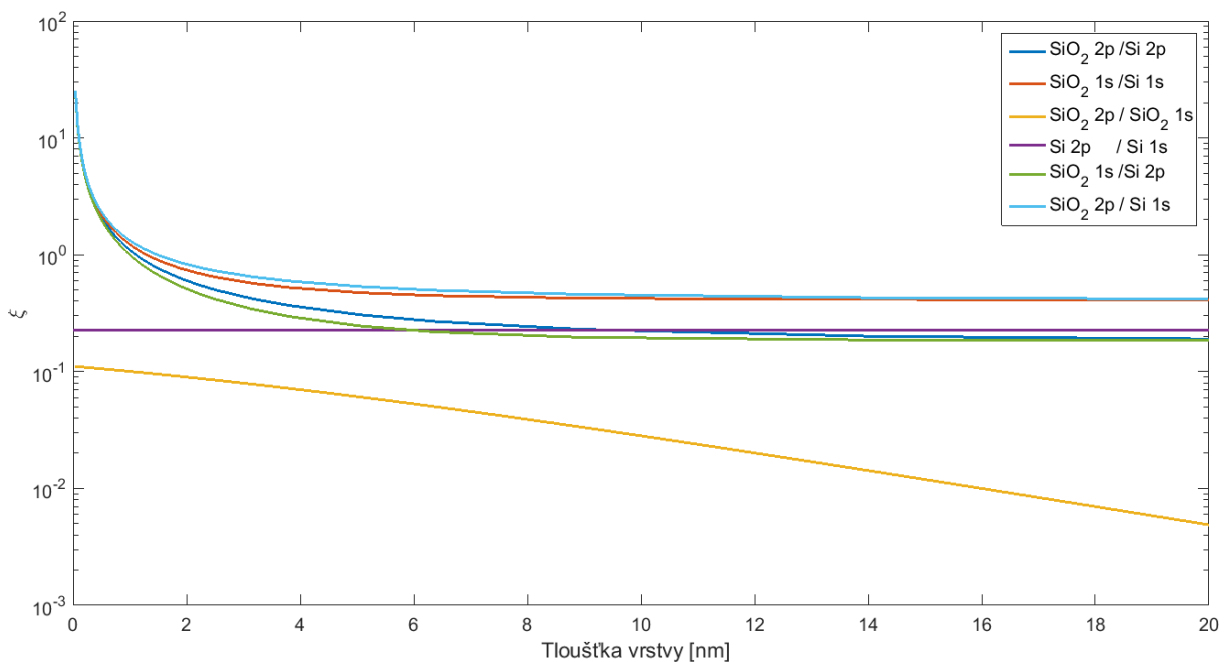
Relativní změna, kterou bychom mohli vyjádřit náchylnost daného poměru k šíření chyb, definovaná jako:

$$\xi = \frac{\frac{d}{dt}f(t)}{f(t)} \quad (8.9)$$

je zobrazena na obrázku 8.2.



Obrázek 8.1: Zobrazená velikost derivace poměru jednotlivých intenzit.



Obrázek 8.2: Relativní poměr odchylky funkční hodnoty a vyvolané odchylky dané hodnoty tloušťky tenké vrstvy, kterým můžeme vyjádřit náchylnost k šíření chyb. Nízká hodnota značí, že malá odchylka funkční hodnoty vyvolá značnou odchylku samotné hodnoty tloušťky tenké vrstvy. Vysoká hodnota naopak značí, že poměr intenzit jednotlivých peaků není náchylný na šíření chyb.



## 9. Závěr

Tato diplomová práce se zabývala metodou určení tloušťky tenkých vrstev pomocí vícepeakové XPS analýzy. Za tímto účelem bylo využito záření ze stříbrné anody, které má přibližně dvojnásobnou energii oproti záření ze standardní hliníkové anody a poskytuje tedy výrazně větší rozsah fotoelektronového spektra.

Pro získání správných výsledků ovšem bylo potřeba nejprve provést kalibraci používaného spektrometru Kratos Axis Supra v režimu stříbrné anody a určit podobu transmisní funkce. K tomu byl využit čistý měděný, zlatý a stříbrný standardní vzorek. Důležité je, že podoba transmisní funkce závisí kromě energie i na dalších parametrech, z nichž nejdůležitější a jediná proměnná byla v této práci hodnota průchozí energie analyzátoru. Tvar funkce byl proto určen pro tři běžně využívané průchozí energie analyzátoru, a to 40 eV, 80 eV a 160 eV.

Předpokládaná podoba pro hodnotu průchozí energie analyzátoru  $\Delta E = 40$  eV byla určena jako:

$$T(E) = 1,0 - 1,3\epsilon + 1,1\epsilon^2 + 0,2\epsilon^3 - 0,2\epsilon^4 + 77,8E^{-1,8},$$

$$\text{kde } \epsilon = \frac{E - 1000 \text{ eV}}{1000 \text{ eV}}.$$

Výsledky pro ostatní hodnoty průchozí energie jsou zobrazeny v rovnici 5.2 a 5.3. Transmisní funkce pro všechny tři hodnoty průchozí energie analyzátoru jsou graficky znázorněny na obrázku 5.2.

Tvar transmisní funkce v oblasti do 1500 eV odpovídá tvaru transmisní funkce, jak jej známe u záření s nižší energií a můžeme proto výsledek pokládat za správný. Pořád ovšem existuje značná oblast v okolí nulové kinetické energie a mezi peaky Au 3d<sup>5/2</sup> a Cu 2p, ve které se nenachází žádný jiný standardní peak a hodnota transmise zde nemusí být určena dostatečně přesně.

K ověření předpokladu, že je možné určit tloušťku tenké vrstvy pomocí vícepeakové analýzy stejného prvku bylo využito sedm křemíkových vzorků s různou tloušťkou deponované tenké oxidové vrstvy metodou ALD. Ze změřeného fotoelektronového spektra byla určena intenzita peaku Si 1s a Si 2p a fitováním byl díky chemickému posunu odlišen substrátový příspěvek od příspěvku tenké oxidové vrstvy. Samotná tloušťka tenké vrstvy byla poté stanovena srovnáním poměrů změřených intenzit jednotlivých peaků s namodelovaným teoretickým poměrem vypočteným pomocí programu Simulation of Electron Spectra for Surface Analysis (SESSA).

Určená hodnota tloušťky tenké vrstvy byla srovnána s hodnotou získanou opticky pomocí elipsometrie, a také s předpokládanou tloušťkou dle nastavení depozice. Při čištění jednotlivých vzorků od povrchové kontaminace byla pravděpodobně část nadeponované oxidové vrstvy odprášena. Elipsometrie byla ovšem měřena až po získání fotoelektronového spektra, takže získané výsledky jsou i tak porovnatelné. Celkové výsledky jsou zobrazeny v tabulce 7.7. Velikost odchylky získané tloušťky tenké vrstvy od hodnoty deponované tloušťky tenké vrstvy, případně od hodnoty tloušťky zjištěné pomocí elipsometrie je zobrazena v tabulce 7.8, graficky pak na obrázcích 7.3 a 7.4.

Je vidět, že poměr  $\frac{I'_{\text{SiO}_2 \text{ 2p}}}{I'_{\text{SiO}_2 \text{ 1s}}}$  není vhodný, protože je výrazně více náchylný na chybu a i malá nepřesnost v určené intenzitě peaků způsobí výraznou odchylku ve výsledné tloušťce vrstvy, což je vidět i na celkových výsledcích. Naopak poměr  $\frac{I'_{\text{Si 2p}}}{I'_{\text{Si 1s}}}$  značí, že analýza dvěma různými peaky může fungovat. Celkové výsledky ukazují, že transmisní funkce byla zjištěna s rozumnou přesností. Pro určení tloušťky tenké vrstvy SiO<sub>2</sub> bude ale pravděpodobně výhodnější využívat poměr  $\frac{I'_{\text{SiO}_2 \text{ 2p}}}{I'_{\text{Si 2p}}}$ , který vychází nejpřesněji. Stříbrná anoda ovšem přináší oproti hliníkové anodě výhodu ve výrazně větší informační hloubce. Vícepeaková analýza by přinesla výhodu hlavně v analýze podpovrchových vrstev.

# Literatura

- [1] AMETEK, INC. [Online] Poslední revize: duben 2019. Dostupný z: <http://amptek.com/products/mini-x2-ray-tube/>.
- [2] ARWIN, H., POKSINSKI, M., AND JOHANSEN, K. Total internal reflection ellipsometry: principles and applications. *Applied Optics* 43, 15 (2004), 3028–3036.
- [3] AXIS SERIES. *Delay-Line Detection System*. Kratos analytical, A shimadzu company, 2004.
- [4] BLUHM, H. *In Situ Characterization of Thin Film Growth*. Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, 2011.
- [5] BRIGGS, D., AND GRANT, J. T. *Surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy*. Chichester, West Sussex, U.K.: IM Publications, 2003.
- [6] CARRAZZA, J., AND LEON, V. A General and Simple Approach for the Determination of Energy Analyser Transmission Functions. *Surface and interface analysis* 17 (1991), 225–229.
- [7] ČECHAL, J. *Analýza povrchů a tenkých vrstev využitím fotoelektronové spektroskopie*. Dizertační práce, Vysoké učení technické v Brně, 2006.
- [8] ČECHAL, J., POLČÁK, J., KOLÍBAL, M., BÁBOR, P., AND ŠIKOLA, T. Formation of copper islands on a native SiO<sub>2</sub> surface at elevated temperatures. *Applied Surface Science* 256 (2010), 3636–3641.
- [9] CEITEC NANO. [Online] Poslední revize: duben 2019. Dostupný z: <http://nano.ceitec.cz>.
- [10] COULTAS, S. J., ET AL. *Monochromatic Ag L $\alpha$  for XPS - A Practical High Energy X-ray Source*. Kratos analytical, A shimadzu company, 2000.
- [11] CUMPSON, P. J. The Thickogram: a method for easy film thickness measurement in XPS. *Surface and interface analysis* 29 (2000), 403–406.
- [12] CUMPSON, P. J., JASKIEWICZ, M., AND WOO, K. K. Argon Cluster-Ion Sputter Yield: Molecular Dynamics Simulations on Silicon and an Equation for Estimating Total Sputter Yield. *Applied Physics* (2017), 1–22.
- [13] DEEGAN, T. *X-ray Photoelectron Spectrometer Calibration and Thin Film Investigations on Germanium oxides*. Thesis, Dublin City University, 1998.
- [14] DUPAS, C., HOUDY, P., AND LAHMANI, M. *Nanoscience*. Springer-Verlag, Berlin, 2007.
- [15] GEORGE, S. M. Atomic Layer Deposition: An Overview. *Chemical Reviews* 110 (2010), 111–131.
- [16] GEORGE, S. M., OTT, A. W., AND KLAUS, J. W. Surface Chemistry for Atomic Layer Growth. *The Journal of Physical Chemistry* 100 (1996), 13121–13131.

## LITERATURA

- [17] HEMMINGER, C. S., LAND, T. A., CHRISTIE, A., AND HEMMINGER, J. C. An Empirical Electron Spectrometer Transmission Function for Applications in Quantitative XPS. *Surface and interface analysis* 15 (1990), 323–327.
- [18] HESSE, R. *UNIFIT for Windows*. Unifit Scientific Software GmbH, 2016.
- [19] HESSE, R., AND SZARGAN, R. Improved accuracy of quantitative XPS analysis using predetermined spectrometer transmission functions with UNIFIT 2004. *Surface and interface analysis* 37 (2005), 589–607.
- [20] HIDETAKA, K. *Materials Science and Engineering of Carbon*. Butterworth-Heinemann, 2016.
- [21] HOLLANDER, J. M., AND JOLLY, W. L. X-Ray photoelectron spectroscopy. *Accounts of chemical research* 3 (1970), 193–200.
- [22] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. *Surface chemical analysis - X-ray photoelectron spectrometers - Calibration of energy scales*. International standard ISO 15472, 2001.
- [23] J. A. WOOLLAM, ELIPSOMETRY SOLUTIONS. [Online] Poslední revize: duben 2019. Dostupný z: <https://www.jawoollam.com/resources/ellipsometry-tutorial>.
- [24] JABLONSKI, A., F, S., AND J, P. C. *NIST Electron Elastic-Scattering Cross-Section Database, Version 4.0*. National Institute of Standards and Technology, 2016.
- [25] JACH, T., ET AL. Comparative thickness measurements of SiO<sub>2</sub>/Si films for thicknesses less than 10 nm. *Surface and interface analysis* 36 (2003), 23–29.
- [26] JIRICEK, P. Measurement of the transmission function of the hemispherical energy analyser of ades 400 electron spectrometer. *Institute of physics* (1993), 1–7.
- [27] JOHNSON, R. W., HULTQVIST, A., AND STACEY, F. B. A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications. *Materials Today* 17 (2014), 236–246.
- [28] KORTE, E. H., AND ROSELER, A. Infrared spectroscopic ellipsometry: a tool for characterizing nanometer layers. *Analys* 4 (1998).
- [29] LESKELA, M., AND RITALA, M. Atomic layer deposition (ALD): from precursors to thin film structures. *Thin Solid Films* 409, 4 (2002), 138–146.
- [30] LEWIN, E., COUNSELL, J., AND PATSCHEIDER, J. Spectral artefacts post sputter-etching and how to cope with them - A case study of XPS on nitride-based coatings using monoatomic and cluster ion beams. *Applied Surface Science* 442 (2018), 487–500.
- [31] LUTH, H. *Surfaces and Interfaces of Solid Materials*. Springer-Verlag, Berlin, 1997.
- [32] PANDA, S. K., AND JACOB, C. Preparation of transparent zno thin films and their application in uv sensor devices. *Solid-state Electronics* 73, 14 (2012), 44–50.



- [33] PARK, H. W., ET AL. Effect of active layer thickness on device performance of tungsten-doped inzno thin-film transistor. *IEEE Transactions on Electron Devices* 64, 1 (2017), 159–163.
- [34] PIEGARI, A., AND MASETTI, E. Thin film thickness measurement: A comparison of various techniques. *Thin Solid Films* 124, 4 (1985), 249–257.
- [35] POWELL, C. J. Energy Calibration of X-ray Photoelectron Spectrometers: Results of an Interlaboratory Comparison to Evaluate a Proposed Calibration Procedure. *Surface and interface analysis* 23 (1995), 121–132.
- [36] ROBERTS, A. *AXIS Technology – tuning and consequences for quantification*. Kratos Analytical Ltd, 2016.
- [37] SEAH, M. P. XPS Reference Procedure for the Accurate Intensity Calibration of Electron Spectrometers- Results of a BCR Intercomparison Co-sponsored by the VAIMAS SCA TWA. *Surface and interface analysis* 20 (1993), 243–266.
- [38] SEAH, M. P. A system for the intensity calibration of electron spectrometers. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 71 (1995), 191–204.
- [39] SEAH, M. P. Quantitative AES and XPS: convergence between theory and experimental databases. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 100 (1999), 55–73.
- [40] SEAH, M. P., GILMORE, I. S., AND SPENCER, S. J. Signal linearity in XPS counting systems. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 104 (1999), 73–89.
- [41] SEAH, M. P., AND SMITH, G. C. Quantitative AES and XPS : Determination of the Electron Spectrometer Transmission Function and the Detector Sensitivity Energy Dependencies for the Production of True Electron Emission Spectra in AES and XPS. *Surface and interface analysis* 15 (1990), 751–766.
- [42] SEAH, M. P., AND SPENCER, S. J. Ultrathin SiO<sub>2</sub> on Si II. Issues in quantification of the oxide thickness. *Surface and interface analysis* 33 (2003), 640–652.
- [43] SEAH, M. P., AND WHITE, R. Ultrathin SiO<sub>2</sub> on Si: III Mapping the layer thickness efficiently by XPS. *Surface and interface analysis* 33 (2002), 960–963.
- [44] SEMAK, B. S., C., M., AND TOUGAARD, S. Comparison of the Tougaard, ARXPS, RBS and ellipsometry methods to determine the thickness of thin SiO<sub>2</sub> layers. *Surface and interface analysis* 33 (2001), 238–244.
- [45] SMEKAL, W., WERNER, W. S. M., AND POWELL, C. J. Simulation of electron spectra for surface analysis (SESSA): a novel software tool for quantitative Auger-electron spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. *Surface and interface analysis* 37 (2005), 1059–1067.
- [46] TABORELLI, M. *Cleaning and surface properties*. CERN, Geneva, Switzerland, 2018.

## LITERATURA

- [47] TAGLAUER, E. Surface cleaning using sputtering. *Applied Physics A* 51, 3 (1990), 238–251.
- [48] TILININ, I. S., JABLONSKI, A., AND WERNER, W. S. M. Quantitative surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy. *Progress in Surface Science* 52, 4 (1996), 193–335.
- [49] TILLI, M., ET AL. *Handbook of Silicon Based MEMS Materials and Technologies*. William Adrew, 2015.
- [50] TSURUMI, T., AND HARIGAI, T. *Handbook of Advanced Dielectric, Piezoelectric and Ferroelectric Materials*. Tokyo Institute of Technology, 2008.
- [51] ULVAC-PHI, INC. [Online] Poslední revize: duben 2019. Dostupný z: <https://www.ulvac-phi.com/en/surface-analysis/topics/gcib/>.
- [52] WAGNER, C. D., ET AL. Empirical Atomic Sensitivity Factors for Quantitative Analysis by Electron Spectroscopy for Chemical Analysis. *Surface and interface analysis* 3 (1981), 211–225.
- [53] WENG, L. T., ET AL. Quantitative XPS. Part I: Experimental Determination of the Relative Analyser Transmission Function of Two Different Spectrometers - A Critical Assessment of Various Methods, Parameters Involved and Errors Introduced. *Surface and interface analysis* 20 (1993), 179–192.
- [54] WENG, L. T., ET AL. Quantitative XPS. Part II : Comparison Between Different Quantitative Approaches for Two Different Spectrometers- Determination of the Contamination-reduced Thickness, Application of the Determined Transmission Functions and Accuracy Achieved. *Surface and interface analysis* 20 (1993), 193–205.
- [55] WIKIPEDIA. [Online] Poslední revize: duben 2019. Dostupný z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Ellipsometry>.
- [56] WOLFGANG, W. S. M., ET AL. Electron inelastic mean free path measured by elastic peak electron spectroscopy for 24 solids between 50 and 3400 eV. *Surface science* 470 (2000), 123–128.
- [57] XIE, Z., TANG, Y., Y, Z., AND DENG, Q. Surface and thickness measurement of transparent thin-film layers utilizing modulation-based structured-illumination microscopy. *Optics express* 26, 3 (2018), 2944–2953.
- [58] YAMAMOTO, H., BABA, Y., AND SASAKI, T. A. Application of high-energy synchrotron-radiation XPS to determine the thickness of SiO<sub>2</sub> thin films on Si(100). *Surface Science* 349, 1 (1996), 133–137.

# Seznam použitých symbolů, konstant a zkratek

## Použité symboly

$L$	úhlová asymetrie fotoemise
$n$	počet atomů v jednotce objemu
$T$	transmisní funkce
$E$	kinetická energie
$\Delta E$	průchozí energie analyzátoru
$L$	mód čoček
$Q$	zdroj rentgenového záření
$I^*$	korigovaná intenzita
$I$	intenzita peaku
$\sigma$	účinný průřez
$\lambda$	neelastická střední volná dráha
$r$	normovaný referenční poměr
$t$	tloušťka tenké vrstvy
$I_L, I_S$	intenzita získaná od atomů vrstvy a substrátu
$s_L, s_S$	senzitivní faktor vrstvy a substrátu
$\lambda_L, \lambda_S$	útlumová délka vrstvy a substrátu
$\theta$	emisní úhel
$\omega$	úhlová frekvence vlnění
$E_K$	kinetická energie
$\Phi$	výstupní práce
$E_B$	vazebná energie vztažená k Fermiho hladině
$R_1, R_2$	poloměry soustředných hemisfér
$V_1, V_2$	potenciál přivedený na hemisféry
$r_p, r_s$	amplituda p/s-polarizace normovaná ke své počáteční hodnotě
$\rho$	poměr odrazivosti systému
$\Psi$	amplitudový poměr
$\Delta$	fázový posun
$h$	výška peaku
$\epsilon$	poloha peaku

$I^M$	namodelovaná intenzita
$s_R$	nejistota
$\xi$	náchylnost k šíření chyb
$\Delta_{\text{depon.}}$	odchylka tloušťky tenké vrstvy od hodnoty deponované tloušťky vrstvy
$\Delta_{\text{elipso.}}$	odchylka tloušťky tenké vrstvy od hodnoty tloušťky zjištěné pomocí elipsometrie

### Použité konstanty

$\hbar$	Redukovaná Planckova konstanta
$e$	velikost náboje elektronu

### Použité zkratky

SSD	suma čtverců směrodatné odchylky
ALD	depozice atomových vrstev
XPS	rentgenová fotoelektronová spektroskopie
CAE	mód konstantní průchozí energie
CRR	mód konstantního brzdného pole
UHV	velmi vysoké vakuum
SESSA	Simulation of Electron Spectra for Surface Analysis
DLD	Delay-line detektor

# A. Výsledná podoba sumy čtverců směrodatné odchylky (SSD)

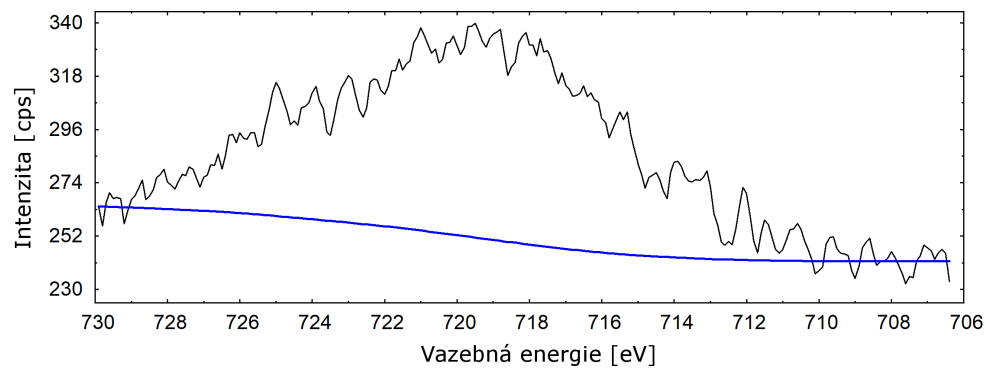
$$\begin{aligned}
 SSD_{Au} = & \left[ \frac{T(241,3) \cdot r_{Au3d_{3/2}}}{T(693,3) \cdot r_{Au3p}} - 1 \right]^2 + \left[ \frac{T(241,3) \cdot r_{Au3d_{5/2}}}{T(778,3) \cdot r_{Au3p}} - 1 \right]^2 & (A.1) \\
 & + \left[ \frac{T(241,3) \cdot r_{Au4s}}{T(2222,2) \cdot r_{Au3p}} - 1 \right]^2 + \left[ \frac{T(241,3) \cdot r_{Au4p_{1/2}}}{T(2341,6) \cdot r_{Au3p}} - 1 \right]^2 \\
 & + \left[ \frac{T(241,3) \cdot r_{Au4p_{3/2}}}{T(2438) \cdot r_{Au3p}} - 1 \right]^2 + \left[ \frac{T(241,3) \cdot r_{Au4d}}{T(2640,1) \cdot r_{Au3p}} - 1 \right]^2 \\
 & + \left[ \frac{T(241,3) \cdot r_{Au4f}}{T(2898,6) \cdot r_{Au3p}} - 1 \right]^2 + \left[ \frac{T(693,3) \cdot r_{Au3d_{5/2}}}{T(778,3) \cdot r_{Au3d_{3/2}}} - 1 \right]^2 \\
 & + \left[ \frac{T(693,3) \cdot r_{Au4s}}{T(2222,2) \cdot r_{Au3d_{3/2}}} - 1 \right]^2 + \left[ \frac{T(693,3) \cdot r_{Au4p_{1/2}}}{T(2341,6) \cdot r_{Au3d_{3/2}}} - 1 \right]^2 \\
 & + \left[ \frac{T(693,3) \cdot r_{Au4p_{3/2}}}{T(2438) \cdot r_{Au3d_{3/2}}} - 1 \right]^2 + \left[ \frac{T(693,3) \cdot r_{Au4d}}{T(2640,1) \cdot r_{Au3d_{3/2}}} - 1 \right]^2 \\
 & + \left[ \frac{T(693,3) \cdot r_{Au4f}}{T(2898,6) \cdot r_{Au3d_{3/2}}} - 1 \right]^2 + \left[ \frac{T(778,3) \cdot r_{Au4s}}{T(2222,2) \cdot r_{Au3d_{5/2}}} - 1 \right]^2 \\
 & + \left[ \frac{T(778,3) \cdot r_{Au4p_{1/2}}}{T(2341,6) \cdot r_{Au3d_{5/2}}} - 1 \right]^2 + \left[ \frac{T(778,3) \cdot r_{Au4p_{3/2}}}{T(2438) \cdot r_{Au3d_{5/2}}} - 1 \right]^2 \\
 & + \left[ \frac{T(778,3) \cdot r_{Au4d}}{T(2640,1) \cdot r_{Au3d_{5/2}}} - 1 \right]^2 + \left[ \frac{T(778,3) \cdot r_{Au4f}}{T(2898,6) \cdot r_{Au3d_{5/2}}} - 1 \right]^2 \\
 & + \left[ \frac{T(2222,2) \cdot r_{Au4p_{1/2}}}{T(2341,6) \cdot r_{Au4s}} - 1 \right]^2 + \left[ \frac{T(2222,2) \cdot r_{Au4p_{3/2}}}{T(2438) \cdot r_{Au4s}} - 1 \right]^2 \\
 & + \left[ \frac{T(2222,2) \cdot r_{Au4d}}{T(2640,1) \cdot r_{Au4s}} - 1 \right]^2 + \left[ \frac{T(2222,2) \cdot r_{Au4f}}{T(2898,6) \cdot r_{Au4s}} - 1 \right]^2 \\
 & + \left[ \frac{T(2341,6) \cdot r_{Au4p_{3/2}}}{T(2438) \cdot r_{Au4p_{1/2}}} - 1 \right]^2 + \left[ \frac{T(2341,6) \cdot r_{Au4d}}{T(2640,1) \cdot r_{Au4p_{1/2}}} - 1 \right]^2 \\
 & + \left[ \frac{T(2341,6) \cdot r_{Au4f}}{T(2898,6) \cdot r_{Au4p_{1/2}}} - 1 \right]^2 + \left[ \frac{T(2438) \cdot r_{Au4d}}{T(2640,1) \cdot r_{Au4p_{3/2}}} - 1 \right]^2 \\
 & + \left[ \frac{T(2438) \cdot r_{Au4f}}{T(2898,6) \cdot r_{Au4p_{3/2}}} - 1 \right]^2 + \left[ \frac{T(2640,1) \cdot r_{Au4f}}{T(2898,6) \cdot r_{Au4d}} - 1 \right]^2
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
SSD_{Cu} = & \left[ \frac{T(1887,6) \cdot r_{Cu2p}}{T(2051,6) \cdot r_{Cu2s}} - 1 \right]^2 + \left[ \frac{T(1887,6) \cdot r_{Cu3s}}{T(2861,8) \cdot r_{Cu2s}} - 1 \right]^2 \\
& + \left[ \frac{T(1887,6) \cdot r_{Cu3p}}{T(2908,1) \cdot r_{Cu2s}} - 1 \right]^2 + \left[ \frac{T(2051,6) \cdot r_{Cu3s}}{T(2861,8) \cdot r_{Cu2p}} - 1 \right]^2 \\
& + \left[ \frac{T(2051,6) \cdot r_{Cu3p}}{T(2908,1) \cdot r_{Cu2p}} - 1 \right]^2 + \left[ \frac{T(2861,8) \cdot r_{Cu3p}}{T(2908,1) \cdot r_{Cu3s}} - 1 \right]^2
\end{aligned} \tag{A.2}$$

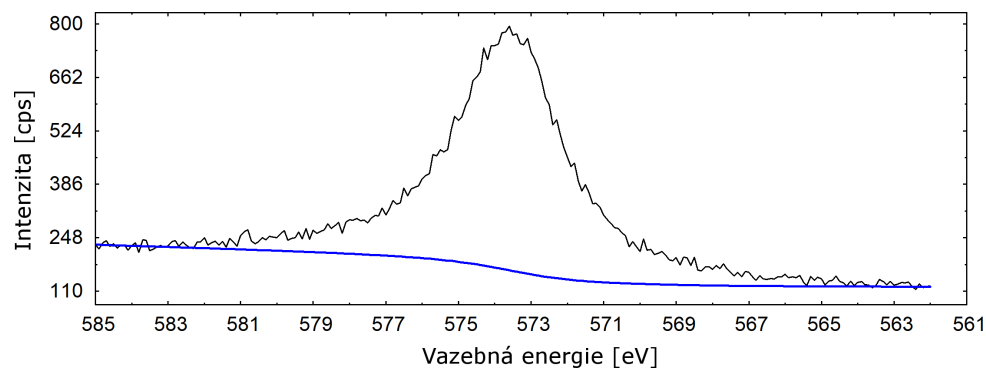
$$\begin{aligned}
SSD_{Ag} = & \left[ \frac{T(2265,3) \cdot r_{Ag3p}}{T(2411,3) \cdot r_{Ag3s}} - 1 \right]^2 + \left[ \frac{T(2265,3) \cdot r_{Ag3d}}{T(2613,2) \cdot r_{Ag3s}} - 1 \right]^2 \\
& + \left[ \frac{T(2265,3) \cdot r_{Ag4p}}{T(2923,3) \cdot r_{Ag3s}} - 1 \right]^2 + \left[ \frac{T(2411,3) \cdot r_{Ag3d}}{T(2613,2) \cdot r_{Ag3p}} - 1 \right]^2 \\
& + \left[ \frac{T(2411,3) \cdot r_{Ag4p}}{T(2923,3) \cdot r_{Ag3p}} - 1 \right]^2 + \left[ \frac{T(2613,2) \cdot r_{Ag4p}}{T(2923,3) \cdot r_{Ag3d}} - 1 \right]^2
\end{aligned} \tag{A.3}$$

$$SSD = SSD_{Cu} + SSD_{Au} + SSD_{Ag} \tag{A.4}$$

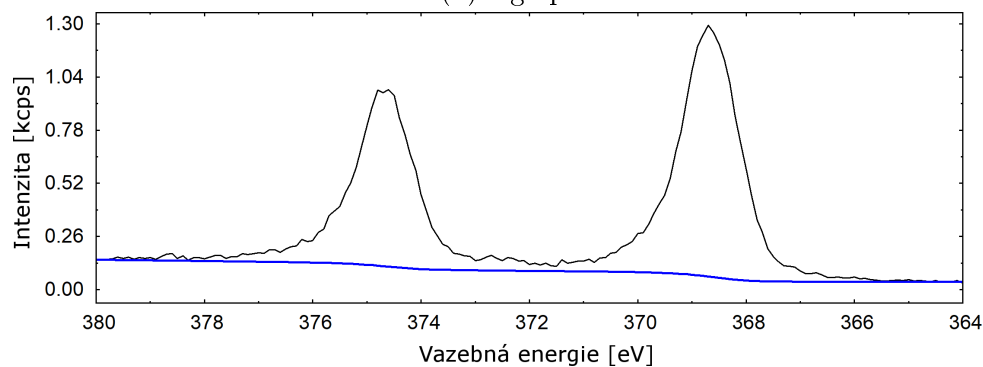
## B. Změřené standardní peaky



(a) Ag 3s

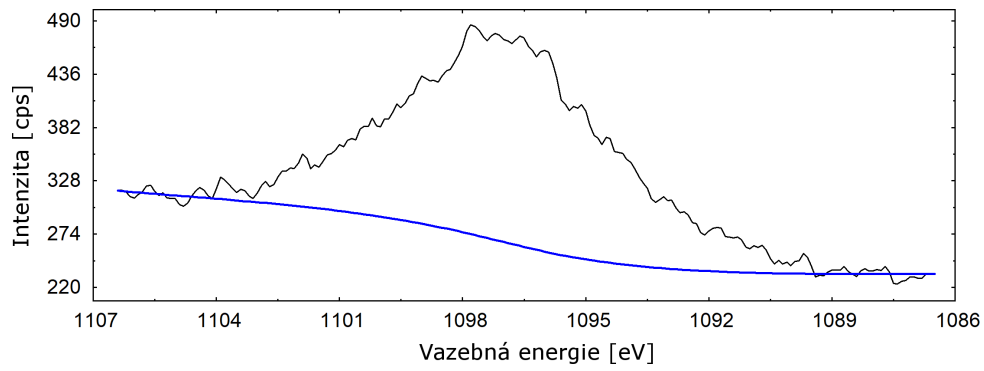


(b) Ag 3p

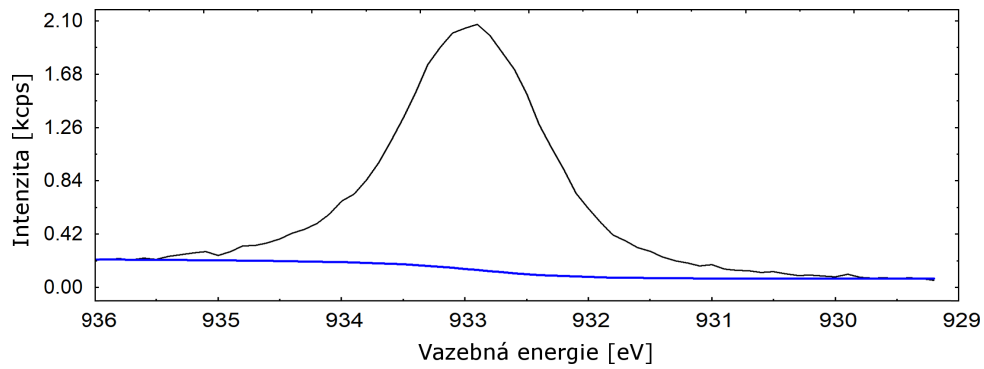


(c) Ag 3d

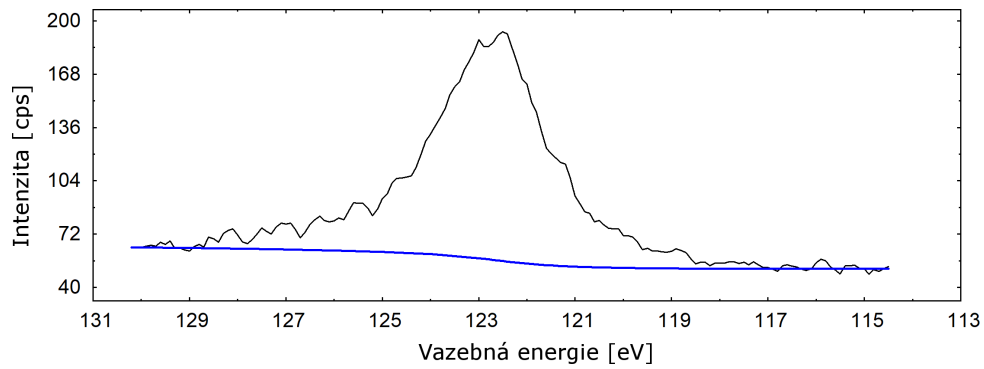
Obrázek B.1: Získané stříbrné peaky. Data změřená pro průchozí energii analyzátoru  $\Delta E = 80$  eV.



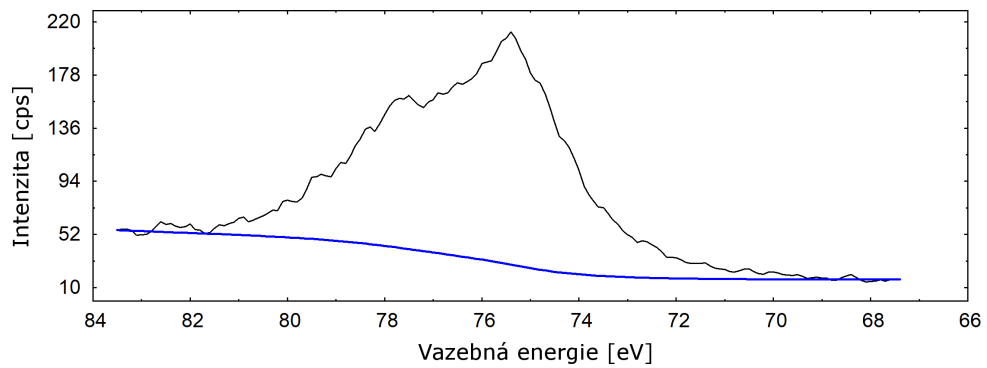
(a) Cu 2s



(b) Cu 2p



(c) Cu 3s

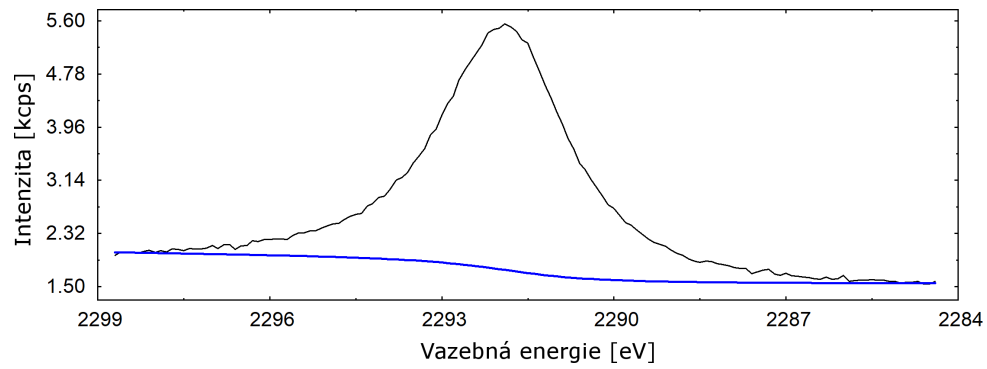


(d) Cu 3p

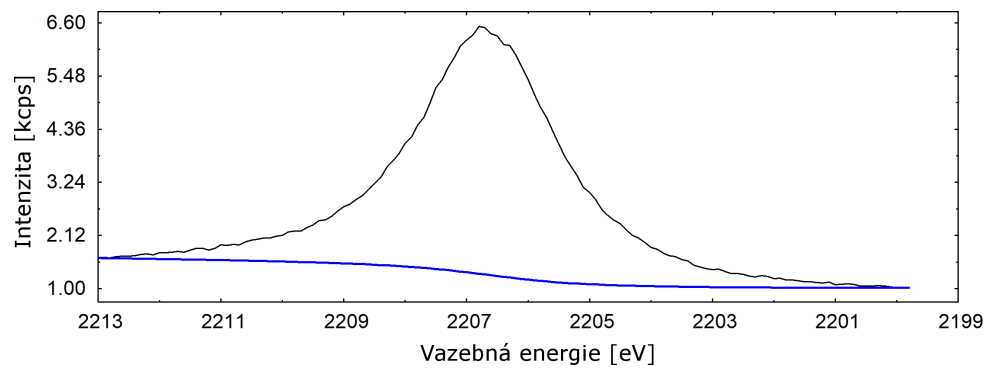
Obrázek B.2: Získané měděné peaky. Data změřená pro průchozí energii analyzátoru  $\Delta E = 80$  eV.



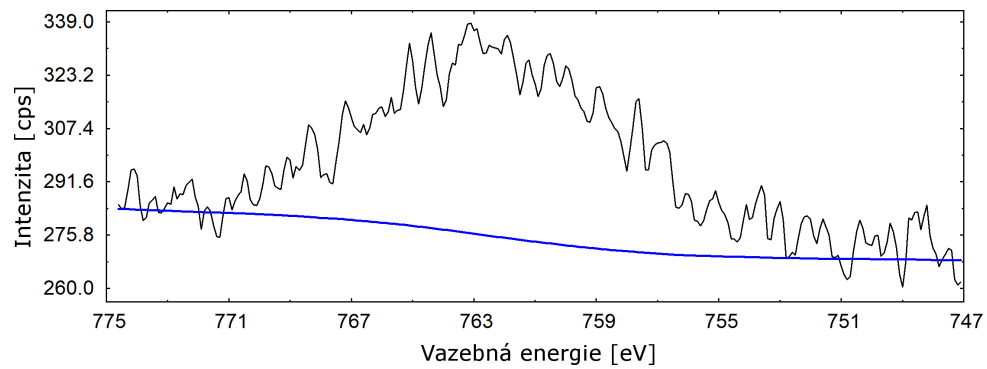
## B. ZMĚŘENÉ STANDARDNÍ PEAKY



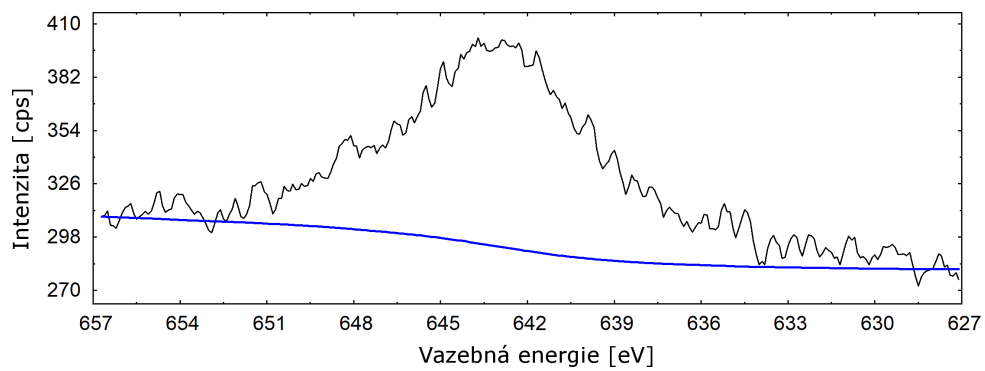
(a) Au 3d  $3/2$



(b) Au 3d  $5/2$

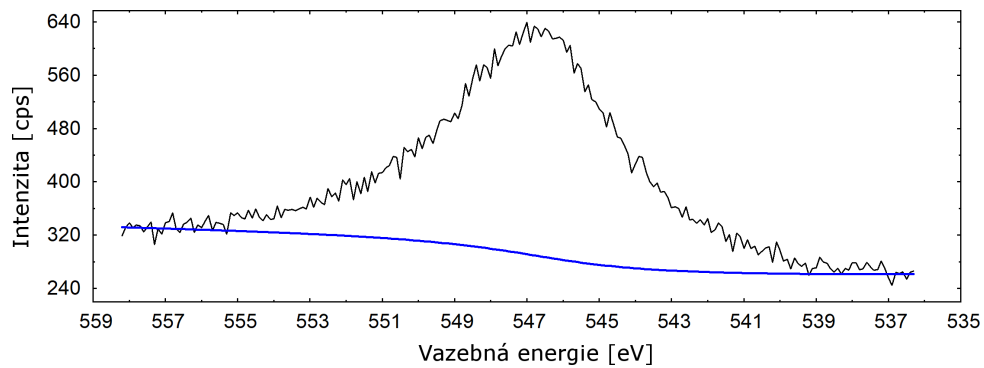


(c) Au 4s

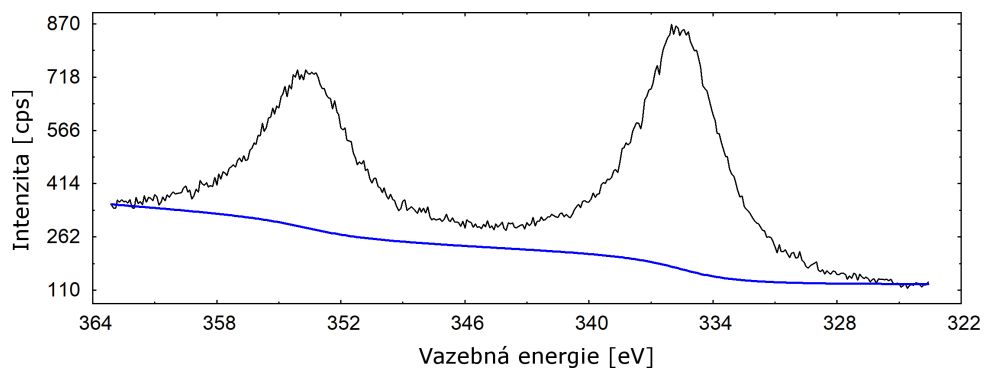


(d) Au 4p  $1/2$

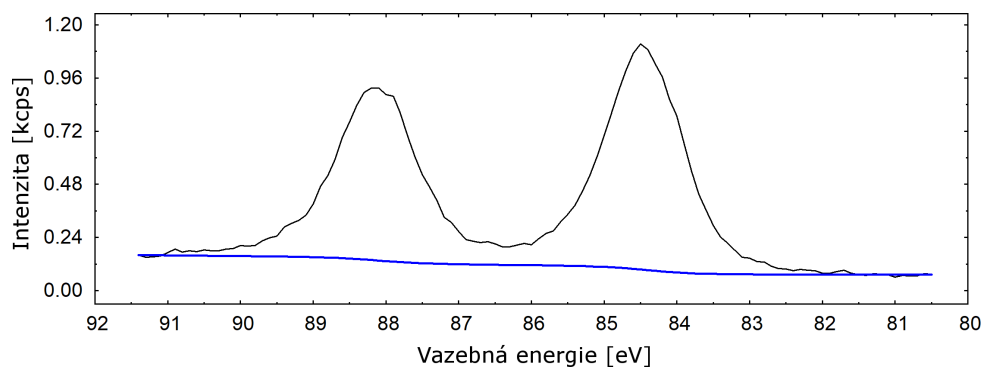
Obrázek B.3: Získané měřené peaky. Data změřená pro průchozí energii analyzátoru  $\Delta E = 80$  eV.



(a) Au 4p <sup>2/3</sup>



(b) Au 4d

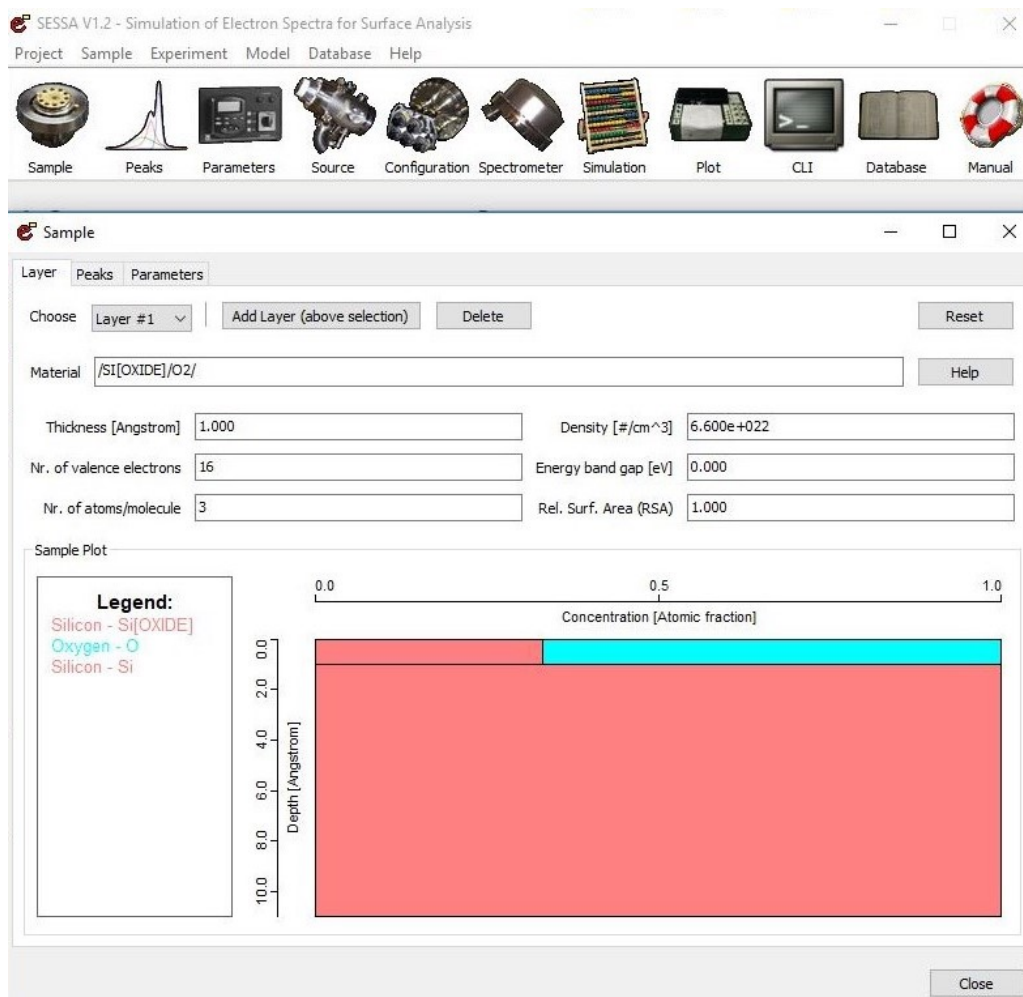


(c) Au 4f

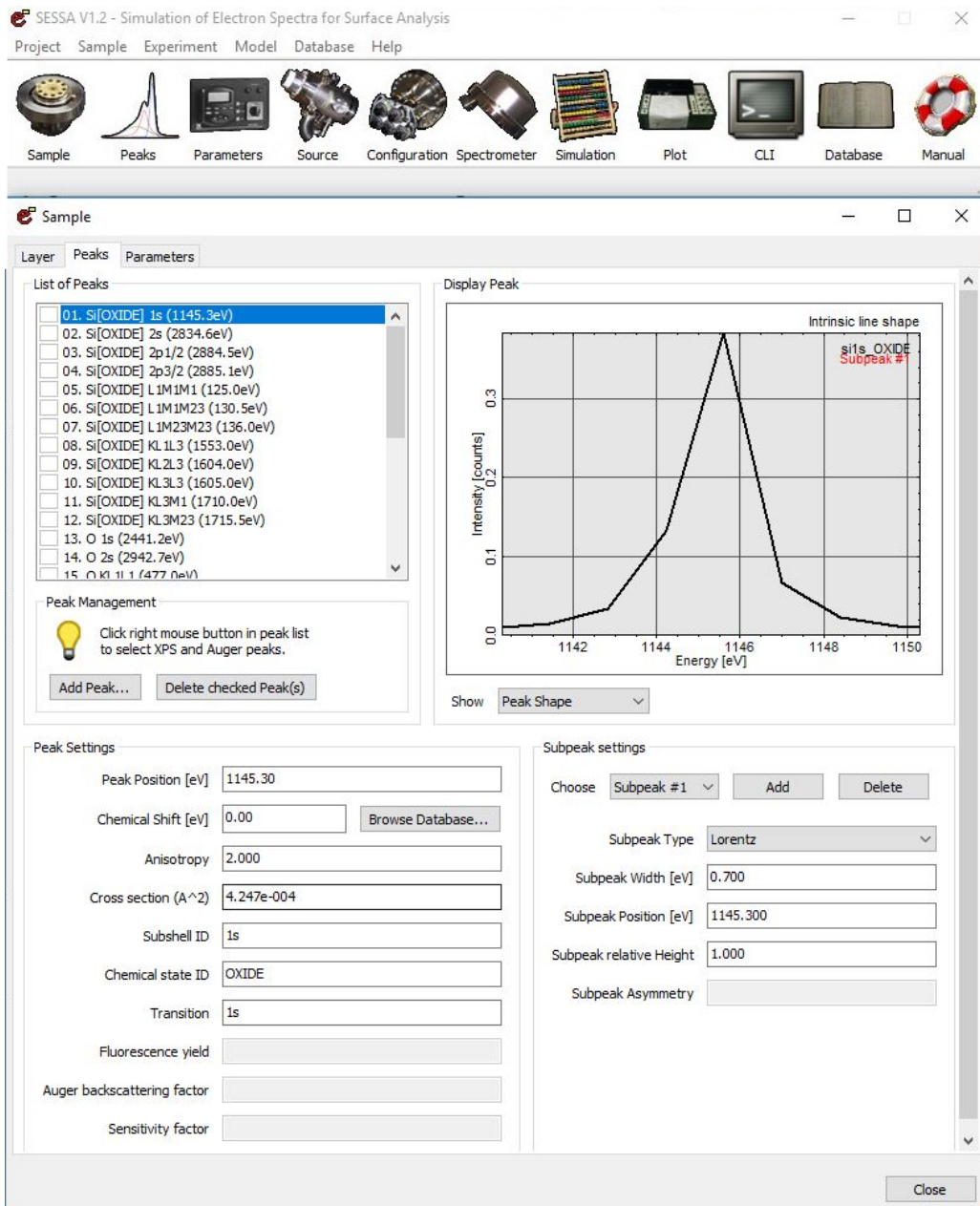
Obrázek B.4: Získané zlaté peaky. Data změřená pro průchozí energii analyzátoru  $\Delta E = 80$  eV.

## C. Simulation of Electron Spectra for Surface Analysis (SESSA)

V tomto dodatku je ukázáno prostředí programu Simulation of Electron Spectra for Surface Analysis (SESSA) version 1.2 a názorně popsany postup modelování teoretického fotoelektronového spektra.

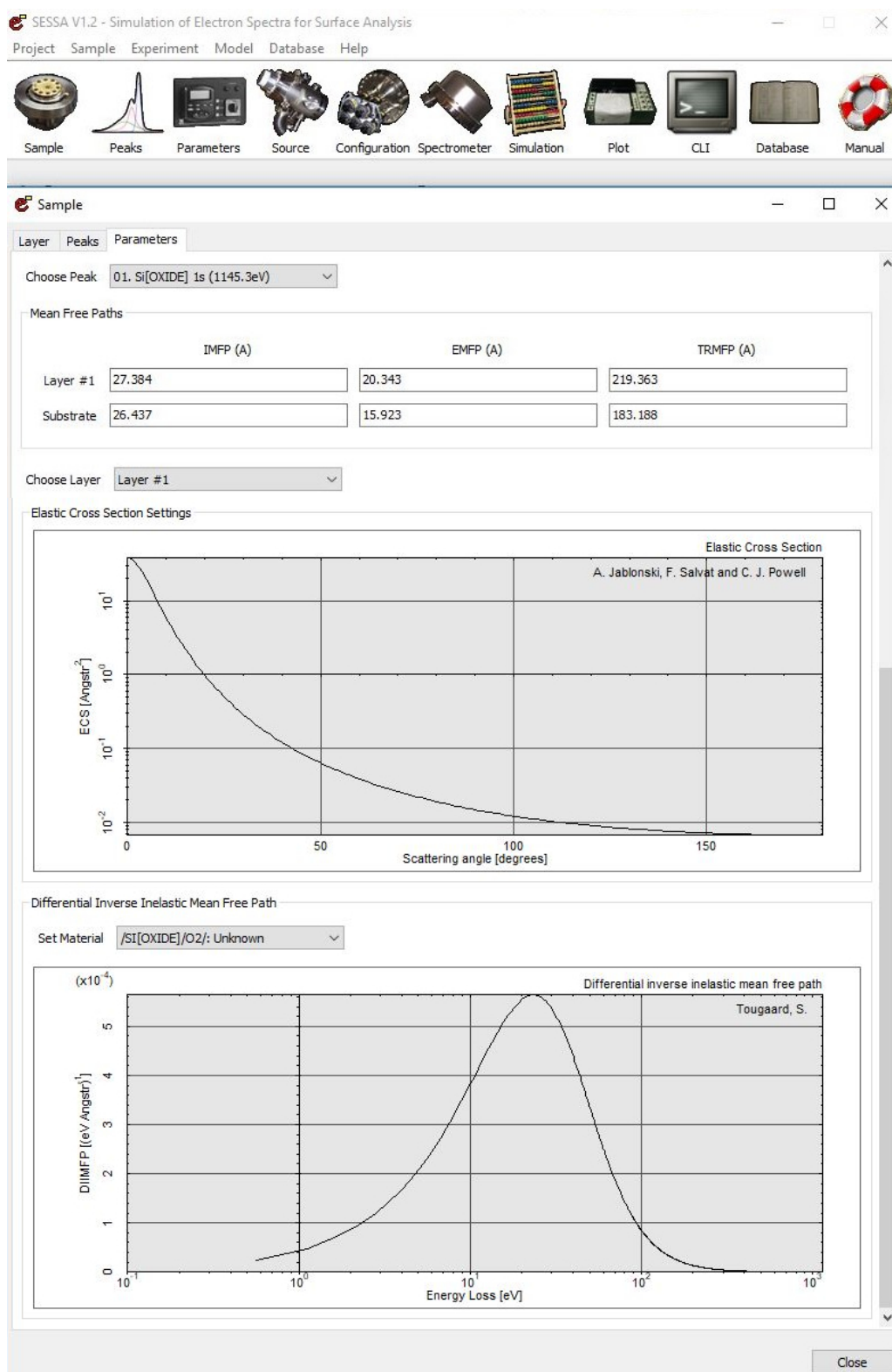


Obrázek C.1: Nejprve je potřeba určit materiálové složení substrátu a nanesené tenké vrstvy, tloušťku tenké vrstvy a její hustotu. Závislost velikosti intenzity jednotlivých peaků na tloušťce tenké vrstvy získáme právě pomocí výpočtu pro různé hodnoty tloušťky vrstvy.

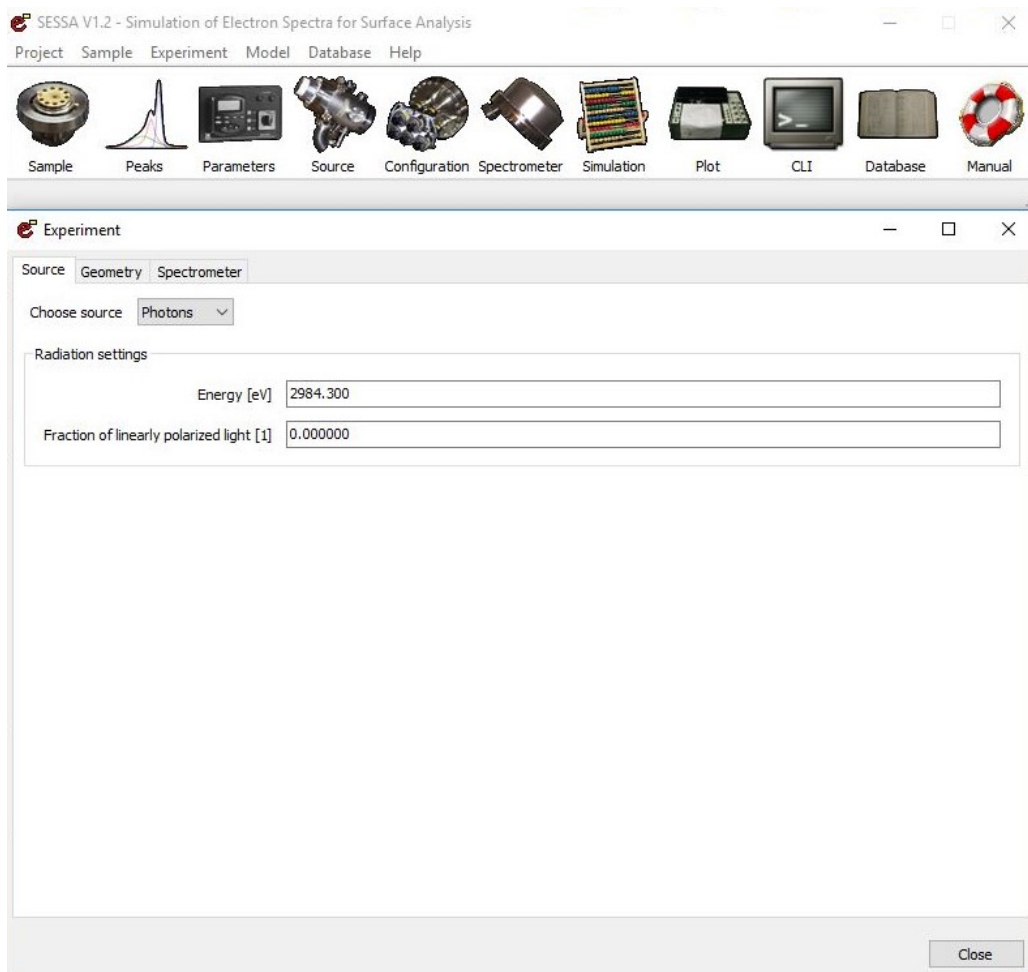


Obrázek C.2: Vzhledem k tomu, že je výpočet časově poměrně náročný, je dobré určit peaky, které mají být modelovány a zbytek smazat. Například v našem případě nebylo nutné simulovat Augerovy peaky.

### C. SIMULATION OF ELECTRON SPECTRA FOR SURFACE ANALYSIS (SESSA)

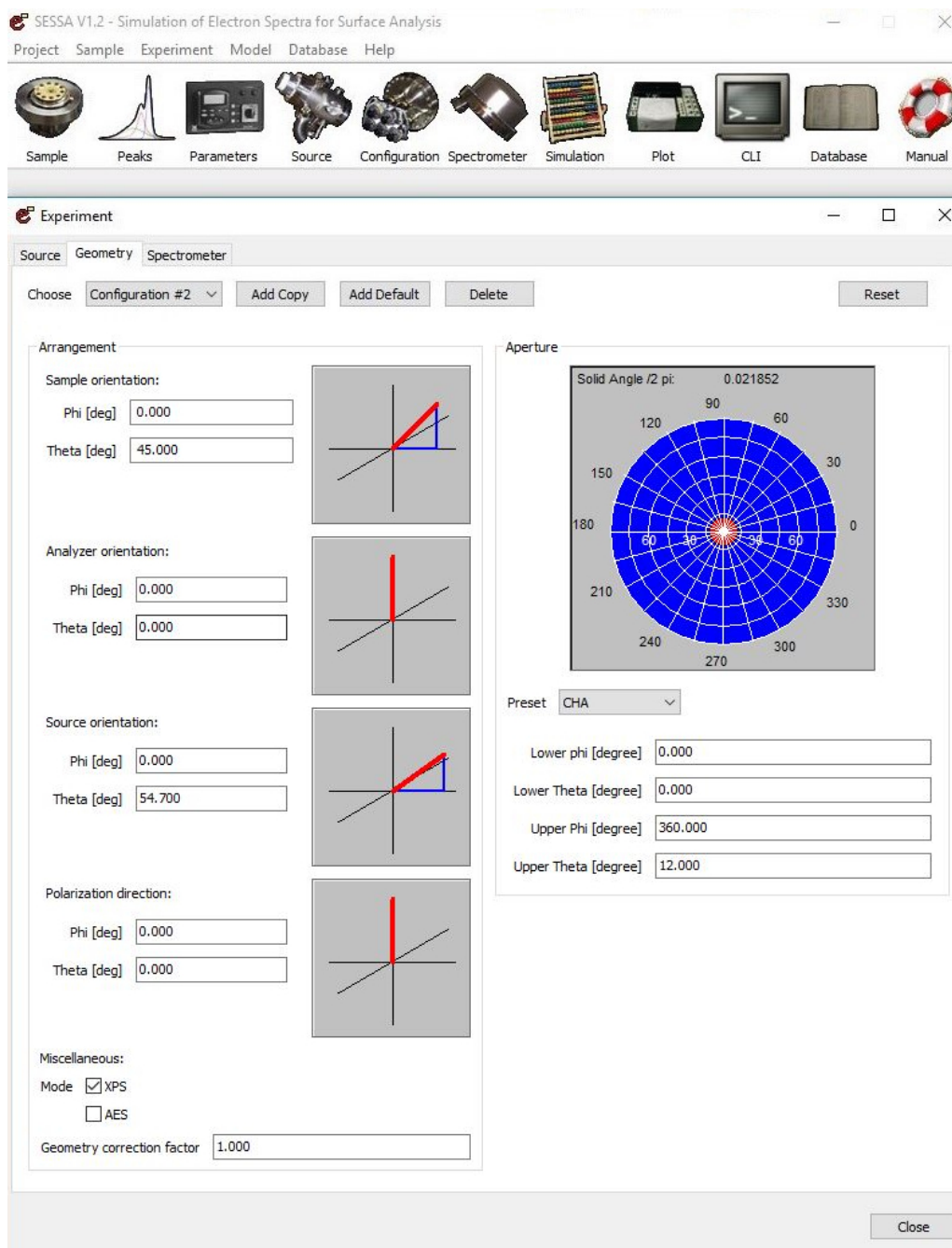


Obrázek C.3: Program SESSA obsahuje databázi účinných průřezů a neelastických středních volných drah, ze kterých čerpá potřebné hodnoty [24, 56].

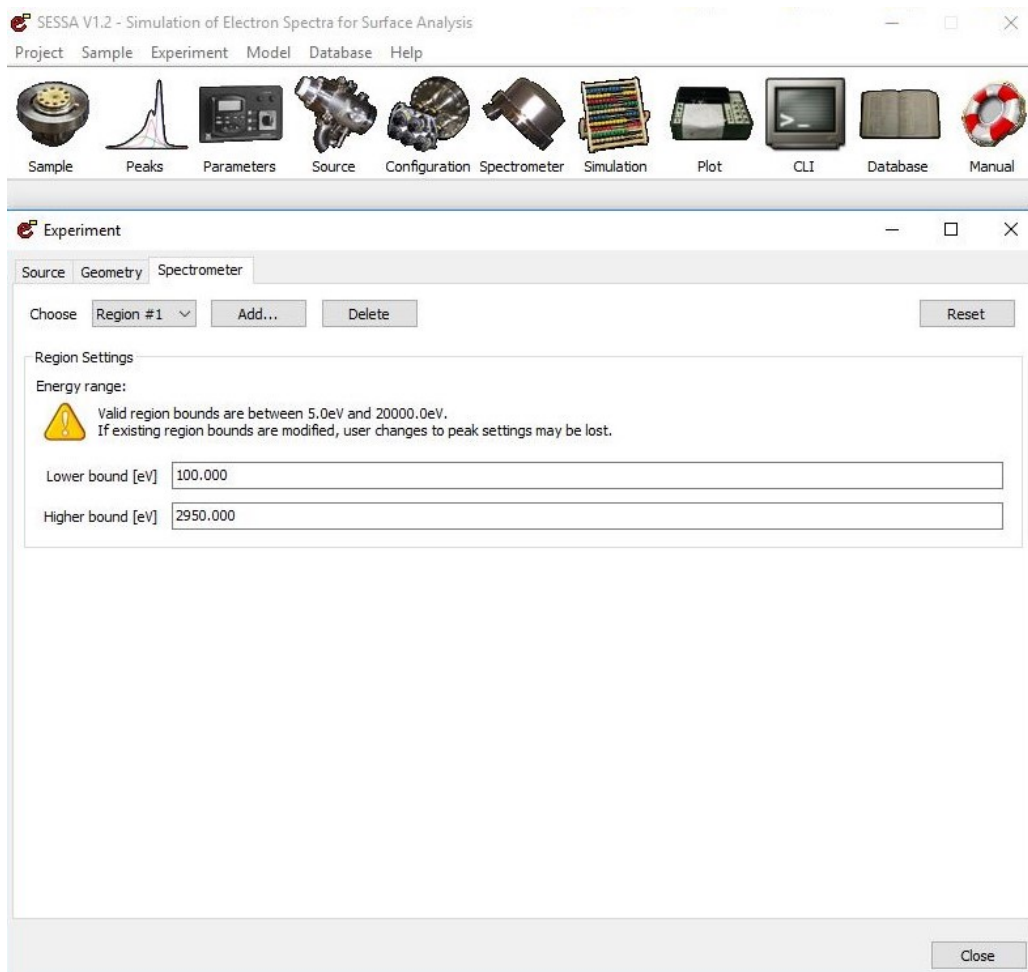


Obrázek C.4: Zásadní vliv na podobu fotoelektronového spektra má použité rentgenové záření a je nutné tedy zvolit jeho energii. V případě stříbrné anody to je 2984,3 eV.

### C. SIMULATION OF ELECTRON SPECTRA FOR SURFACE ANALYSIS (SESSA)



Obrázek C.5: Každý spektrometr může mít odlišné vzájemné uspořádání jednotlivých částí. Konfigurací geometrie použité při výpočtu můžeme nastavit i více, ale samotná doba výpočtu je poté násobně kratší.



Obrázek C.6: Nakonec je nutné nastavit, v jakém rozsahu má být dané fotoelektronové spektrum simulováno.



# D. Výpočet minima funkce

```
%% ZACHÁTEK
```

```
clc, clear all
```

```
%% NAMĚŘENÁ DATA A POČÁTEČNÍ PODMÍNKY
```

```
A=readtable('Standards.xlsx','Range','A1:A16');
```

```
x0=readtable('Standards.xlsx','Range','D1:D7');
```

```
%% KINETICKÁ ENERGIE PRO JEDNOTLIVÉ PEAKY
```

```
e=[2265,3    2411,3    2613,15   693,3    778,3    2222,2    2341,6
    2438     2640,1    2898,6    1887,6    2051,6    2861,8    2908,1];
```

```
q=1000;
```

```
e1=(e-q)/q;
```

```
e2=e1.^2;
```

```
e3=e1.^3;
```

```
e4=e1.^4;
```

```
%% TVAR VZORCE PRO TRANSMISI U JEDNOTLIVÝCH PEAKŮ
```

```
%Stříbro
```

```
a1=@(x)x(1)+x(2)*e1(1)+x(3)*e2(1)+x(4)*e3(1)+x(5)*e4(1)+x(6)*e(1)^x(7);
```

```
a2=@(x)x(1)+x(2)*e1(2)+x(3)*e2(2)+x(4)*e3(2)+x(5)*e4(2)+x(6)*e(2)^x(7);
```

```
a3=@(x)x(1)+x(2)*e1(3)+x(3)*e2(3)+x(4)*e3(3)+x(5)*e4(3)+x(6)*e(3)^x(7);
```

```
%Zlato
```

```
b1=@(x)x(1)+x(2)*e1(4)+x(3)*e2(4)+x(4)*e3(4)+x(5)*e4(4)+x(6)*e(4)^x(7);
```

```
b2=@(x)x(1)+x(2)*e1(5)+x(3)*e2(5)+x(4)*e3(5)+x(5)*e4(5)+x(6)*e(5)^x(7);
```

```
b3=@(x)x(1)+x(2)*e1(6)+x(3)*e2(6)+x(4)*e3(6)+x(5)*e4(6)+x(6)*e(6)^x(7);
```

```
b4=@(x)x(1)+x(2)*e1(7)+x(3)*e2(7)+x(4)*e3(7)+x(5)*e4(7)+x(6)*e(7)^x(7);
```

```
b5=@(x)x(1)+x(2)*e1(8)+x(3)*e2(8)+x(4)*e3(8)+x(5)*e4(8)+x(6)*e(8)^x(7);
```

```
b6=@(x)x(1)+x(2)*e1(9)+x(3)*e2(9)+x(4)*e3(9)+x(5)*e4(9)+x(6)*e(9)^x(7);
```

```
b7=@(x)x(1)+x(2)*e1(10)+x(3)*e2(10)+x(4)*e3(10)+x(5)*e4(10)+x(6)*e(10)^x(7);
```

```
%Měď
```

```
c1=@(x)x(1)+x(2)*e1(11)+x(3)*e2(11)+x(4)*e3(11)+x(5)*e4(11)+x(6)*e(11)^x(7);
```

```
c2=@(x)x(1)+x(2)*e1(12)+x(3)*e2(12)+x(4)*e3(12)+x(5)*e4(12)+x(6)*e(12)^x(7);
```

```
c3=@(x)x(1)+x(2)*e1(13)+x(3)*e2(13)+x(4)*e3(13)+x(5)*e4(13)+x(6)*e(13)^x(7);
```

```
c4=@(x)x(1)+x(2)*e1(14)+x(3)*e2(14)+x(4)*e3(14)+x(5)*e4(14)+x(6)*e(14)^x(7);
```

```
%% SSD FUNKCE A JEJÍ MINIMALIZACE
```

```
ssd1=@(x)(a1(x)*A(2)/(a2(x)*A(1))-1)^2+(a1(x)*A(3)/(a3(x)*A(1))-1)^2  
      +(a2(x)*A(3)/(a3(x)*A(2))-1)^2
```

```
ssd2=@(x)(b1(x)*A(5)/(b2(x)*A(4))-1)^2+(b1(x)*A(6)/(b3(x)*A(4))-1)^2  
      +(b1(x)*A(7)/(b4(x)*A(4))-1)^2+(b1(x)*A(8)/(b5(x)*A(4))-1)^2  
      +(b1(x)*A(9)/(b6(x)*A(4))-1)^2+(b1(x)*A(10)/(b7(x)*A(4))-1)^2  
      +(b2(x)*A(6)/(b3(x)*A(5))-1)^2+(b2(x)*A(7)/(b4(x)*A(5))-1)^2  
      +(b2(x)*A(8)/(b5(x)*A(5))-1)^2+(b2(x)*A(9)/(b6(x)*A(5))-1)^2  
      +(b2(x)*A(10)/(b7(x)*A(5))-1)^2+(b3(x)*A(7)/(b4(x)*A(6))-1)^2  
      +(b3(x)*A(8)/(b5(x)*A(6))-1)^2+(b3(x)*A(9)/(b6(x)*A(6))-1)^2  
      +(b3(x)*A(10)/(b7(x)*A(6))-1)^2+(b4(x)*A(8)/(b5(x)*A(7))-1)^2  
      +(b4(x)*A(9)/(b6(x)*A(7))-1)^2+(b4(x)*A(10)/(b7(x)*A(7))-1)^2  
      +(b5(x)*A(9)/(b6(x)*A(8))-1)^2+(b5(x)*A(10)/(b7(x)*A(8))-1)^2  
      +(b6(x)*A(10)/(b7(x)*A(9))-1)^2
```

```
ssd3=@(x)(c1(x)*A(12)/(c2(x)*A(11))-1)^2+(c1(x)*A(13)/(c3(x)*A(11))-1)^2  
      +(c1(x)*A(14)/(c4(x)*A(11))-1)^2+(c2(x)*A(13)/(c3(x)*A(12))-1)^2  
      +(c2(x)*A(14)/(c4(x)*A(12))-1)^2+(c3(x)*A(14)/(c4(x)*A(13))-1)^2;
```

```
ssd=@(x)ssd1(x)+ssd2(x)+ssd3(x);
```

```
options=optimset('MaxFunEvals',1E5,'MaxIter',1E5,'TolX',1E-30);
```

```
x=fminsearch(ssd,x0,options)
```

```
%% TRANSMISNÍ FUNKCE
```

```
T=@(E)x(1)+x(2)*(E-q)/q+x(3)*((E-q)/q)^2+x(4)*((E-q)/q)^3+x(5)*((E-q)/q)^4  
      +x(6)*E^x(7);
```

## E. Derivace funkce poměru intenzit

Jak bylo zmíněno v kapitole 6.2, závislost intenzity tenké vrstvy, případně substrátu, můžeme psát ve tvaru:

$$I_{\text{Si } 1\text{s}} = A \exp(Bt) \quad (\text{E.1})$$

$$I_{\text{SiO}_2 \text{ } 1\text{s}} = C [1 - \exp(Dt)] \quad (\text{E.2})$$

$$I_{\text{Si } 2\text{p}} = E \exp(Ft) + G \exp(Ht) \quad (\text{E.3})$$

$$I_{\text{SiO}_2 \text{ } 2\text{p}} = I [1 - \exp(Jt)] + K [1 - \exp(Lt)] \quad (\text{E.4})$$

kde  $A, \dots, L$  jsou koeficienty, jejichž hodnota je uvedena v tabulce 6.3.

Derivace jednotlivých poměrů intenzit poté vypadají následovně:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left( \frac{I_{\text{SiO}_2 \text{ } 2\text{p}}}{I_{\text{Si } 2\text{p}}} \right) &= \frac{[EF \exp(Ft) + GH \exp(Ht)] \{I[\exp(Jt) - 1] + K[\exp(Lt) - 1]\}}{[E \exp(Ft) + G \exp(Ht)]^2} \quad (\text{E.5}) \\ &\quad - \frac{IJ \exp(Jt) + KL \exp(Lt)}{E \exp(Ft) + G \exp(Ht)} \end{aligned}$$

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{I_{\text{SiO}_2 \text{ } 1\text{s}}}{I_{\text{Si } 1\text{s}}} \right) = \frac{BC \exp(-Bt)(\exp(Dt) - 1)}{A} - \frac{CD \exp(-Bt) \exp(Dt)}{A} \quad (\text{E.6})$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left( \frac{I_{\text{SiO}_2 \text{ } 2\text{p}}}{I_{\text{SiO}_2 \text{ } 1\text{s}}} \right) &= \frac{IJ \exp(Jt) + KL \exp(Lt)}{C[\exp(Dt) - 1]} \quad (\text{E.7}) \\ &\quad - \frac{D \exp(Dt) \{I[\exp(Jt) - 1] + K[\exp(Lt) - 1]\}}{C[\exp(Dt) - 1]^2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left( \frac{I_{\text{Si } 2\text{p}}}{I_{\text{Si } 1\text{s}}} \right) &= \frac{\exp(-Bt) [EF \exp(Ft) + GH \exp(Ht)]}{A} \quad (\text{E.8}) \\ &\quad - \frac{B \exp(-Bt) [E \exp(Ft) + G \exp(Ht)]}{A} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left( \frac{I_{\text{SiO}_2 \text{ } 1\text{s}}}{I_{\text{Si } 2\text{p}}} \right) &= \frac{C[EF \exp(Ft) + GH \exp(Ht)][\exp(Dt) - 1]}{[E \exp(Ft) + G \exp(Ht)]^2} \quad (\text{E.9}) \\ &\quad - \frac{CD \exp(Dt)}{E \exp(Ft) + G \exp(Ht)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left( \frac{I_{\text{SiO}_2 \text{ } 2\text{p}}}{I_{\text{Si } 1\text{s}}} \right) &= \frac{B \exp(-Bt) \{I[\exp(Jt) - 1] + K[\exp(Lt) - 1]\}}{A} \quad (\text{E.10}) \\ &\quad - \frac{\exp(-Bt) [IJ \exp(Jt) + KL \exp(Lt)]}{A} \end{aligned}$$