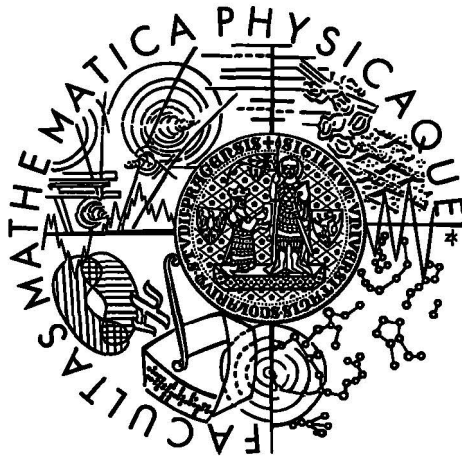


**Univerzita Karlova v Praze  
Matematicko-fyzikální fakulta**

# **DIPLOMOVÁ PRÁCE**



**Petr Blumentrit**

**Nedestruktivní hloubkové profilování velmi tenkých kovových  
vrstev elektronově-spektroskopickými metodami**

**Katedra elektroniky a vakuové fyziky**

**Vedoucí diplomové práce: Doc. RNDr. Jiří Pavluch, CSc.**

**Studijní program: Fyzika povrchů a ionizovaných prostředí**

Rád bych poděkoval především vedoucímu diplomové práce panu Doc. RNDr. Jiřímu Pavluchovi, CSc., za jeho obětavý přístup nejen v období zdravotních problémů, obrovskou trpělivost a neomezenou zásobu rad při řešení problémů, bez kterých by tato práce nebyla nikdy hotová. Dále bych rád poděkoval svému konzultantovi Doc. RNDr. Václavu Nehasilovi, CSc. za pomoc při řešení technických problémů a za jeho postřehy, které mi přinášely značnou inspiraci při práci.

Rád bych také poděkoval kolegovi Mgr. Milošovi Cabalovi za pomoc při měření rentgenových fotoelektronových spekter, konzultaci a cenné rady, stejně tak paní RNDr. Kateřině Veltruské, CSc. a panu profesorovi RNDr. Vladimírovi Matolínovi, DrSc. za to, že tato měření umožnili.

V neposlední řadě děkuji všem pracovníkům skupiny povrchů za jejich pomoc při získávání podkladů použitých v této práci.

*Prohlašuji, že jsem svou diplomovou práci napsal samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů. Souhlasím se zapůjčováním práce.*

V Praze dne 22. srpna 2006

Petr Blumentrit

**Obsah**

Abstrakt.....	1
Seznam použitých symbolů a zkratek.....	2
I. Úvod.....	6
II. Teoretická část.....	8
1. Elektronové spektroskopie.....	8
1.1 Princip rentgenové fotoelektronové spektroskopie.....	8
1.2 Princip Augerovy elektronové spektroskopie.....	10
2. Elektronová spektra a jejich zpracování.....	13
2.1 Přímé fotoelektronové spektrum.....	13
2.2 Zpracování přímého elektronového spektra.....	17
2.2.1 Transmisní funkce spektrometru CHA.....	17
2.2.2 Odečítání pozadí v přímém spektru.....	19
2.3 Augerovo elektronové spektrum.....	22
2.4 Zpracování Augerova elektronového spektra.....	24
2.4.1 Transmisní funkce spektrometru RFA.....	26
2.4.2 Přístrojová a číslicová derivace elektronového spektra.....	28
3. Vrstevnaté systémy.....	32
3.1 Model vrstva-substrát.....	33
3.2 Lichoběžníkový model.....	34
3.3 Cumpsonův model.....	34
3.4 Exponenciální model.....	35
4. Simulace elektronového spektra.....	36
4.1 Nastavení a parametry programu.....	36
4.2 Princip výpočtu.....	38
III. Experimentální část.....	44
5. Popis měřicích aparatur.....	44
5.1 Popis aparatury pro měření AES.....	44

5.2	Popis aparatury pro měření XPS.....	46
6.	Analýza elektronových spekter.....	48
6.1	Zpracování píků spektra.....	48
6.1.1	Fotoelektronové píky.....	48
6.1.2	Augerovy píky.....	56
6.2	Dvouprvkový systém.....	60
6.2.1	XPS spektrum dvouprvkového vzorku.....	63
6.2.2	AES spektrum dvouprvkového vzorku.....	66
6.3	N-prvkový systém.....	67
6.3.1	Fotoelektronové spektrum N-prvkového vzorku.....	71
6.3.2	Augerovo spektrum N-prvkového vzorku.....	73
6.4	Obecný vícevrstvý systém s několika prvky.....	76
6.4.1	Aplikace postupu na XPS spektrum.....	80
IV.	Diskuse.....	84
V.	Závěr.....	87
VI.	Literatura.....	88

## Abstrakt

**Název práce:** Nedestruktivní hloubkové profilování velmi tenkých kovových vrstev elektronově-spektroskopickými metodami

**Autor:** Petr Blumentrit

**Katedra:** Katedry elektroniky a vakuové fyziky

**Vedoucí diplomové práce:** Doc. RNDr. Jiří Pavluch, CSc.

**E-mail vedoucího:** Jiri.Pavluch@mff.cuni.cz

**Abstrakt:** V této práci se zabýváme studiem použití elektronových spekter vytvořených počítačovou simulací a jejich porovnáním se spektry naměřenými za účelem vytvoření hloubkových profilů vzorků. Studována jsou jak přímá fotoelektronová spektra, tak i Augerova spektra v derivovaném tvaru.

**Klíčová slova:** AES, XPS, simulace, vrstevnatý systém, pozadí, transmisní funkce, hloubkový profil

## Abstract

**Title:** Nondestructive depth profiling of very thin metal layers by means of electron spectroscopic methods

**Author:** Petr Blumentrit

**Department:** Department of Electronics and Vacuum Physics

**Supervisor:** Doc. RNDr. Jiří Pavluch, CSc.

**Supervisor's E-mail:** Jiri.Pavluch@mff.cuni.cz

**Abstract:** Using of electron spectra generated by computer simulation and their comparison with measured spectra in order to form depth profiles of specimens is studied in this work. Direct photoelectron spectra and derived Auger spectra are investigated.

**Keywords:** AES, XPS, simulation, layered system, background, transmission function, depth profile

## Seznam použitých symbolů a zkratk

$E$	energie
$N(E)$	rozdělení elektronů
$E_K^V$	kinetická energie elektronu vzhledem ke vzorku
$h$	Planckova konstanta
$\nu$	frekvence elektromagnetického vlnění
$E_B^F$	vazebná energie elektronu vztažená k Fermiho mezi
$\phi$	výstupní práce vzorku
$\phi_S$	výstupní práce vzorku vzhledem ke spektrometru
$E_K$	kinetická energie elektronu vzhledem ke spektrometru
$E_{rel}$	relaxační energie
$E_K^{MAX}$	pozice vrcholu píku
$\Delta E$	pološířka píku
$\Delta E_p$	šířka rozdělení energetického zdroje
$\Delta E_A$	rozlišení analyzátoru
$\Delta E_n$	vlastní rozšíření linie
$I_{ID}$	intenzita spektra bez přístrojového vlivu
$T(E)$	transmisní funkce závislá na energii
$E_p$	Pass energy, průletová energie
$N_0^I(E_K)$	naměřené spektrum v kinetických energiích po korekci s ohledem na transmisní funkci spektrometru
$I_M$	měřená intenzita spektra
$I_{ID}$	intenzita spektra bez přístrojového vlivu
$T(E)$	transmisní funkce závislá na energii
$E_p$	Pass energy, průletová energie
$N_A(E)$	rozdělení Augerova píku, rozdělení Augerových elektronů
$I_A$	maximální intenzita píku
$n_S(E)$	rozdělení sekundárních elektronů generovaných primárním proudem
$n_{RP}(E)$	rozdělení redistribuovaných elektronů z primárního proudu
$n_{SA}(E)$	sekundární elektrony buzené Augerovými elektrony
$S_S(E)$	měřené rozdělení sekundárních elektronů generovaných primárním proudem
$S_{SA}(E)$	měřené sekundární elektrony buzené Augerovými elektrony
$S_A(E)$	měřené sekundární elektrony buzené Augerovými elektrony
$E_i$	diskrétní hodnota energie

$\Delta E_s$	krok mezi dvěma hodnotami v digitalizovaném spektru
$Y_i$	diskrétní změřená intenzita spektra
$Z_i$	diskrétní hodnoty rozdělení augerova píku
$I^\infty$	intenzita pocházející ze vzorku nekonečné tloušťky
$F_0(E)$	energetické rozdělení elektronů v látce
$g(\tilde{\Omega})$	úhlové rozdělení elektronů
$c(z_0)$	koncentrační průběh
$G(s, T, \mu)$	celková změna energie a směru pohybu elektronu
$\delta(T)$	delta-funkce
$I^H$	maximální hodnota píku v derivovaném tvaru
$Y(E, \tilde{\Omega})$	měřené energetické rozdělení elektronů
$\varpi(T, \mu)$	normalizovaná diferenciální inverzní střední volná dráha
$N_m^{(i)}(E)$	naměřená derivace energetického rozdělení elektronů
$\Delta E_M$	modulační složka energie
$\varpi_i(T)$	normalizovaná diferenciální inverzní zpětná neelastická střední volná dráha (DIIMFP)
$\varpi_e$	normalizovaný účinný průřez elastické interakce
$W_N$	relativní pravděpodobnost
$Q(s, \mu)$	rozdělení dráhy elektronu v nekonečně malém objemu
$T_m(E)$	člen transmisní funkce popisující vliv modulace
$T_{pr}(E)$	člen transmisní funkce popisující rozdělení primárního svazku
$N_m^{(i)}$	derivace přístrojově nezatíženého energetického rozdělení elektronů
$\Gamma_N(T, \mu)$	fluktuační rozdělení směru pohybu a energetické ztráty po N
$E_B$	konečný bod rozdělení píku
$S_M(E)$	měřené spektrum s uvážením přístrojového vlivu
$N(E_i)$	diskrétní hodnota intenzity
$n_e$	počet elastických interakcí elektronu
$\sigma_e$	účinný průřez elastické interakce
$C_{ni}$	parciální intenzita
$j$	kvantové číslo celkového momentu hybnosti
$I^D$	minimální hodnota píku v derivovaném tvaru
$l$	orbitální kvantové číslo
$S_{ID}(E)$	měřené spektrum bez přístrojového vlivu
$\tau$	doba života díry vzniklé při ionizaci
$\sigma$	odchylka rozdělení
$\varepsilon$	amplituda střídavého napětí po modulaci
$\lambda$	celková střední volná dráha

$\mu$	cosinus úhlu odrazu $\theta$
$\omega$	modulační frekvence
$\mu''$	úhel rozptylu před N. kolizí
$\lambda_e$	elastická střední volná dráha
$\lambda_i$	neelastická střední volná dráha
$a$	reálný exponent
$b$	pološířka píku
$c$	koncentrace
$E_D$	diferenciální krok
$E_S$	hodnota modulačního napětí peak-to-peak
$E_{SG}$	interval vyhlazovacího polynomu metody Savitzky-Golay
$d$	spektrální hodnota peak-to-peak
$h$	hloubka, tloušťka
$I[x_i]$	numerická hodnota integrálu v bodě $x_i$
$n_i$	počet neelastických interakcí elektronu
$R$	poměr velikosti energie elektronu vstupujícího do analyzátoru a jeho energie při průletu analyzátozem, poměr intenzit píků
$S(E)$	měřený signál
$S_0$	zdrojová rozdělovací funkce
$T$	velikost energetické ztráty
$T'$	energetická ztráta pro N. kolizi
$T''$	energetická ztráta pro N-1. kolizí
$x$	proměnná x
$x_0$	střed rozdělení píku
$y$	funkční hodnoty, závislá proměnná
$i$	relativní intenzita
$\alpha$	koeficient úměrnosti mezi tloušťkou vrstvy a elektronovým signálem
$\beta$	koeficient úměrnosti mezi koncentrací prvků ve vrstvě a elektronovým signálem
$\gamma$	koeficient úměrnosti mezi tloušťkou vrstvy a elektronovým signálem
$y_0$	Nulová hodnota píku
a.u.	arbitrary units, libovolné jednotky
A	area, plocha pod píkem, maximální intenzita píku
AES	Auger Elektron Spectroscopy, Augerova elektronová spektroskopie
B	konstanta
C	konstanta
CAE	Constant Analyzer Energy (Constant Analyzer Transmission CAT, Fixed Analyzer Transmission FAT) - mód konstantní průletové energie



CRR	Constant Retard Ratio (Fixed Retard Ratio FRR) - mód konstantního brzděného poměru
DIIMFP	normalizovaná diferenciální inverzní zpětná neelastická střední volná dráha
EPES	Elastic Peak Elektron Spectroscopy - elektronová spektroskopie elastického píku
CHA	Concentric Hemispherical Analyser, hemisférický analyzátor
<i>K</i>	konstanta
<i>k</i>	konstanta
<i>m</i>	reálný exponent
<i>n</i>	hlavní kvantové číslo
<i>N</i>	počet bodů rozdělení, počet interakcí
PIA	Partial Intensity Approach, výpočetní metoda
RFA	Retarding Field Analyzer, analyzátor s brdným polem
<i>s</i>	dráha
SESSA	Simulation of Elektron Spectra for Surface Analysis, simulace elektronových spekter pro povrchovou analýzu
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy, rentgenová fotoelektronová spektroskopie

## I. Úvod

Metody elektronové spektroskopie patří dnes k jedněm z nejrozšířenějších způsobů povrchové analýzy, lze se s nimi setkat téměř na každém pracovišti zabývajícím se výzkumem materiálů a jejich povrchů.

Tyto metody jsou nepostradatelným nástrojem jak při kvalitativní, tak i kvantitativní analýze vzorků a jejich intenzivní výzkum probíhá od padesátých let minulého století.

Ačkoli lze pouze ze spektra obtížně odhadovat rozmístění prvků ve vzorku bez předchozí hlubší analýzy problému, lze některé metody (především AES – Auger Elektron Spectroscopy, Augerovu elektronovou spektroskopii) zkombinovat s dalšími technikami a provést hloubkový profil vzorku pomocí odprašování a měření elektronového spektra v závislosti na počtu odprašených vrstev materiálu.

Tato technika ovšem přináší kromě specifických těžkostí metody (jako je například preferenčním odprašování) jeden zásadní problém: vzorek je při analýze zničen a není tedy možné ho použít pro další experiment (například opakované vystavování působení plynů a sledování morfologických změn vzorku při reakcích), což přináší podstatné omezení.

Řešením je rozvoj nedestruktivních technik hloubkového profilování, jako je především metoda EPES (Elastic Peak Elektron Spectroscopy, Elektronová spektroskopie elastického píku), jejíž hlavní předností je kromě nedestruktivnosti také spojitá informační hloubka díky plynulé změně energie dopadajících elektronů na vzorek (neelastická střední volná dráha elektronu ve vzorku je silně závislá na energii). Navíc tato metoda je extrémně povrchově citlivá, neboť

elektrony musí beze ztráty energie proniknout přes povrch k rozptylovému centru a vrátit se k detektoru, informační hloubka je tedy několik monovrstev.

Jak se ukazuje, díky počítačovým simulacím mohou k profilové analýze posloužit i „klasické“ metody elektronové spektroskopie, jako je AES a XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, rentgenová elektronová spektroskopie). Hlavní myšlenkou tohoto postupu je simulovat elektronové spektrum pocházející z předem zadaného vzorku a porovnat ho se spektrem naměřeným. V případě shody obou spekter je oprávnění se domnívat, že je reálný vzorek svým složením blízký vzorku modelovému.

Cílem této práce je určit aplikační možnosti použití simulovaných spekter v povrchové analýze, stanovit jejich omezení, a zejména navrhnout vhodné postupy při řešení konkrétních problémů z hlediska různých typů vzorků, použitých elektronových spektrometrů a obou technik AES i XPS.

Získané závěry by mohly posloužit jako počáteční krok při hlubším zkoumání použití těchto postupů, a zároveň i napomoci vývoji pokročilejších verzí programů pro simulaci elektronových spekter.

## II. Teoretická část

### 1. Elektronové spektroskopie

Elektronové spektroskopie jsou metodami povrchové analýzy, které slouží ke zjišťování složení a struktury tenkých vrstev a povrchů pevných látek.

V základním uspořádání elektronově-spektroskopického experimentu dochází díky vnějšímu působení k emisi elektronů ze vzorku. Toho lze docílit ozařováním povrchu pevné látky elektromagnetickým vlněním nebo bombardováním vzorku nabitými částicemi. Emitované elektrony jsou následně registrovány a analyzovány z různých hledisek. Z energetického rozdělení elektronů lze potom získat informaci o složení pevné látky.

Graf závislosti intenzity toku elektronů ze vzorku  $N(E)$  (v libovolných jednotkách) zpravidla na energii sekundárních elektronů  $E$  se nazývá elektronové spektrum. Nezávislou proměnnou  $E$  může být kinetická nebo vazebná energie.

Mezi nejrozšířenější metody patří XPS a AES.

#### 1.1 Princip rentgenové fotoelektronové spektroskopie

V tomto případě vystupují elektrony z pevné látky díky dopadu měkkého rentgenového záření na vzorek, tento jev je znám pod pojmem vnější fotoefekt. Záření proniká mnoho mikrometrů do objemu vzorku a je absorbováno atomy tvořícími pevnou látku. Z atomů jsou do vakua emitovány elektrony, které mají kinetickou energii  $E_K^V$  (vzhledem k hladině vakua) určenou energií dopadajícího záření  $h\nu$  ( $h$  je

Planckova konstanta  $h$  a  $\nu$  je frekvence elektromagnetického vlnění) a vazebnou energii  $E_B^F$  (vztaženou k Fermiho mezi). Mezi těmito veličinami platí vztah

$$h\nu = E_B^F + E_K^V + \phi, \quad (1.1)$$

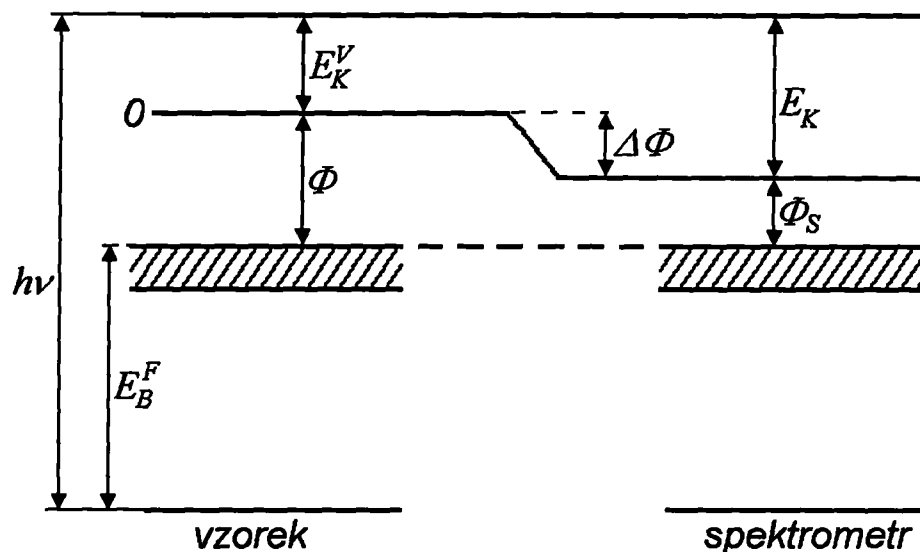
kde  $\phi$  je výstupní práce vzorku.

Díky tomu, že je vzorek vodivě spojen se spektrometrem, dochází k vyrovnání Fermiho hladiny vzorku a spektrometru. Elektron je navíc urychlen o kinetickou energii odpovídající rozdílu příslušných výstupních prací  $\Delta\phi = \phi - \phi_S$ , kde  $\phi_S$  je výstupní práce spektrometru.

Hodnota  $\phi_S$  je pro daný spektrometr konstantou a je možné ji určit kalibračním měřením na známém vzorku, například stříbra. Výsledná energetická bilance má tvar

$$h\nu = E_K + E_B^F + \phi_S, \quad (1.2)$$

kde  $E_K$  je kinetická energie elektronu vzhledem ke spektrometru [1]. Energetický diagram procesu je schematicky znázorněn na obrázku (Obr. 1.1).



Obr. (1.1) Energetický diagram vzorku vodivě spojeného se spektrometrem

Pro označení energetických hladin se využívá notace uplatňovaná v atomové fyzice:  $nl_j$ . Energetická hladina příslušného prvku je udána třemi hodnotami, a to: velikostí hlavního kvantového čísla  $n$ , orbitálního kvantového čísla  $l$  a kvantového čísla celkového momentu hybnosti  $j = l + s$ , kde  $s$  je spinové kvantové číslo ( $s = \pm 1/2$ ). Energetické hladiny s  $l=0$  mají singletní a s  $l > 0$  dubletní charakter [2]. Každý prvek má jiné energetické hladiny a tato skutečnost slouží jako základ pro kvalitativní analýzu.

K zpřesnění popisu je nutno do rovnice (1.1) zahrnout ještě členy odpovědné za relaxaci. Měřená vazebná energie totiž neodpovídá přesně energii elektronu na příslušné energetické hladině, neboť zbývající elektrony se nacházejí v poli díry vytvořené fotoionizací. Tyto elektrony mění svoje uspořádání a svým působením ovlivňují elektron opouštějící pevnou látku. Do vztahu (1.1) patří ještě korekční faktor nazývaný relaxační energie. Celkově pro (1.2) platí [1]

$$h\nu = E_K + E_B^F + \phi_S + E_{rel}. \quad (1.3)$$

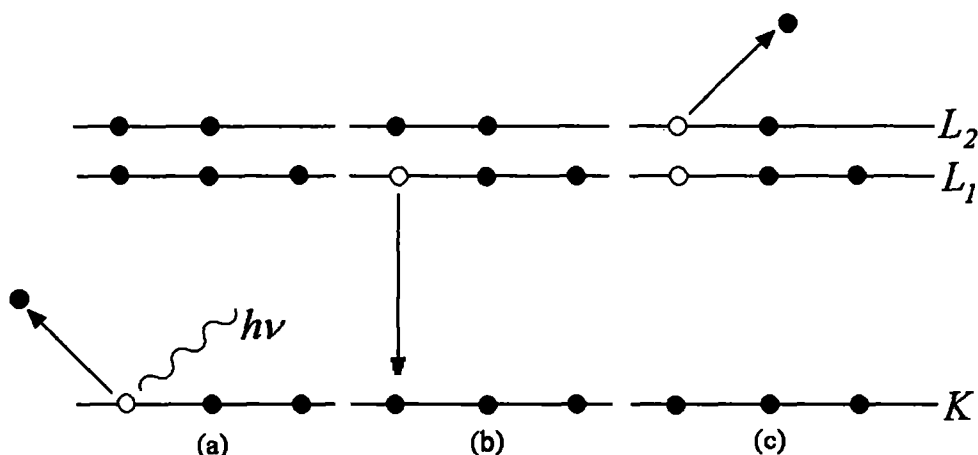
## 1.2 Princip Augerovy elektronové spektroskopie

Pokud je vnitřní energetická hladina ionizována, po jisté době, dané dobou života  $\tau$  vzniklé díry, dojde k jejímu opětovnému obsazení elektronem z vyšší energetické hladiny.

Tento jev je doprovázen buď emisí kvanta elektromagnetického záření, nebo excitací dalšího elektronu v pevné látce. Pokud je energie tohoto elektronu dostatečná, může dojít i k jeho výstupu do vakua.

Druhý proces se nazývá Augerovým procesem.

Uvolnění elektronu z ionizované energetické hladiny může být vyvoláno dopadem elektromagnetického záření nebo předáním energie od dopadající energetické částice. Energetický diagram procesu je znázorněn na obrázku (Obr. 1.2).



Obr. (1.2) Energetický diagram Augerova procesu

Energetické hladiny v AES jsou značeny pomocí notace užívané v rentgenové spektroskopii, kde jsou hladiny s hlavním kvantovým číslem  $n = 1, 2, 3, \dots$  označovány velkými písmeny K, L, M, ... Vedlejší kvantové číslo  $l$  se potom udává jako index, který má hodnoty 1, 2, 3, ... tedy například L hladina má podhladiny  $L_1, L_2, L_3$ .

Na obrázku (Obr. 1.2) působí ionizační činidlo na hladinu K, kde dochází k uvolnění elektronu vázaného na této hladině (Obr. 1.2 a). Při následné relaxaci z hladiny  $L_1$  (Obr. 1.2 b) dochází k emisi Augerova elektronu z hladiny  $L_2$  (Obr. 1.2 c). Pro tento proces se užívá značení  $K L_1 L_2$ . První symbol vyjadřuje hladinu, která byla na začátku procesu uvolněna, druhý hladinu, ze které byla původní hladina zaplněna a třetí písmeno hladinu, ze které je elektron emitován [2].

Pokud se proces týká valenčního elektronů, bývá užíváno značení pomocí písmene V (valence), například Augerův přechod KVV.

Kinetická energie Augerova elektronu závisí na vazebných energiích elektronů zúčastněných v deexcitačním procesu, naopak nezávisí na energii ionizačního činidla.

Pro kinetickou energii Augerova elektronu platí vztah

$$E_K(KL_2L_3) = E_B^V(K) - E_B^V(L_2) - E_B^V(L_3), \quad (1.4)$$

kteřý dává do souvislosti vazebné energie příslušných elektronů vzhledem k hladině vakua [2].

Pro převod do vazebných energií vztažených k Fermiho mezi zde platí stejná úvaha jako v XPS. Výsledný vztah má tvar

$$E_K(KL_2L_3) = E_B^V(K) - E_B^V(L_2) - E_B^V(L_3) - \phi_S, \quad (1.5)$$

kde  $\phi_S$  je výstupní práce spektrometru.

Podobně jako v případě XPS je nutné do rovnice (1.4) zahrnout relaxační člen, který je zde ovšem složitější, neboť na elektron působí svým polem dvě kladně nabitě díry. Celkově se z pevné látky uvolní dva elektrony.



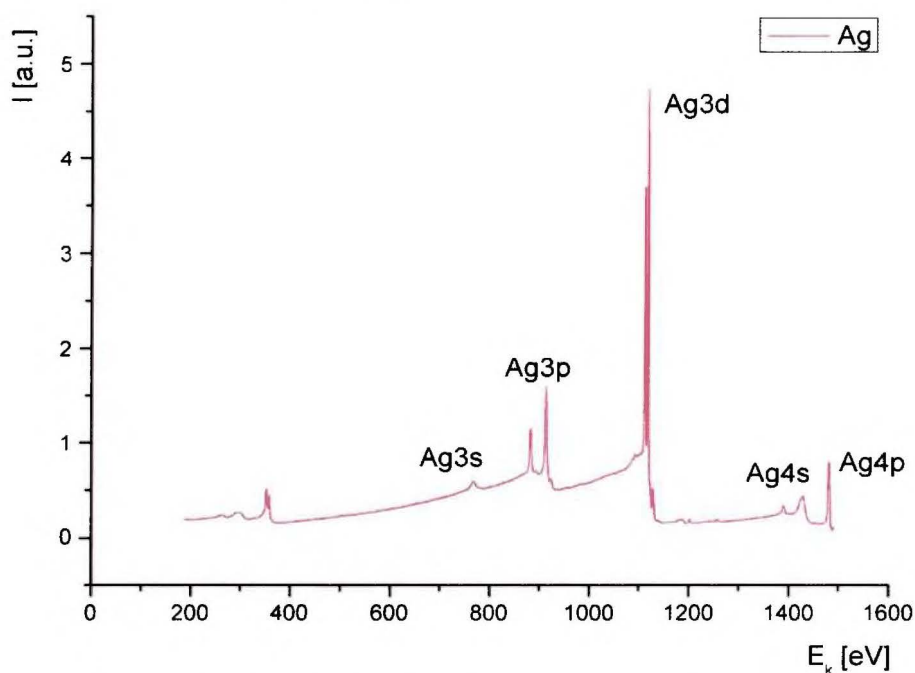
## 2. Elektronová spektra a jejich zpracování

Elektronová spektra AES a XPS mají několik významných složek a vlastností, které mohou být přímo využity pro kvalitativní a kvantitativní analýzu vzorků. Před jejich stanovením bývá nutné naměřené spektrum vhodně zpracovat.

Popis derivovaných AES a přímých XPS spekter a některé postupy jejich zpracování budou popsány v tomto oddílu, včetně přístrojových vlivů spektrometrů, které jsou nejčastěji používány pro měření zmíněných typů spekter.

### 2.1 Přímé fotoelektronové spektrum XPS

Příklad přímého fotoelektronového spektra vzorku stříbra je uveden na obrázku (Obr. 2.3).



Obr. (2.3) Fotoelektronové spektrum stříbra změřené na hemisférickém analyzátoru v módu CRR

Elektrony vystupující z pevné látky bez prodělání neelastické interakce přispívají k intenzitě diskretních píků, ležících ve spektru na pozici odpovídající kinetické energii těchto elektronů.

Kinetické energie elektronů z příslušné vazebné hladiny mají svoje rozdělení, které může být popsáno pomocí Gaussovy, Lorentzovy nebo Doniach-Sunjicovy funkce, případně kombinací těchto funkcí. Parametry rozdělení jsou pak střed  $E_K^{MAX}$ , pološířka  $\Delta E$  (Full Width at Half Maximum, šířka píku na polovině maximální intenzity), výška píku  $I^{n,l,j}$  a koeficient asymetrie  $\alpha$  (který je v případě Gaussovy a Lorentzovy funkce roven nule).

Za rozšíření fotoemisní linie jsou odpovědné vnější a vnitřní fyzikální důvody. Vnějšími činiteli jsou konečná šířka rozdělení energie excitačního zdroje  $\Delta E_p$  a rozlišení analyzátoru  $\Delta E_A$ . Vnitřní (látce vlastní) příčinou je přirozené rozšíření linie  $\Delta E_n$  plynoucí z principu neurčitosti:

$$\Delta E_n = \frac{h}{\tau}, \quad (2.6)$$

kde  $h$  je Planckova konstanta a  $\tau$  doba života díry vzniklé při emisi elektronu. Celkové rozšíření může být popsáno pomocí vzorce obsahujícího všechny tři uvedené faktory [2]

$$\Delta E = \sqrt{\Delta E_n^2 + \Delta E_p^2 + \Delta E_A^2}. \quad (2.7)$$

Hladiny s vedlejším kvantovým číslem  $l > 0$  jsou rozštěpeny na dublet, vzdálenost složek dubletu roste s atomovým číslem prvku a u téhož prvku s rostoucím vedlejším kvantovým číslem  $l$ .

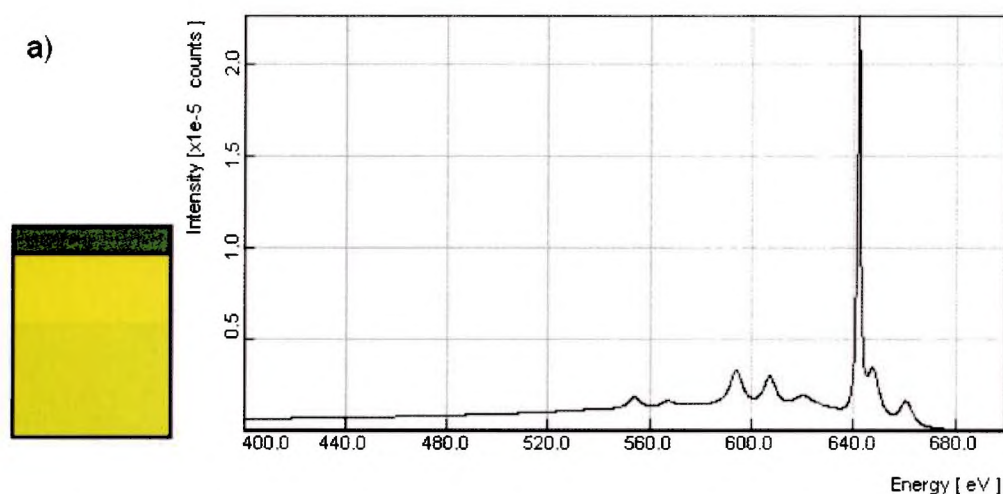
Každý prvek má pevně dané vazebné hladiny elektronů, které jsou tabelovány. Změna chemického stavu prvku způsobí posun těchto energií, ten nabývá velikost až jednotek elektronvoltů.

Z vazebných energií lze tedy rozlišit čistý a vázaný stav prvku, a například tak rozpoznat jeho oxidy.

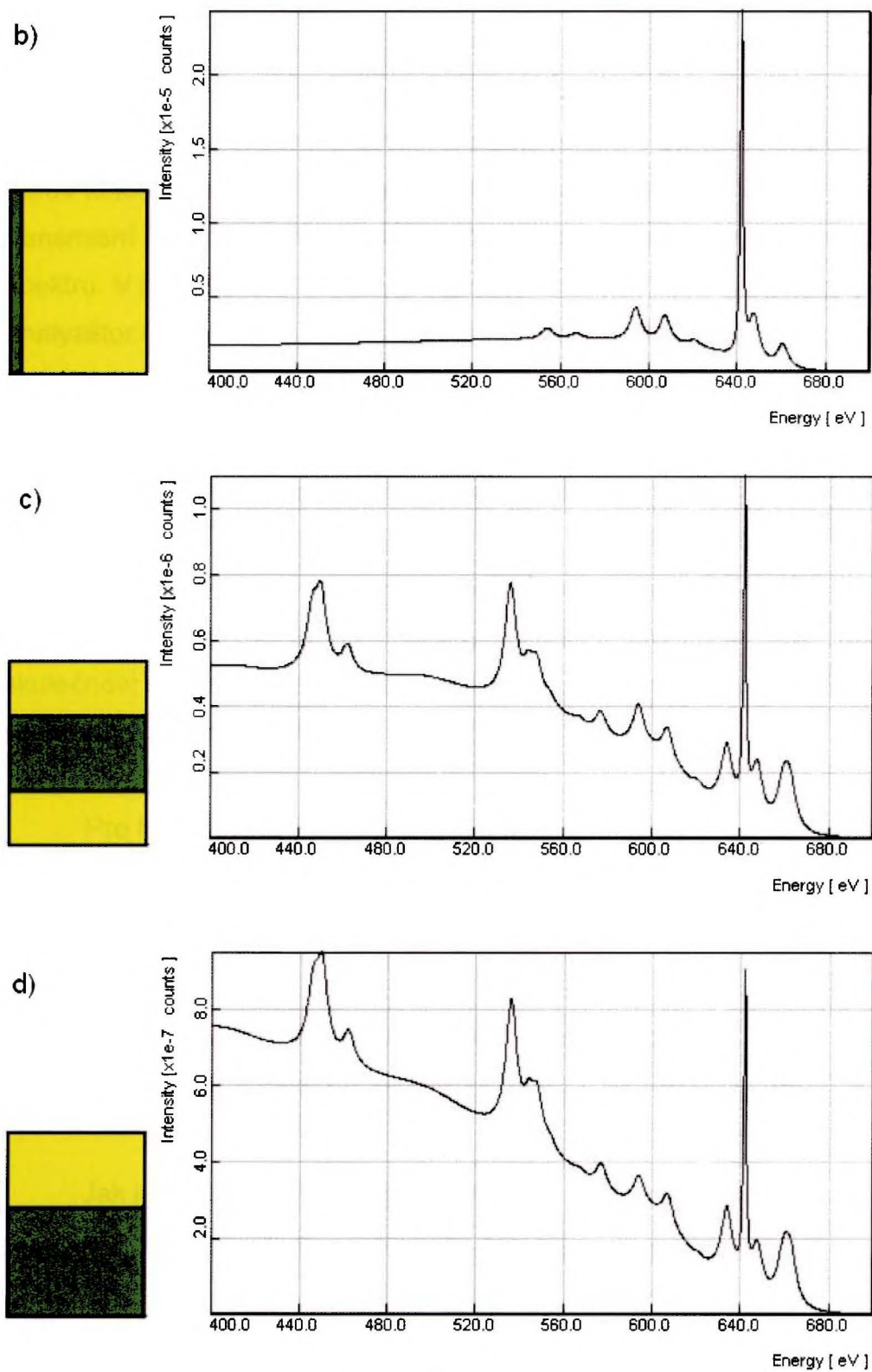
Jelikož při fotoemisi elektronu přechází systém do nestabilního stavu, jsou ve spektru pozorovatelné i Augerovy přechody. Jejich podrobnější popis bude později uveden v oddílu zabývajícím se Augerovým spektrem.

Pokud fotoelektron při transportu k povrchu ztrácí svoji kinetickou energii neelastickými procesy, přispívá k pozadí spektra.

Právě průběh fotoelektronového spektra ve vzdálenosti přibližně 50 eV před píkem má velký význam při určování vzájemného rozložení prvků ve vzorku. Jak je vidět z obrázků (2.4) a) – d), vytvořených v programu SESSA 1.0.0, zcela rozdílná hodnota intenzity před hlavním píkem na 640 eV odpovídá v jednotlivých případech odlišnému rozložení prvků [2]. Díky této skutečnosti dostáváme ze spektra navíc informaci, jak mohou být jednotlivé prvky ve vzorku rozloženy, což je velmi důležité pro hloubkový profil.



Obr. (2.4 a) Průběh spektra stejných prvků v závislosti na jejich rozložení



Obr. (2.4 b,c,d) Průběh spektra stejných prvků v závislosti na jejich rozložení

## 2.2 Zpracování přímého elektronového spektra

Pokud chceme získat z elektronového spektra informace nezbytné pro kvantitativní analýzu, je nutné nejdříve provést několik úprav tohoto spektra. K těm patří zejména korekce spektra na transmisní funkci spektrometru a odečítání pozadí jednotlivých piků ve spektru. V práci byl pro měření přímých spekter použit hemisférický analyzátor CHA (Concentric Hemispherical Analyser), bude proto diskutována transmisní funkce tohoto analyzátoru.

### 2.2.1 Transmisní funkce spektrometru CHA

V naměřeném elektronovém spektru je patrný vliv použitého spektrometru, který je pro různě energetické elektrony jinak citlivý. Tato skutečnost ovlivňuje intenzitu jednotlivých piků a tedy je nutné spektrum vhodně upravit.

Pro hodnotu intenzity elektronů o kinetické energii  $E_K$  platí vztah

$$I_M = I_{ID} \cdot T(E_K), \quad (2.8)$$

kde  $I_M$  představuje změřenou intenzitu,  $I_{ID}$  je intenzita bez přístrojového vlivu a  $T(E_K)$  je transmisní funkce spektrometru [3].

Jak je patrné ze vzorce, pro určení  $I_{ID}$  stačí změřenou intenzitu  $I_M$  násobit převrácenou hodnotou transmisní funkce.

Transmisní funkce energetického analyzátoru je specifická pro každý systém, navíc se může lišit i u stejných typů jednoho výrobce, je tedy nezbytné ji nejdříve determinovat.

Pro typ CHA lze snadno určit transmisní funkci experimentálně. Metoda určení transmisní funkce je založena na změření spektra ve dvou různých módech analyzátoru CAE a CRR [4].

V módu konstantní průletové energie analyzátoru CAE (Constant Analyzer Energy, někdy též Constant Analyzer Transmission CAT nebo Fixed Analyzer Transmission FAT) jsou elektrony před vstupem do analyzátoru zbrzděny vstupní optikou na konstantní průletovou energii  $E_p$  (Pass Energy), v módu konstantního brzděného poměru CRR (Constant Retard Ratio, případně Fixed Retard Ratio FRR) jsou zpomaleny  $R$ -krát, tedy na energii  $E_K / R$ , kde  $R$  je rovno poměru velikosti energie elektronu před vstupem do analyzátoru a velikosti jeho průletové energie analyzátozem.

Pro ideální hemisférický analyzátor je transmisní funkce určena vztahem

$$T_{CAE}(E_K) = k E_p^2 E_K^{-1}, \quad (2.9)$$

$$T_{CRR}(E_K) = k R^{-2} E_K, \quad (2.10)$$

kde  $k$  je konstanta.

Pokud změříme spektra stejného vzorku v obou módech a budeme-li předpokládat, že se vzorek ani fyzikální faktory měřicí aparatury během měření nemění, bude podíl obou spekter roven podílu obou transmisních funkcí, tj.

$$\frac{T_{CAE}(E_K)}{T_{CRR}(E_K)} = \frac{(E_p R)^2}{E_K^2}. \quad (2.11)$$

Pro neideální systém lze transmisní funkci v módu CAE popsat rovnicí

$$T_{CAE}(E_K) = k E_P^{1+a} E_K^{-a}, \quad (2.12)$$

kde by exponent  $a$  byl pro ideální analyzátor roven jedné. V módu *CRR* nadále předpokládáme chování ideální, platí tedy vztah (2.10). Podíl stejných spekter naměřených v obou módech je potom

$$\frac{T_{CAE}}{T_{CRR}}(E_K) = \left( \frac{E_P R}{E_K} \right)^{1+a}. \quad (2.13)$$

Ve speciálním případě, kdy  $a$  je blízké jedné a transmise nezávisí na  $E_P$ , lze vztah (2.13) zjednodušit na

$$\frac{T_{CAE}}{T_{CRR}}(E_K) = \frac{(E_P R)^2}{E_K^{1+a}}. \quad (2.14)$$

Podaří-li se najít exponent  $a$ , můžeme pro vyjádření závislosti transmisní funkce na kinetické energii používat vztah (2.12).

### 2.2.2 Odečítání pozadí v přímém spektru

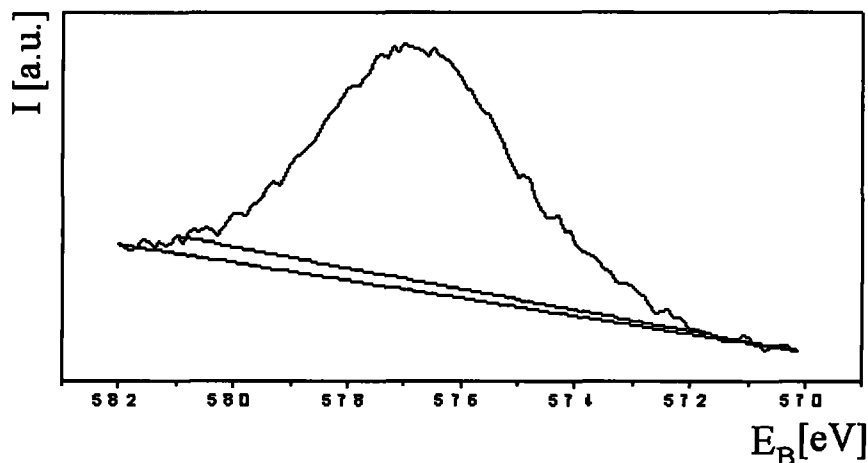
Existence pozadí plyne z fyzikální představy pohybu elektronu z místa jeho emise do energetického analyzátoru. Pokud elektron při své cestě prodělá neelastickou interakci, ztrácí energii a přispívá do pozadí na nízkoenergetické straně píku. Chceme-li zjistit parametry tohoto píku, jako je například jeho pološířka a intenzita, musíme k této skutečnosti přihlédnout, a pozadí odečíst.

V praxi se používají tři metody odečítání pozadí.

- Lineární pozadí

Odstranění lineárního pozadí spočívá v odečtení úsečky spojující hraniční body píku. Tento způsob je jednoduchý, ale záleží na

volbě operátora, proto je třeba, aby porovnávaná spektra zpracovával stále tentýž. V praxi bývá tento způsob často používán. Je potřeba ale dávat dobrý pozor na vhodné určení okrajů píku. Z obrázku (2.6) je patrné, že drobné posunutí hranic způsobí velkou změnu celkové plochy píku. Změna hranic píků podstatným způsobem ovlivňuje jeho pološířku a intenzitu [5].

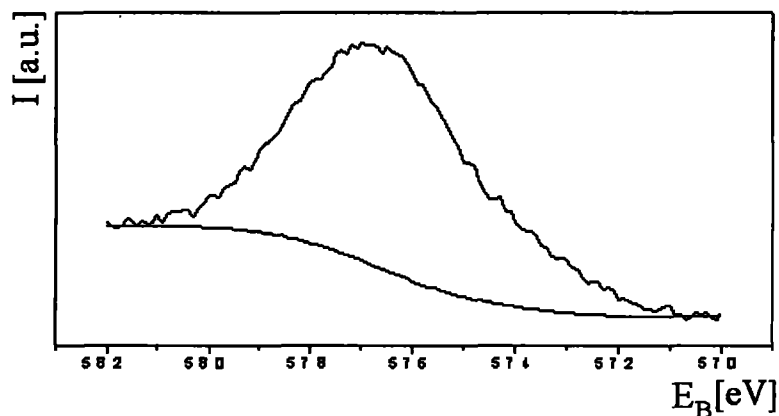


Obr. (2.6) Lineární pozadí

- Shirleyho pozadí

Podle Shirleyho je pozadí v každém bodě úměrné celkové ploše píku od tohoto bodu směrem k vyšším kinetickým energiím. Iterativním postupem lze tedy pozadí určit a ze spektra odečíst. Tímto postupem lze dosáhnout toho, že průběh pozadí na okrajích hladce navazuje na okraje píku, takže nastavení jeho hranic není pro určení pozadí (a tedy i plochy píku) tak kritické jako v případě pozadí lineárního.





Obr. (2.7) Shirleyho pozadí

- Integrální Tougaardovo pozadí

Označíme-li  $N_0^T(E_K)$  naměřené spektrum v kinetických energiích korigované na transmisní funkci analyzátoru, lze spektrum s odečteným pozadím  $N^T(E_K)$  popsat vztahem

$$N^T(E_K) = N_0^T(E_K) - B \int_{E_K}^{\infty} \frac{E'_K - E_K}{[C + (E'_K - E_K)^2]^2} N_0^T(E'_K) dE'_K, \quad (2.15)$$

kde  $B$  a  $C$  jsou konstanty určené Tougaardem. Tento popis pozadí dobře vystihuje jeho fyzikální podstatu [2], potřebuje však mít na vstupu nejen pík, ale i jeho široké okolí, zejména směrem k vyšším vazebným energiím.

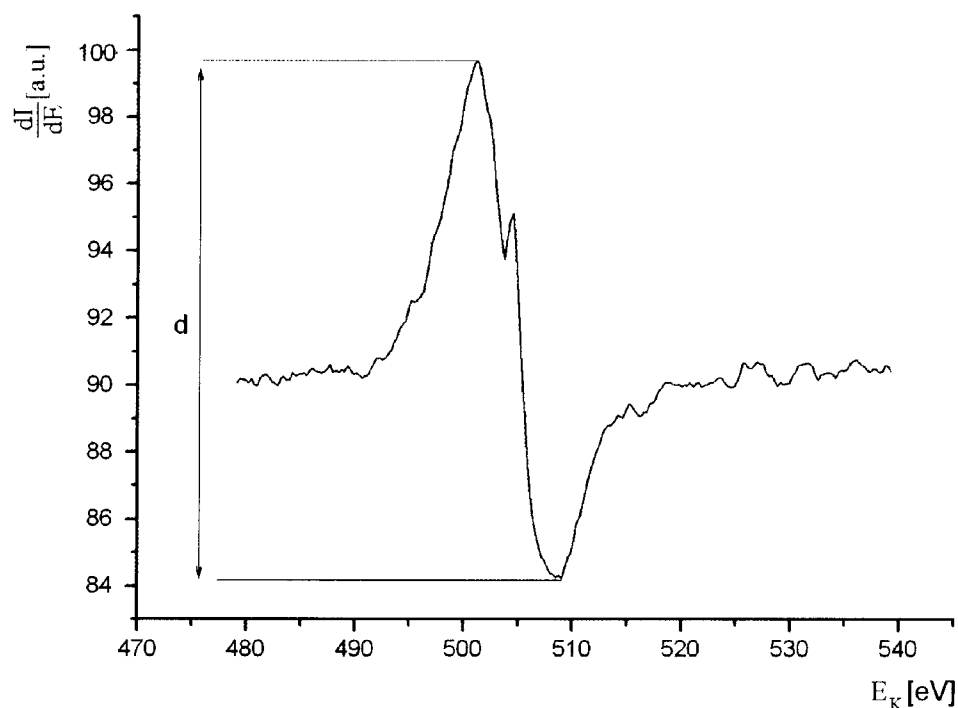
Plochu píku lze v jednoduchých případech určit numerickou integrací průběhu píku. Pokud se však jedná o smíšený pík a záleží na poměrech příspěvků jednotlivých složek, je třeba pík rozložit. Pro každou jeho složku se používá kombinace Gaussovy a Lorentzovy funkce, nastavované parametry jsou poloha, výška, pološířka, poměr příspěvků Gaussovy a Lorentzovy funkce a případně i asymetrie píku. Z určených parametrů lze potom plochu jednotlivých píků určit analyticky.

### 2.3 Augerovo elektronové spektrum

Jako zdroj pro vybuzení Augerových elektronů slouží svazek elektronů urychlených na energie řádově jednotek keV. Takový svazek může být velmi dobře zaostřen a zaměřen na malou část povrchu vzorku. Ten lze tak snadno prohledávat a určovat jeho složení v různých částech [6].

Pokud je použito elektronové dělo, je signál Augerových elektronů zatížen značným pozadím zpětně odražených a sekundárních elektronů. Jelikož je obtížné extrahovat pouze signál Augerových elektronů, je vhodnější zaznamenávat derivaci elektronového spektra. Zde jsou Augerovy píky dobře patrné, pokud se pozadí mění zvolna, což bývá dobře splněno.

Rozdíl mezi minimem a maximem píky  $d$  (tzv. hodnota peak-to-peak, viz obrázek (2.8)) je úměrný proudu Augerových elektronů.



Obr. (2.8) Veličina peak-to-peak

Za předpokladu, že je energetické rozdělení Augerova píku  $n_A(E)$  popsáno Gaussovou funkcí

$$n_A(E) = \frac{I_A}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(E-E_0)^2}{2\sigma^2}}, \quad (2.16)$$

kde  $I_A$  je maximální intenzita píku a  $\sigma$  je odchylka rozdělení, pro amplitudu  $\varepsilon$  střídavého napětí použitého pro elektronickou derivaci menší než  $\sigma/2$  je výška píku  $d$  svázána s  $I_A$  podle vzorce pro RFA analyzátor [6]

$$d_{RFA} \propto \left(\frac{\varepsilon}{\sigma}\right)^2 I_A. \quad (2.17)$$

Pokud je látka vystavena dopadajícímu elektronovému svazku, energetické rozdělení  $N(E)$  elektronů, které vystupují z povrchu pevné látky, je možné rozdělit na několik příspěvků [1]

$$N(E) = n_S(E) + n_{RP}(E) + n_{SA}(E) + n_A(E), \quad (2.18)$$

kde  $n_S(E)$  člen odpovídá sekundárním elektronům generovaným primárním proudem,  $n_{RP}(E)$  představuje redistribuované elektrony primárního svazku,  $n_{SA}(E)$  označuje sekundární elektrony buzené Augerovými elektrony a  $n_A(E)$  je energetické rozdělení Augerových elektronů, zahrnující i nepružně rozptýlené Augerovy elektrony.

Příspěvek  $n_{RP}(E)$  je v nízkoenergetické oblasti 40-200 eV zanedbatelný, pokud uvažujeme energii elektronů v primárním svazku 1 – 3 keV.

Pro vyšší energie jsou členy  $n_{RP}(E)$  a  $n_{SA}(E)$  srovnatelné, ale společně vytvářejí lineární nebo dokonce konstantní pozadí.

Kaskádu sekundárních elektronů  $n_{SA}(E)$  lze mezi dvěma vrcholy spektra aproximovat výrazem nazývaným Sickfusova aproximace [2]

$$n_{SA}(E) \approx \frac{A}{E^m}. \quad (2.19)$$

Hodnoty konstant  $A, m$  jsou charakteristické pro daný interval, na různých intervalech se jejich hodnoty jen málo liší.

Pro příspěvek  $n_{SA}(E)$  od sekundárních elektronů generovaných elektrony, které vznikly Augerovým procesem, platí přibližný vztah

$$n_{SA}(E) + n_A(E) \approx \frac{B}{E^m} \int_E^{E_A} n_A(E') dE' + n_A(E), \quad (2.20)$$

který odpovídá představě, že Augerovy vrcholy mezi uvažovanou energií  $E$  a počáteční energií  $E_A$  Augerova vrcholu ve směru od vysokých energií jsou zdrojem pozadí generovaného sekundárními elektrony. Tato kaskáda je nepřímo úměrná  $m$ -té mocnině energie.

## 2.4 Zpracování Augerova elektronového spektra

Energetickému rozdělení elektronů odpovídá výstupní signál spektrometru. Po zanedbání příspěvku redistribuovaných primárních elektronů platí [1]

$$S(E) = S_S(E) + S_{SA}(E) + S_A(E). \quad (2.21)$$

Význam indexů u jednotlivých členů je stejný jako v rovnici (2.18).

Při zpracování se z výstupního signálu  $S(E)$  nejdříve odečte základní pozadí dané sekundárními elektrony vybuzenými primárním zdrojem. Pokud plocha funkce analyzátoru nezávisí na energii, pak

$$S_s(E) \approx \frac{CA}{E^m}. \quad (2.22)$$

Dále je nutné získat základní energetické rozdělení Augerových elektronů, tedy potlačit vliv sekundárních elektronů buzených Augerovými elektrony.

Existuje metoda, která umožňuje obejít problematické měření odezvy systému vzorek – spektrometr. Rovnice vedoucí k nalezení  $n_A(E)$  je

$$S_{SA}(E) + S_A(E) \approx \frac{CB}{E^m} \int_E^{E_A} n_A(E') dE' + n_A(E). \quad (2.23)$$

Její řešení lze získat pomocí rekurentních vztahů. Pokud  $E_i$  jsou diskrétní hodnoty energie vzdálené od sebe hodnotou  $\Delta E_s$  ve směru od vyšších energií k nižším,  $Y_i$  jsou hodnoty levé strany rovnice a  $Z_i$  je hledané energetické rozdělení dané Augerovými elektrony, lze neznámé  $Z_i$  z experimentálně stanovených hodnot  $Y_i$  určit pomocí vztahů

$$\begin{aligned} Z_1 &= Y_1 \\ Z_2 &= \frac{\left[ Y_2 - \alpha_2 \cdot \frac{1}{2} Z_1 \right]}{1 + \frac{1}{2} \alpha_2} \\ Z_3 &= \frac{\left[ Y_3 - \alpha_3 \cdot \left( \frac{1}{2} Z_1 + Z_2 \right) \right]}{1 + \frac{1}{2} \alpha_3} \\ &\dots \\ Z_n &= \frac{\left[ Y_n - \alpha_n \cdot \left( \frac{1}{2} Z_1 + Z_2 + \dots + Z_{n-1} \right) \right]}{1 + \frac{1}{2} \alpha_n} \end{aligned}$$

$$\alpha_n = \frac{CB\Delta E_S}{[E_A - (k-1)\Delta E_S]^m}, \quad (2.24)$$

jak je zmíněno v [1].

Konstantu  $CB$  je nutné najít takovou, aby řešení bylo rovno nule na nízkoenergetickém konci Augerova vrcholu v bodě  $E_B$ ,  $n$  je počet bodů dělení a  $m$  je mocnina kaskády sekundárních elektronů generovaných Augerovými elektrony, která se bere stejná jako ve zmíněné mocninné aproximaci základního pozadí.

Postup vedoucí k získání přímého Augerova píku z derivovaného spektra je tedy následující:

- Proložením mocninné funkce body pozadí určíme mocninu  $m$  vystupující ve vztahu (2.22) a toto pozadí ze spektra odečteme.
- Spektrum numericky integrujeme.
- Použijeme vztah (2.24) pro oddělení pozadí sekundárních elektronů vybuzených Augerovými elektrony ze spektra.

#### 2.4.1 Transmisní funkce spektrometru RFA

V případě energetického analyzátoru RFA má transmisní funkce poněkud jiný tvar a matematické provedení, než v případě analyzátoru CHA [7].

Měřené spektrum  $S_M(E)$  s uvážením vnějších vlivů je dáno vzorcem

$$S_M(E) = S_{ID}(E) * T(E), \quad (2.25)$$

kde  $S_{ID}(E)$  je elektronové spektrum bez vnějšího ovlivnění,  $T(E)$  je přístrojová funkce, která v sobě zahrnuje člen  $T_m(E)$  zodpovědný za modulaci, energetické rozdělení elektronů v primárním svazku  $T_{pr}(E)$  a další případné členy a  $*$  je znak pro konvoluci.  $T(E)$  je dána konvolucí těchto tří (případně dalších) složek [1]

$$T(E) = T_m(E) * T_{pr}(E) * \dots \quad (2.26)$$

Pro RFA analyzátory využívají pro derivovaný signál druhou harmonickou modulačního signálu platí vztah

$$N_m^{(1)}(E) = \tau_2 * N_m^{(1)}, \quad (2.27)$$

přičemž  $\tau_2$  je transmisní funkce odpovídající druhé harmonické frekvenci užívané při modulaci,  $N_m^{(1)}$  je derivace skutečného energetického rozdělení nezatíženého přístrojovým vlivem modulačního napětí a  $N_m^{(1)}(E)$  je změřené derivované spektrum. Pro  $\tau_2$  platí vztah [7]

$$\tau_2(E) = \frac{\varepsilon}{3} \left( \frac{2}{\pi} \right) \left[ 1 - \left( \frac{E}{\varepsilon} \right)^2 \right]^{\frac{3}{2}}, \quad (2.28)$$

kde  $\varepsilon$  je amplituda harmonického modulačního signálu.

Použitím teorie integrálů lze ukázat, že obsahy ploch pod pikem ve spektrech  $N_m$  a  $N_m^{(1)}$  jsou svázány vztahem [7]

$$\int N_m^{(1)}(E) dE dE' = \frac{\varepsilon^2}{4} \int N_m dE. \quad (2.29)$$

### 2.4.2 Přístrojová a číslicová derivace elektronového spektra

Při měření Augerova elektronového spektra může být postupováno dvěma základními způsoby [8].

První možností je měřit elektronové spektrum přímo, zde je plocha pod píky přímo úměrná základním fyzikálním parametrům, jako jsou koncentrace prvků, ionizační pravděpodobnosti, pravděpodobnosti výstupu elektronu z látky a dalším. Nevýhodou je skutečnost, že jsou Augerovy píky superponovány na velmi vysokém pozadí, vůči němuž mají relativně malý signál.

Druhou možností je měřit spektrum v derivovaném tvaru, v tomto případě je pozadí redukováno (do jisté míry díky linearitě průběhu) a pík se stává více viditelným, než je tomu v předchozím případě. Výška derivovaného píku (dále jen píku) je úměrná měřenému proudu Augerových elektronů.

Díky značnému pozadí při nasazení proudu elektronů jako primárního činitele je vhodnější metoda druhá.

V případě analyzátorů typu RFA je přímé spektrum  $N(E)$  pořízeno jako první derivace odezvy analyzátoru na vstupující elektronový signál, neboť proud tekoucí analyzátozem je dán integrací  $N(E)$  probíhající od brzdné energie po energii primárního záření [9]. Požadujeme-li derivaci přímého spektra, je nutno vystupující signál z analyzátoru RFA derivovat dvakrát.

Nejúčinnější metoda přístrojové derivace je lock-in technika, neboli modulace analyzační energie a synchronní detekce [1].



Veličina, podle níž derivujeme, se moduluje malou složkou  $\Delta E_M$  s harmonickým časovým průběhem

$$\Delta E_M = k \sin \omega t, \quad (2.30)$$

$\omega$  je modulační frekvence a  $k$  je malé číslo.

Měřená veličina, tedy elektrický proud, může být rozvinuta do Taylorovy řady

$$I(E + E_M) = I(E) + I'(E)\Delta E_M + \frac{I''(E)}{2}(\Delta E_M)^2 + \frac{I^{(3)}(E)}{3!}(\Delta E_M)^3 + \dots \quad (2.31)$$

Tento vzorec lze přepsat pomocí vzorce (2.30) také jako

$$I(E + \Delta E_M) = I_0 + \left[ I'k + \frac{I^{(3)}k^3}{8} + \dots \right] \sin \omega t + \left[ \frac{I^{(2)}k^2}{4} + \frac{I^{(4)}k^4}{48} + \dots \right] \cos 2\omega t \dots \quad (2.32)$$

Pokud je  $k$  dostatečně malé, můžeme zanedbat jeho třetí a vyšší mocniny a tento vzorec se ještě zjednoduší na tvar

$$I = I_0 + I'k \sin \omega t - I'' \frac{k^2}{4} \cos 2\omega t + \dots \quad (2.33)$$

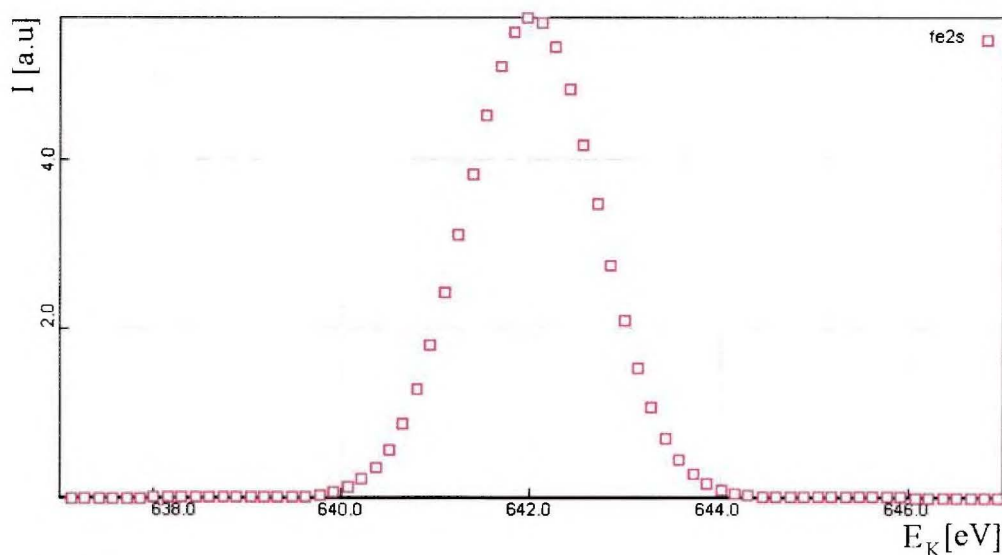
Čárka nad  $I$  značí první derivaci podle proměnné  $E$ .

Ze vzorce je patrné, že je amplituda střídavé složky proudu  $I$  o frekvenci  $\omega$  úměrná jeho první derivaci podle  $E$  s konstantou úměrnosti  $k$ . Pokud tedy snímáme z proudu pouze tuto složku, získáváme derivovaný signál. Vyšší stupně derivace dávají vícenásobné frekvence modulačního napětí.

Technické podrobnosti zapojení registračních obvodů jsou uvedeny v [1].

Vzhledem ke způsobu derivace je výsledek poněkud odlišný od diferenciaci prováděné numerickou cestou z přímého spektra, jejíž podstata spočívá v následujícím:

Předpokládejme, že pik ve spektru je tvořen  $N$  body, každý bod o hodnotě  $N(E_i)$  odpovídá četnosti zaznamenaných jednotek signálu  $N(E_i)$  na energii  $E_i$ , jak je ukázáno na obrázku (2.9).



Obr. (2.9) Digitalizované spektrum

Podle [8] je nejjednodušším způsobem derivace určení rozdílu intenzity na energiích  $E + 1/2 E_D$  a  $E - 1/2 E_D$  jako funkce  $E$ , kde  $E_D$  je diferenciální krok. Blíží-li se  $E_D$  infinitesimálně k nule, jde o přesnou derivaci. Toho ale nelze v případě experimentálních dat zatížených šumem dobře dosáhnout, neboť derivaci se nepřesnosti ještě zvýší. Pro lepší poměr užitečný signál-šum je nutné nalézt takovou hodnotu  $E_D$ , pro kterou je ještě akceptovatelné zkreslení signálu.

Pro srovnání s modulačním sinusovým signálem o amplitudě  $E_S$  peak-to-peak je nejvhodnější hodnota  $E_D = E_S/1,15$ . Posun píku je pak srovnatelný u obou metod.

Numerické diferencování lze vylepšit z hlediska poměru čistého signálu a šumu metodou derivace Savitzky a Golay. Funkce zadaná body je nejprve na vhodném intervalu vyhlazena polynomiálním proložením a teprve pak diferencována. Užívá se kvadratická a kubická vyhlazovací funkce. Velikost intervalu, přes který probíhá vyhlazení, je označena  $E_{SG}$ .

Z hlediska posunu píku platí pro hodnoty  $E_S$  a  $E_D$  a  $E_{SG}$  pro kvadratické proložení vztah

$$E_S = 1,15 \cdot E_D = 0,885 \cdot E_{SG}, \quad (2.34)$$

zatímco pro shodnou intenzitu píků

$$E_S = 1,15 \cdot E_D = 0,935 \cdot E_{SG}. \quad (2.35)$$

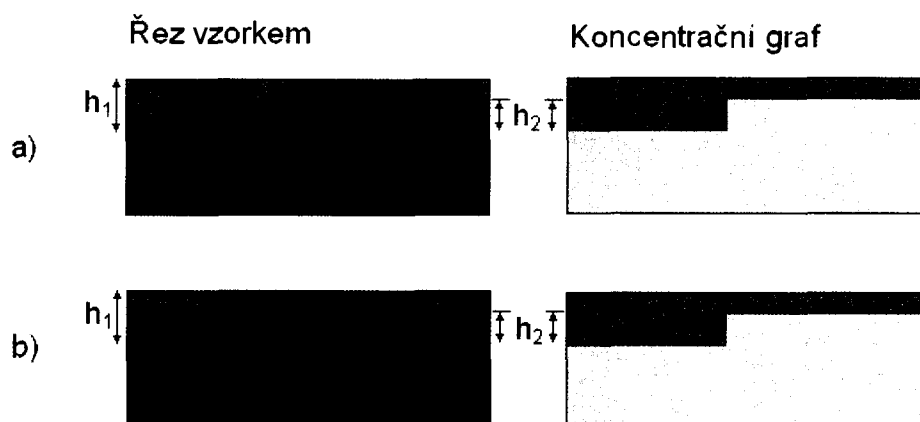
### 3. Vrstevnaté systémy

Při modelování rozložení jednotlivých prvků ve vzorku je vhodné použít model tzv. vrstevnatého systému [10]. Takový systém se skládá z více vrstev, v každé vrstvě je buď konstantní, nebo lineární průběh koncentrace jednotlivých prvků v závislosti na hloubce. Příkladem takového modelu je povrchová vrstva elementu  $A$  na substrátu elementu typu  $B$ . Elementem zde rozumíme buď čistý prvek nebo jeho sloučeninu, ve zmiňovaném případě by substrátem  $B$  mohl být čistý prvek a elementem  $A$  jeho oxid nebo případná nečistota. Pro jednoduchost bude v dalším textu vzorek složený z více elementů nazýván vzorkem víceprvkovým.

Většina prvků ovšem netvoří vrstvy rovnoběžně s povrchem substrátu, ale díky pnutí dochází ke tvorbě ostrůvků, které mohou být následně překryty další vrstvou.

Uvažovaný model je v takovém případě vhodným přiblížením, neboť měřené elektronové spektrum je odezvou na střední hodnoty koncentrace atomů v uvažované hloubce, ze které pochází signál.

Složitější struktura může být nahrazena jednou vrstvou ve smyslu vrstevnatého modelu zmíněného výše s rozložením prvků celkově o stejné koncentraci, jakou měla původní struktura, viz obrázek (3.10).



Obr. (3.10) Průběh střední hodnoty koncentrace

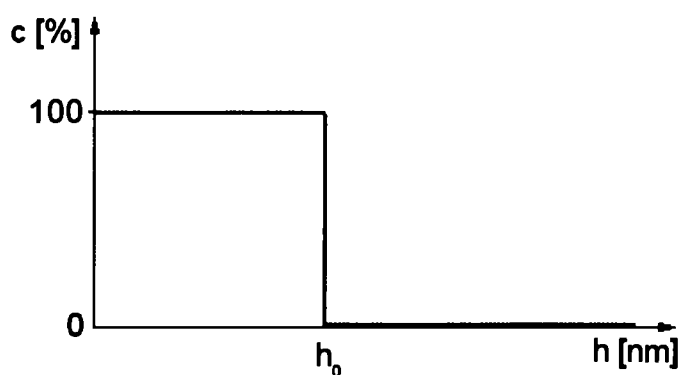
Na obrázku jsou v prvním sloupci řezy dvěma různými vzorky, první obsahuje v hloubce  $h_1 - h_2$  ostrůvkovitou strukturu, druhý v téže hloubce obsahuje vrstvu, jejíž střední koncentrace je stejná jako je střední koncentrace vzorku a). Koncentrační grafy (vystředované) jsou v obou případech stejné a elektronová spektra rovněž [2].

Vhodné modely pro dvouprvkové systémy jsou: vrstva-substrát, lichoběžníkový model, Cumpsonův a exponenciální model.

### 3.1 Model vrstva-substrát

Jde o nejjednodušší model pro popis uspořádání dvouprvkového vzorku. Předpokládá skokovou změnu koncentrace ve směru normály k povrchu vzorku. Do hloubky  $h$  je koncentrace prvku A 100% a prvku B 0%, od hloubky  $h$  do nekonečna (Nekonečnem se zde rozumí dostatečná vzdálenost od povrchu, ze které již nejsou schopny vystupovat elektrony bez neelastické interakce. Typicky jde o 5-10 nm.) je koncentrace A 0% a koncentrace B 100%.

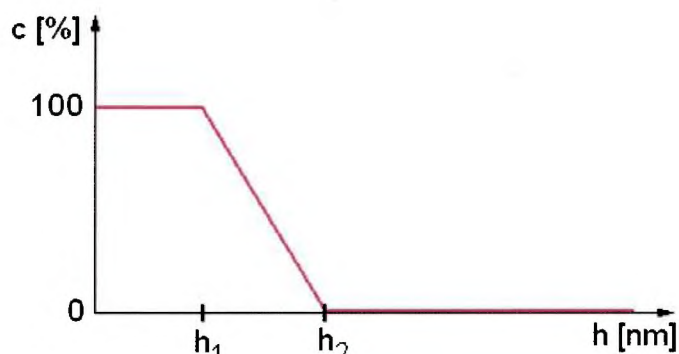
Koncentrační profil modelu vrstva-substrát s povrchovou vrstvou tloušťky  $h_0$  je na obrázku (3.11).



Obr. (3.11) Model vrstva-substrát

### 3.2 Lichoběžníkový model

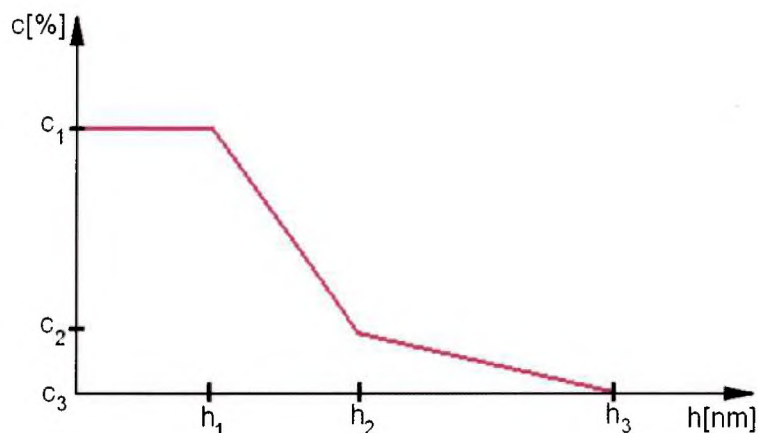
Tento model je dokonalejším modelem dvouvrstvého systému, vzniká rozšířením předchozího modelu. Podobně jako v předchozím případě překrývá prvek A substrát typu B, ale změna koncentrace na rozhraní už není skoková, ale od jisté hloubky  $h_1$  po hloubku  $h_2$  probíhá lineárně, viz obrázek (3.12).



Obr. (3.12) Lichoběžníkový model

### 3.3 Cumpsonův model

K popisu tohoto modelu je třeba nejvíce parametrů, je zároveň nejobecnější, neboť v sobě zahrnuje jak model vrstva-substrát, tak lichoběžníkový model. Koncentrační graf je uveden na obrázku (3.13). Jeho parametry jsou hodnoty koncentrace  $c_1(h_1)$ ,  $c_2(h_2)$ ,  $c_3(h_3)$  ve třech vzdálenostech od povrchu  $h_1$ ,  $h_2$ ,  $h_3$ .

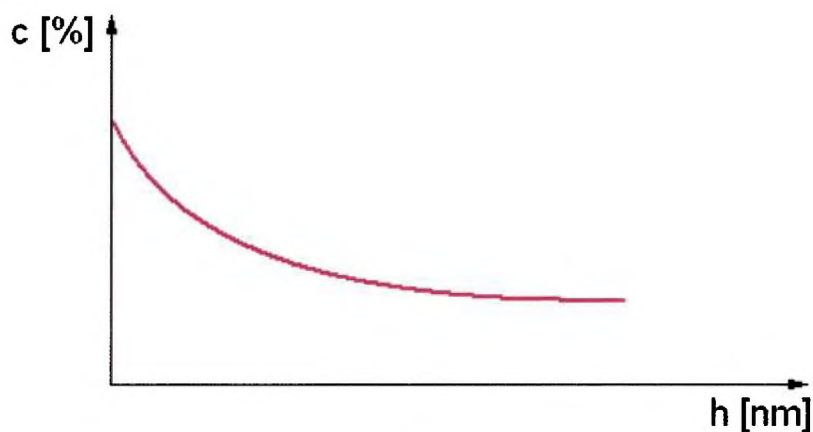


Obr. (3.13) Cumpsonův model

### 3.4 Exponenciální model

Exponenciální model je poněkud speciálním případem modelu vrstevnatých systémů, protože pokles koncentrace jedné složky je spojitý nelineární a nikoli skokový. Nicméně tento průběh lze nahradit konečným množstvím vrstviček tloušťky  $dh$ , které mají konstantní hodnotu koncentrace a homogenní rozložení složek.

Tento model je obzvláště vhodný pro popis difúzních vzorků, kdy jedna složka proniká difúzí do složky druhé. Příklad průběhu koncentrace exponenciálního modelu je na obrázku (3.14).



Obr. (3.14) Exponenciální model

V případě N-prvkového vzorku je možný popis kombinací všech předchozích modelů. Každá složka bude mít svůj vlastní průběh koncentrace, součet koncentrací všech složek v každé hloubce musí být roven jedné (případně 100%).

## 4. Simulace elektronového spektra

K prozkoumání možností využití simulace elektronových spekter pro povrchovou analýzu je v této práci užíván program SESSA (Simulation of Electron Spektra for Surface Analysis), verze 1.0.0.

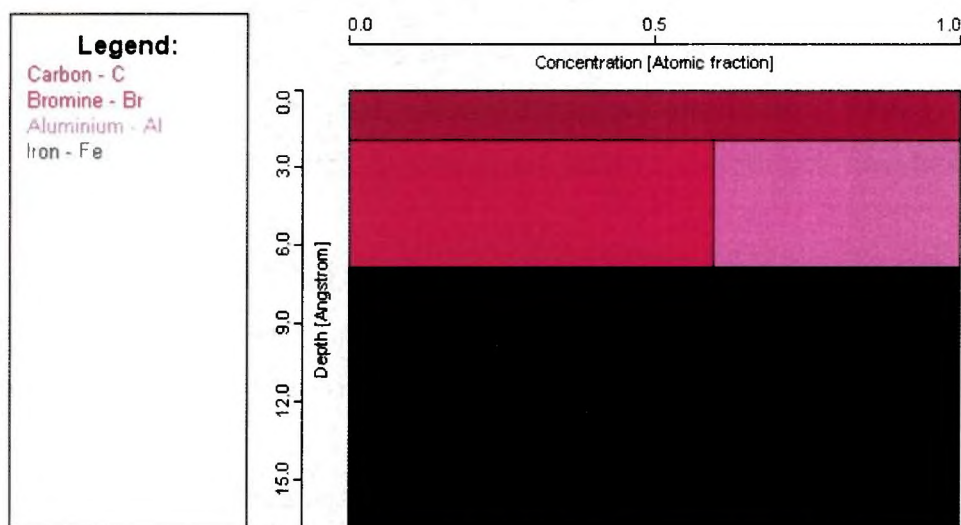
Program vyvinuli profesor Wolfgang S.M. Werner, jeho doktorand Werner Smekala (Institut obecné fyziky, Vídeňská technologická univerzita, Rakousko) a profesor Cedric J. Powellem (Národní institut standardů a technologií NIST, Gaithersburg, USA).

### 4.1 Nastavení a parametry programu

Program vypočítává AES nebo XPS spektrum, které vychází z nastaveného uspořádání experimentu a ze složení zadaného vzorku. Spektrum je ovlivněno několika parametry, tyto jsou vstupními proměnnými programu. Základní vstupní data lze rozdělit do několika hlavních skupin [11], [12].

Do první skupiny patří informace o vzorku. Vzorek je v programu reprezentován pomocí více vrstev, které mají uživatelem zadané složení. Vrstvu může tvořit buď jeden prvek, nebo i více. Je tedy nutné zadat počet vrstev, ze kterých se vzorek skládá, a jejich prvkové složení. Dále je nutno nastavit tloušťku každé uvažované vrstvy, případně zachovat přednastavenou hodnotu. Vzorek je v programu znázorněn pomocí grafu závislosti koncentrace jednotlivých prvků na hloubce, viz obrázek (4.15).





Obr. (4.15) Reprezentace koncentračního grafu v programu SESSA 1.0.0

Pro každý prvek uvažovaný v modelu je nutné vhodně nastavit parametry pík fotoemisních a Augerových přechodů, ležících svými energiemi v uvažovaném energetickém intervalu spektra, který bude požadován pro simulaci. Mezi tyto parametry patří typ píku (je možné zadat tvar charakterizovaný Lorentzovým, Gaussovým nebo Doniach-Sunjicovým rozdělením, případně vlastní tvar daný tabulkou hodnot), poloha vrcholu, pološířka píku a jeho asymetrie. Navíc lze každý pík podle potřeby rozložit na více složek.

Druhou skupinu parametrů experimentu tvoří přístrojové vybavení, čili použitý analyzátor, jeho orientace vzhledem k uchycení vzorku a použitý zdroj primárního záření. V této verzi programu není do přístrojových parametrů zatím zahrnuta transmisní funkce, naopak je možné doplnit pomocí nastavení parametrů pík vliv konečné šířky energetického rozdělení zdroje primárního záření.

Nastaveným zdrojem primárního záření mohou být fotony z katod  $AlK\alpha$ ,  $MgK\alpha$ ,  $ZrM\zeta$  a fotony nebo elektrony s volitelnou hodnotou energie v rozmezí 50-20000 eV. Energetický rozsah analyzátoru je v rozpětí od 5 eV do 20 000 eV.

Typ použitého energetického analyzátoru je určen velikostí vstupní apertury, je rozlišeno několik typů analyzátorů: CHA, CMA (Cylindrical Mirror Analyser, válcový zrcadlový analyzátor), RFA a nastavitelný typ analyzátoru, pokud ani jeden z uvedených nevyhovuje.

Geometrické uspořádání experimentu je popsáno pomocí orientace normálového vektoru vzorku, orientace osy symetrie analyzátoru a směru působení primárního záření.

Třetí skupina parametrů jsou databáze fyzikálních veličin, jako je střední volná dráha elektronu o dané energii, neelastická i elastická, pravděpodobnost ionizace dané energetické hladiny a další parametry pro výpočet.

#### 4.2 Princip výpočtu

Samotný algoritmus výpočtu je založen na stanovení intenzity signálu elektronů s přihlédnutím k interakci elektron-pevná látka. Tzv. parciální intenzita popisuje počet elektronů vstupujících do detektoru, poté co se účastnily daného počtu neelastických interakcí v pevné látce mezi místem jejich uvolnění interakcí s energetickou částicí až po výstup z povrchu [13].

Tato parciální intenzita je v programu SESSA počítána velice efektivním způsobem využívajícím metodu Monte Carlo, výpočetní metoda se jmenuje PIA (Partial Intensity Approach).

Základem je tzv. zdrojová rozdělovací funkce  $S_0$ , která popisuje zdroj emitující elektronový signál, čili zdrojové elektronové spektrum. Tuto funkci lze rozložit do tří podle předpokladu vzájemně nezávislých složek

$$S_0 = F_0(E) \cdot g(\vec{\Omega}) \cdot c(z_0). \quad (4.36)$$

Typ použitého energetického analyzátoru je určen velikostí vstupní apertury, je rozlišeno několik typů analyzátorů: CHA, CMA (Cylindrical Mirror Analyser, válcový zrcadlový analyzátor), RFA a nastavitelný typ analyzátoru, pokud ani jeden z uvedených nevyhovuje.

Geometrické uspořádání experimentu je popsáno pomocí orientace normálového vektoru vzorku, orientace osy symetrie analyzátoru a směru působení primárního záření.

Třetí skupina parametrů jsou databáze fyzikálních veličin, jako je střední volná dráha elektronu o dané energii, neelastická i elastická, pravděpodobnost ionizace dané energetické hladiny a další parametry pro výpočet.

#### 4.2 Princip výpočtu

Samotný algoritmus výpočtu je založen na stanovení intenzity signálu elektronů s přihlédnutím k interakci elektron-pevná látka. Tzv. parciální intenzita popisuje počet elektronů vstupujících do detektoru, poté co se účastnily daného počtu neelastických interakcí v pevné látce mezi místem jejich uvolnění interakcí s energetickou částicí až po výstup z povrchu [13].

Tato parciální intenzita je v programu SESSA počítána velice efektivním způsobem využívajícím metodu Monte Carlo, výpočetní metoda se jmenuje PIA (Partial Intensity Approach).

Základem je tzv. zdrojová rozdělovací funkce  $S_0$ , která popisuje zdroj emitující elektronový signál, čili zdrojové elektronové spektrum. Tuto funkci lze rozložit do tří podle předpokladu vzájemně nezávislých složek

$$S_0 = F_0(E) \cdot g(\vec{\Omega}) \cdot c(z_0). \quad (4.36)$$

Zde je  $F_0(E)$  energetické rozdělení elektronů,  $g(\vec{\Omega})$  úhlové ( $\vec{\Omega} = \vec{\Omega}(\theta, \vartheta)$  slouží k vyjádření směru pohybu elektronu) a  $c(z_0)$  funkce popisující hloubkové rozdělení zdrojů signálu elektronů. Hlavní úlohou k řešení je změna zdrojového spektra  $S_0$  díky pohybu elektronů k povrchu na energetické a úhlové rozdělení  $Y(E, \vec{\Omega})$ , které je měřené spektrometrem při experimentu.

V případě zanedbání difrakčních efektů může být tento transportní problém řešen pomocí Boltzmannovy kinetické rovnice.

Díky tomu, že neelastická interakce elektronu je doprovázena velkou změnou energie a malou změnou hybnosti, přičemž při elastické interakci je situace přesně opačná, může být rozdělení energetických ztrát a rozptylujících úhlů (normalizovaná diferenciální inverzní střední volná dráha) zapsána v následujícím tvaru:

$$\varpi(T, \mu) = \frac{\lambda}{\lambda_i} \varpi_i(T) \frac{\delta(\mu)}{4\pi} + \frac{\lambda}{\lambda_e} \varpi_e(\mu) \delta(T) \quad (4.37).$$

Zde index „i“ značí neelastický (inelastic) a index „e“ elastický rozptyl,  $\lambda_i$  je neelastická střední volná dráha,  $\lambda_e$  elastická střední volná dráha a  $\lambda$  značí střední volnou dráhu celkovou. Symbol  $\varpi_i(T)$  označuje normalizovanou diferenciální inverzní zpětnou neelastickou střední volnou dráhu (DIIMFP) závislou na energetické ztrátě velikosti  $T$  a  $\varpi_e$  je normalizovaný účinný průřez elastické interakce v závislosti na veličině  $\mu$ , což je cosinus úhlu  $\theta$  odrazu.

$$\varpi_e = \frac{1}{\sigma_e} \frac{d\sigma_e(\mu)}{d\Omega} \quad (4.38)$$

Ve vzorci (4.38) značí  $\sigma_e$  účinný průřez elastické interakce.

Zvýšení efektivity algoritmu je dosaženo pomocí výpočtu celkového počtu neelastických interakcí, které elektrony z daného zdroje prodělají. Počet elektronů, které neprodělají žádnou interakci, udává intenzitu elastického píku. Ten je dán rozdělovací funkcí  $F_0(E)$ .

Určení počtu  $N$  interakcí jako funkce uražené dráhy  $s$  je stochastický problém vícenásobného rozptylu. Rozdělení uražených drah  $s$  je dáno Poissonovým rozdělením,  $W_N$  je relativní pravděpodobnost, že částice na dráze  $s$  utrpí  $N$  srážek.

$$W_N = P_N(s/\lambda) \equiv \frac{e^{-\frac{s}{\lambda}}}{N!} \left(\frac{s}{\lambda}\right)^N \quad (4.39)$$

Rozdělení fluktuací  $\Gamma_1(T, \mu)$  směru pohybu a energetické ztráty po jedné srážce je podle definice dáno diferenciální střední volnou drahou  $\varpi(T, \mu)$ . Rozdělení fluktuace vyššího řádu je dáno rekurzivním vzorcem

$$\Gamma_N(T, \mu) = \int \int_{4\pi-\infty}^{\infty} \Gamma_{N-1}(T'', \mu'') \varpi(T', \mu') dT d\bar{\Omega} \quad (4.40)$$

$T''$  a  $\mu''$  jsou energetická ztráta a úhel rozptylu pro  $N-1$ . kolizi a jednočárkově jsou značeny tyto veličiny pro  $N$ . kolizi.

Celková změna energie a směru pohybu je dána součtem přes všechny hodnoty počtu srážek  $N$  ( $N = n_i + n_e$ ).

$$G(s, T, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} W_N(s) \Gamma_N(T, \mu), \quad (4.41)$$

$$G(s, T, \mu) = \sum_{n_i=0}^{\infty} W_{n_i}(s) \Gamma_{n_i}(T) \sum_{n_e=0}^{\infty} W_{n_e}(s) \Gamma_{n_e}(\mu) \quad (4.42)$$

Pro funkce  $\Gamma$  platí vztahy

$$\begin{aligned}\Gamma_0(T) &= \delta(T) \\ \Gamma_{n_i}(T) &= \int_{-\infty}^{\infty} \Gamma_{n_{i-1}}(T-T') \varpi_i(T') dT' \\ \Gamma_0(\mu) &= \frac{\delta(\mu)}{4\pi} \\ \Gamma_{n_e}(T) &= \int_{4\pi} \Gamma_{n_{e-1}}(\mu') \varpi_e(\mu') d\bar{\Omega}\end{aligned} \quad (4.43)$$

Suma

$$Q(s, \mu) = \sum_{n_e=0}^{\infty} W_{n_e}(s) \Gamma_{n_e}(\mu) \quad (4.44)$$

představuje rozdělení délky uražené dráhy v nekonečně malém objemu a suma

$$G(s, T, \mu) = \sum_{n_i=0}^{\infty} W_{n_i}(s) \Gamma_{n_i}(\mu) Q(s, \mu) \quad (4.45)$$

je rozdělení energetické ztráty.

Konečné spektrum elektronů vycházejících ze vzorku je dáno superpozicí všech trajektorií s danou délkou v pevné látce

$$Y(E, \mu) = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \int_{4\pi} G(s(z'), T, \mu') \cdot S_0(z', E+T', \mu') dz' dT' d\bar{\Omega}'. \quad (4.46)$$

Pomocí parciální intenzity  $C_{n_i}$  (počet elektronů, které dorazí do detektoru po prodělání jistého počtu  $n_i$  neelastických interakcí) lze pozorované spektrum zapsat v této formě:

$$Y(E, \mu) = \sum_{n_i=0}^{\infty} C_{n_i}(\mu) \cdot \Gamma_{n_i}(T) \otimes f_0(E+T), \quad (4.47)$$

kde  $f_0$  je energetické rozdělení zdroje elektronů a  $\otimes$  značí konvoluci.

Řešení problému je díky velkému množství trajektorií elektronů opouštějících pevnou látku možné pomocí statistické analýzy - metodou Monte Carlo.

Klasické algoritmy vypočítávají pohyb každého elektronu z místa jeho vzniku až k povrchu výpočtem jeho vektoru rychlosti během pohybu podél jeho trajektorie. V místě, kde je trajektorie přerušena rozhraním pevná látka - vakuum, je výsledkem histogram emisních energií (energie, se kterou elektron opouští pevnou látku) a směrů pohybu, jako ve skutečném spektroskopickém experimentu.

Ačkoli klasický algoritmus dobře popisuje reálnou situaci, není příliš efektivní. Vylepšením je namísto přesného výpočtu trajektorie pouze sčítání neelastických srážek, které elektron během své cesty prodělá.

V případě, že elektron patří do skupiny elektronů, které neprodělaly žádnou srážku, přispívá svým signálem do elastického píku. Energetické rozdělení tohoto píku odpovídá energetickému rozdělení zdrojové funkce  $f_0$ . Příspěvek k celkovému spektru je dán rovnicí

$$Y(E, \mu) = \sum_{n_1=0}^{\infty} C_{n_1}(\mu) \cdot \Gamma_{n_1}(T) \otimes f_0(E + T). \quad (4.48)$$

Pro skupinu elektronů, které prodělaly jednu neelastickou srážku je jejich příspěvek dán konvolucí zdrojového spektra a diferenciální střední volné dráhy pro neelastický rozptyl. Pro vyšší počet neelastických interakcí je situace analogická, celkové spektrum z jednoho zdroje je dáno sumou přes všechny počty neelastických interakcí. Toto je základní myšlenka metody PIA.

Navíc lze využít pravděpodobnostní podstaty procesu a zkombinovat uvedenou metodu s určením počtu neelastických interakcí pro dráhu délky  $s$  s pomocí pravděpodobnosti. Každá trajektorie elektronu délky  $s$  má svoji pravděpodobnost, že elektron vyjde ven bez neelastické interakce. Zároveň jsou ovšem s velikostí této délky svázány pravděpodobnosti jednotlivých počtů neelastických interakcí, které může elektron na své cestě k povrchu prodělat. Každá trajektorie tedy může přispívat k celkovému spektru jednoho zdroje celou řadou parciálních intenzit pro jednotlivé počty  $n_i$  s intenzitou úměrnou pravděpodobnosti realizace těchto počtů.

Výsledné spektrum je pak součtem všech parciálních intenzit od všech zdrojů elektronového signálu ve vzorku.



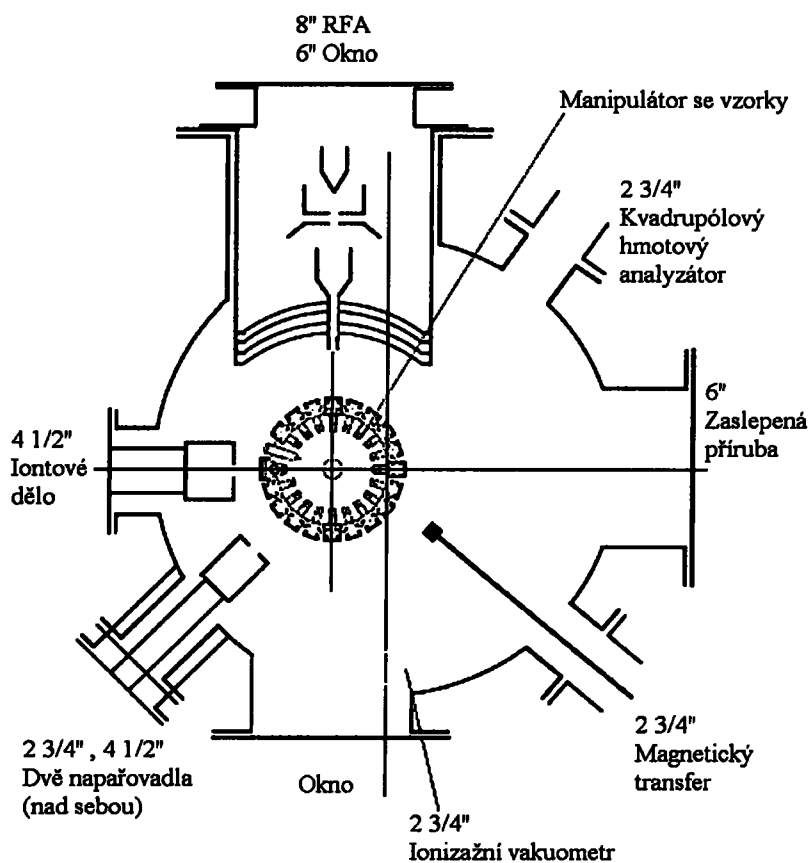
### III. Experimentální část

#### 5. Popis měřicích aparatur

Spektra zpracovávaná v této práci pocházejí ze dvou aparatur. První je aparatura XPS s energetickým analyzátozem CHA a druhá AES s analyzátozem RFA.

##### 5.1 Popis aparatury pro měření AES

Schéma aparatury je na obrázku (5.16).



Obr. (5.16) Schéma aparatury na AES

Základní částí aparatury je válcový vakuový recipient o průměru 12" vyrobený firmou Varian. Recipient je čerpán iontově-sorpční vývěvou stejného výrobce s čerpací rychlostí  $110 \text{ l s}^{-1}$ , ta je připojena 8" přírubou na spodní podstavě.

Předvakua je dosaženo čerpáním pomocí soustavy TPH 24 Balzers tvořené rotační a turbomolekulární vývěvou v sériovém zapojení.

Aparatura je vybavena sférickým analyzátozem s brzdým polem RFA, který byl vyrobený v mezinárodní spolupráci.

Vzorky mohou být vyměňovány užitím magnetického transferu. V aparatuře jsou umístěny na otočném manipulátoru karuselového typu. Díky této konstrukci je umožněn pohyb vzorku ve třech osách  $x, y, z$ . Na držák je možné umístit až 18 vzorků připevněných ke kostičkám z bezkyslíkaté mědi pokryté nitridem titanu.

Karusel je navíc vybaven Faradayovou celou ke snímání intenzitních profilů elektronových (nebo iontových) svazků. Vedle cely je umístěn krystalový měřič tloušťky napařovaných vrstev řízený jednotkou firmy Tectra. Dále se na držáku nachází luminofor pro kontrolu nastavení elektronového svazku.

Díky konstrukci manipulátoru mohou být vzorky chlazeny kontaktem s rezervoárem naplněným tekutým dusíkem, případně ohřívány elektronovým bombardem z wolframových katod. Teplota vzorků může být měřena chrom-alumelovým termočlánkem. Dále je možné vzorky čistit bombardem ionty argonu z iontového děla.

V aparatuře jsou nainstalována dvě napařovadla, první typu MEBES a druhé sublimační.

Tlak je v aparatuře měřen ionizačním vakuometrem a složení zbytkové atmosféry kvadrupólovým hmotnostním spektrometrem QMG 111B firmy Balzers. V manipulační komoře je k měření tlaku určen kombinovaný manometr, schopný měřit od atmosférického tlaku.

Elektronová tryska je umístěna v ose souměrnosti analyzátoru, zdrojem elektronů je wolframová termokatoda tvaru V. Vlákno se žhví proudem dodávaným zdrojem Physical Electronics Industrie Inc., model

10-120. Fokusace proudu elektronů se nastavuje pomocí napětí mezi Wehneltovým válcem a katodou a dále fokusačním napětím na soustavě anod.

Elektrony s kinetickou energií umožňující překonat potenciálovou bariéru vytvořenou přiloženým napětím na brzdící mřížky analyzátoru jsou po dopadu na kolektor detekovány registračními obvody.

Proud z kolektoru je dán integrálem z energetického rozdělení elektronů  $N(E)$ , a proto je potřeba naměřený proud dvakrát derivovat použitím lock-in techniky.

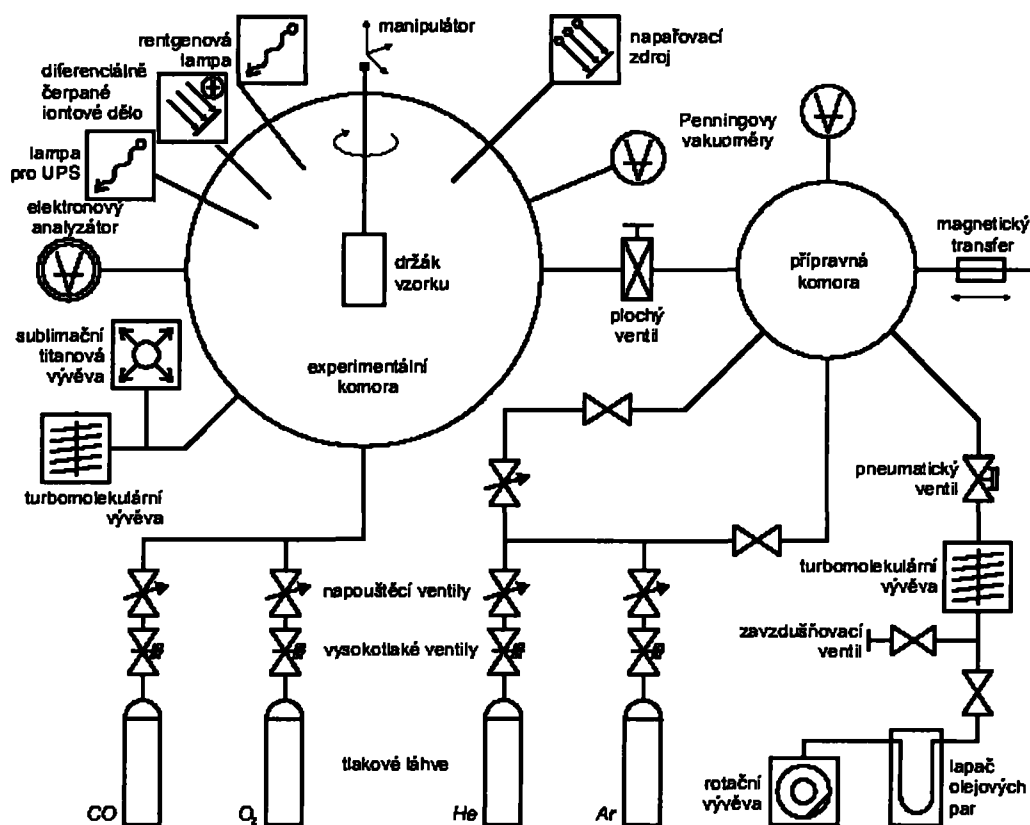
K tomuto účelu je proud pomocí stabilizačního odporu převáděn na napětí a to je následně přivedeno na symetrické vstupy nízkošumového předzesilovače Unipan 233-6. Jeho výstup je připojen na selektivní nanovoltmetr Unipan 233, který plní funkci frekvenčního filtru. Jeho výstupní signál je veden na lock-in nanovoltmetr Unipan 233B, kterému referenční frekvenci dodává RC generátor a zdvojovač kmitočtu. Ten zároveň přes vazební transformátor moduluje napětí na brzdných mřížkách.

Výstupní napětí z lock-in nanovoltmetru je přivedeno na přídatnou PC ISA kartu Spektra SP 625, zde je signál pomocí převodníku napětí-kmitočet převeden na pulsy a kvantifikován čítačem pulzů.

## 5.2 Popis aparatury pro měření XPS

Základem aparatury je recipient kulového tvaru, který je čerpán titanovou sublimační a turbomolekulární vývěvou s čerpací rychlostí  $700 \text{ l s}^{-1}$ , ta je předčerpávána suchou „scroll“ vývěvou. Schéma aparatury je na obrázku (5.17).

Přípravná komora spojená s hlavní komorou plochým ventilem je čerpána turbomolekulární vývěvou s čerpací rychlostí  $70 \text{ l s}^{-1}$ , která je přečerpávána rotační olejovou vývěvou s zeolitovým lapačem olejových par.



Obr. (5.17) Schéma aparatury na XPS

Manipulátor umožňuje pohyb vzorky v osách  $x, y, z$  a navíc i azimutální a polární rotaci vzorku. Navíc lze díky počítačem řízeným krokovým motorům pohodlně měřit úhlově rozlišená spektra. Dále je možno vzorky ohřívat až na teplotu  $600^{\circ}\text{C}$ . Teplota se měří termočlánkem.

Spektra se snímají devítikanálovým hemisférickým energetickým analyzátozem Specs Phoibos 150.

Primární čidlem je rentgenová lampa s hořčíkovou a hlinitou anodou Specs XR-50 a diferenciálně čerpaná ultrafialová lampa Specs UVS 10/35.

Aparatura je dále vybavena kvadrupólovým hmotnostním spektrometrem Balzers Prisma QMS 200, diferenciálně čerpaným iontovým dělem Omicron ISE 10 a dvěma napařovacími zdroji MEBES.

Tlak se měří Penningovým vakuometrem Pfeiffer Vacuum IKR 270.

## 6. Analýza elektronových spekter

V následujícím oddílu bude ukázána práce s různými druhy elektronových spekter, přímými i derivovanými. Postupovat budeme od základních operací s píky spekter, přes jejich simulace a porovnávání s naměřenými, až po tvorbu vrstevnatých modelů se složenými vrstvami.

Studovaná přímá elektronová spektra jsou typu XPS a derivovaná typu AES.

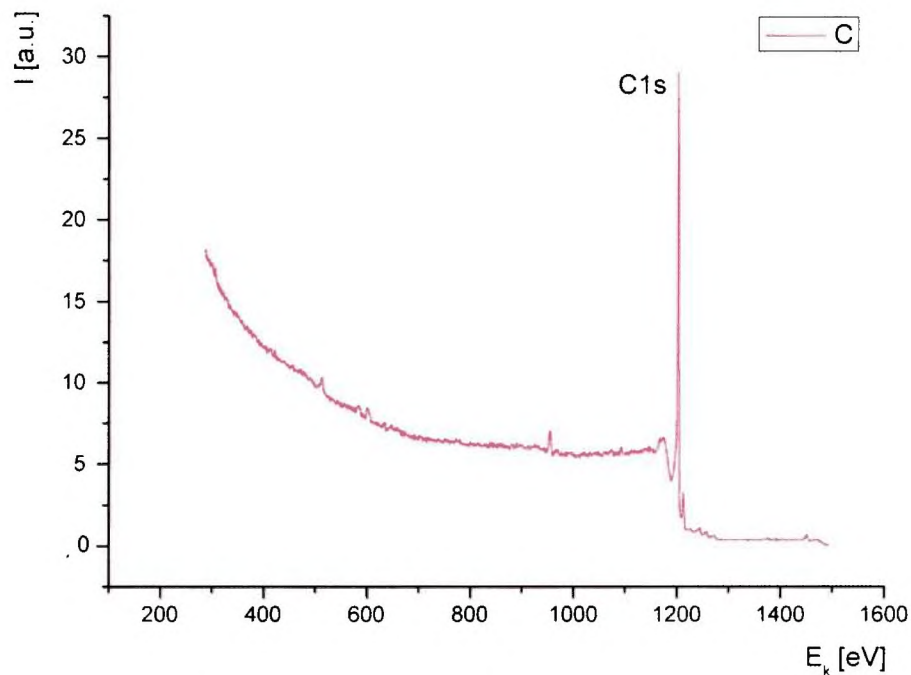
Přímá spektra XPS jsme naměřili na analyzátoru typu CHA, AES spektra v derivovaném tvaru jsme změřili pomocí analyzátoru RFA.

### 6.1 Zpracování píků spektra

Základem analýzy elektronových spekter pomocí počítačové simulace je extrahovat co nejvíce informací z naměřených spekter, aby byla simulace co nejpřesnější. Postupy, jak toho docílit, a způsoby porovnání simulovaných a naměřených spekter jsou uvedeny v následujícím oddílu.

#### 6.1.1 Fotoelektronové píky

V uvedeném příkladu zkoumáme jednoprvkový vzorek čistého uhlíku. Data byla naměřena na hemisférickém analyzátoru CHA. Změřené spektrum před aplikací potřebných úprav je na obrázku (6.18). Ve spektru je patrný hlavní pík linie C 1s na energii 1200 eV.



Obr. (6.18) Přímé fotoelektronové spektrum uhlíku

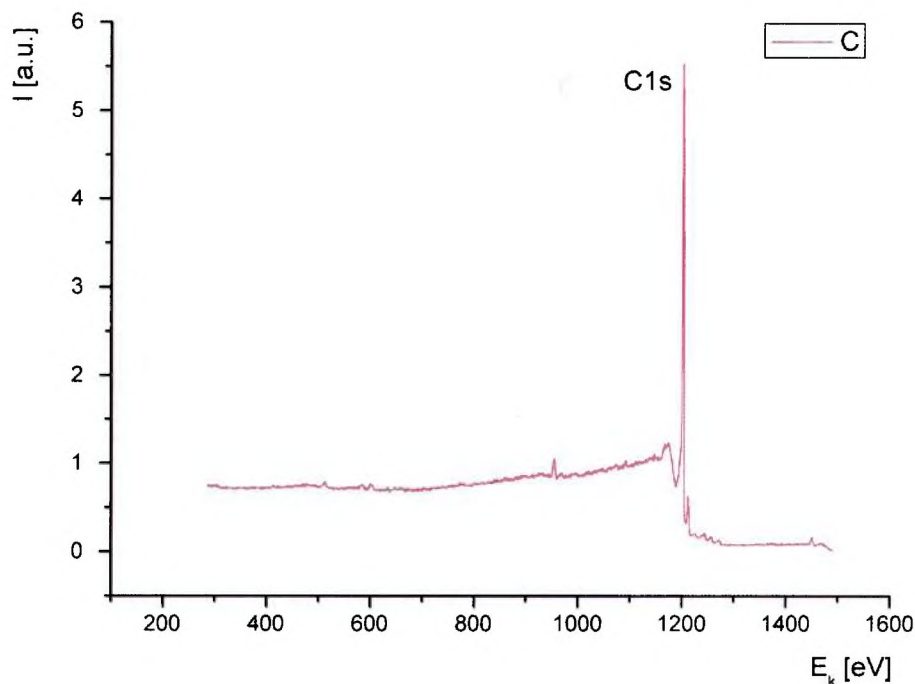
Vzhledem ke vlivu energetického analyzátoru na měřený signál je potřeba spektrum opravit, tedy nejprve určit transmisní funkci spektrometru v dané konfiguraci a potom ji aplikovat na spektrum .

Postupem zmíněným v teoretické části v kapitole (2.2.1) byla transmisní funkce spektrometru v dané konfiguraci ( $E_p = 10$  eV) určena pomocí vzorce (2.8) jako

$$T(E) = k \cdot E^{-1,065} , \quad (6.49)$$

kde  $k$  je konstanta. Díky relativnímu porovnávání hodnot intenzity se tato konstanta zkrátí, proto její určení není důležité a položíme ji rovnu jedné.

Spektrum neovlivněné přístrojovým působením dostaneme z předchozího spektra vynásobením inverzní transmisní funkcí. Výsledek je na obrázku (6.19).



(6.19) Fotoelektronové spektrum po aplikaci transmisní funkce

Dále je vhodné ze spektra odečíst části, které nejsou simulovány. V první řadě jde o část na vysokoenergetické straně spektra za posledním píkem, kde je patrný vliv pozadí. Vzhledem k popsanému způsobu výpočtu simulovaného spektra v oddílu (4.2), nemůže být tato část v tomto spektru zahrnuta a lze ji tedy odříznout.

Podobně můžeme uvažovat pouze část spektra do 50 eV na nízkoenergetické straně před zmíněným píkem, kde tato část spektra odráží uspořádání prvků ve vzorku (v našem případě to samozřejmě není nezbytné, pokud máme ve vzorku pouze jeden prvek).

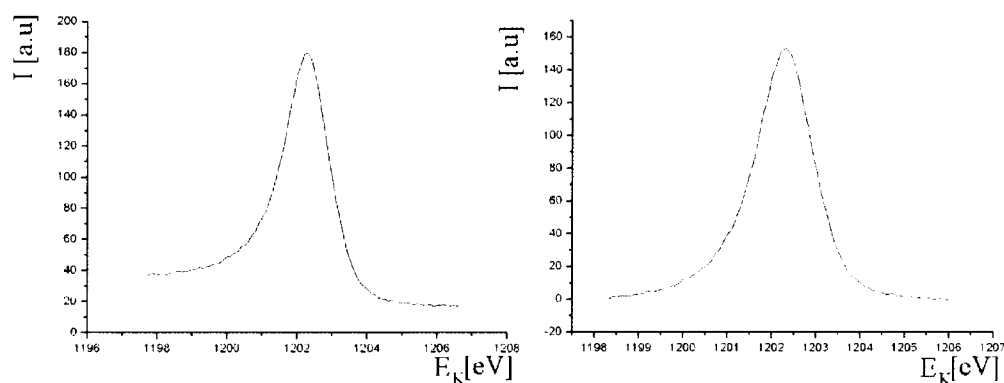
Nyní lze ze spektra získat parametry píku potřebné pro simulované spektrum. Pík C 1s můžeme buď ze spektra měřeného na širokém intervalu kinetických energií vyříznout, nebo použít pouze naměřený interval obsahující zmíněný pík, je-li k dispozici. Na takový pík můžeme opět aplikovat korekci na transmisní funkci. Nicméně tato oprava bývá vzhledem k malé šířce píku obvykle zanedbatelná.

Abychom získali parametry píku, které jsou nezbytné pro simulaci (pozici maxima a pološířku, případně koeficient asymetrie), potřebujeme vhodně vybrané body proložit buď Gaussovou nebo

Lorentzovou funkcí. K tomuto účelu jsme používali program SigmaPlot 8.0. Nejprve ovšem bylo třeba z píku ve spektru odečíst pozadí.

V teoretické části (2.2.2) je uvedeno více metod, nejvíce se v tomto případě osvědčila Shirleyho metoda, simulované spektrum pomocí získaných parametrů potom nejlépe odpovídá spektru naměřenému. K odečítání pozadí jsme využili makra v programu Igor Pro 4.09A.

Při odečítání bylo naší snahou získat co nejsymetričtější pík, neboť tento pík lze nejlépe proložit a výsledky byly u tohoto typu píku lepší než v případě nesymetrického typu. Kritéria symetričnosti píku byla jednak vizuální zhodnocení výsledku po odečtení a jednak porovnání s proloženou fitovací funkcí Gaussova nebo Lorentzova typu. Výsledek odečítání s porovnáním původního píku je na obrázku (6.20).



(6.20) Odečtení pozadí pod píkem uhlíku

Nyní již máme k dispozici pík vhodný k prokládání funkcí. K prokládání lze využít buď Gaussovy, nebo Lorentzovy funkce ve tvaru

$$y = y_0 + \frac{a}{1 + \frac{(x + x_0)^2}{b}} \quad (6.50)$$

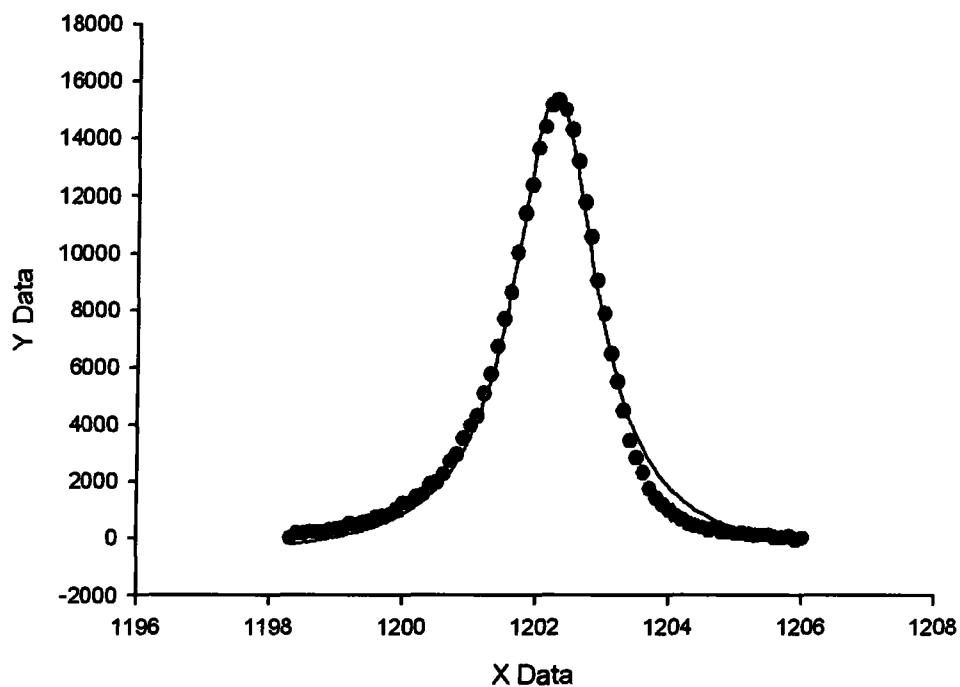
a



$$y = y_0 + a \cdot e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2b}} \quad (6.51)$$

Parametry uvedené ve vzorcích (6.50) a (6.51) jsou očekávány v programu SESSA.

V tomto případě se ukázalo že je vhodnější použít Lorentzovu funkci, proložení je na obrázku (6.21).



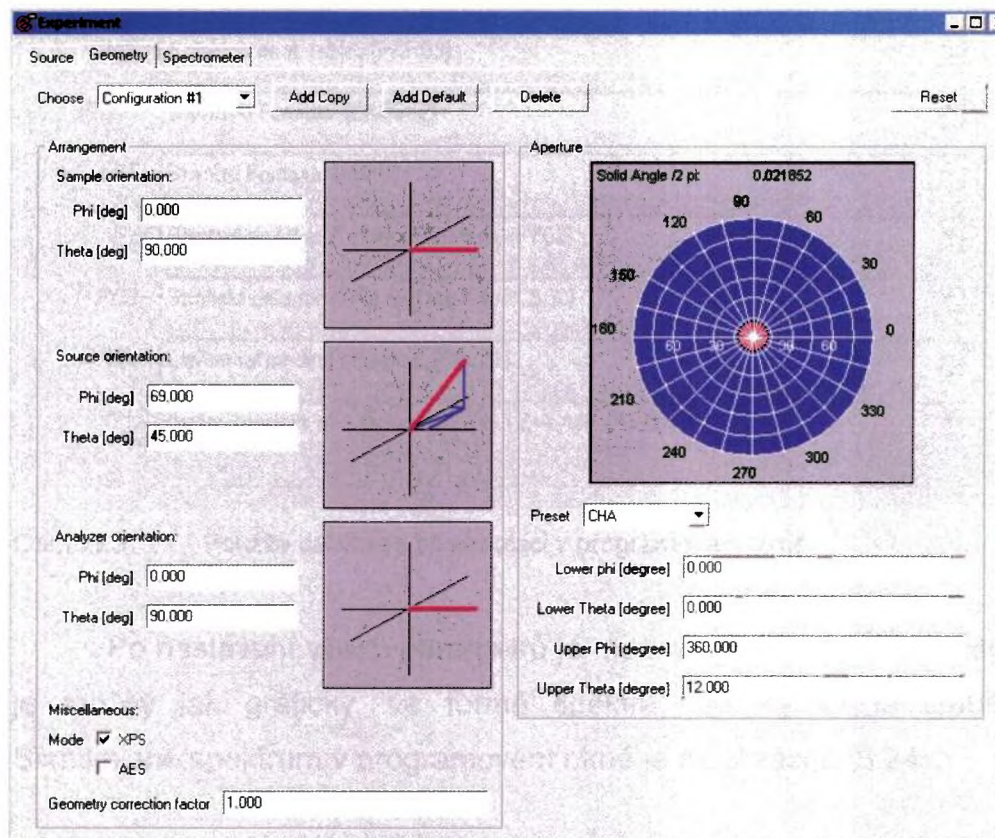
(6.21) Proložení Lorentzovy funkce naměřenými body

V tomto okamžiku již máme k dispozici parametry píku. Ty jsou uvedeny v tabulce (6.1).

Tabulka (6.1) Parametry píku na 1202 eV

a	16403,56
b	0,756
$x_0$	1202,258
$y_0$	-795,546

Nyní lze přistoupit k nastavování parametrů v programu SESSA. Ty jsou shrnuty v tabulce (6.2). Úhly  $\varphi$  a  $\theta$  jsou ve smyslu polárního a azimutálního úhlu. Jejich orientace je schematicky znázorněna na obrázku (6.22), na kterém je uspořádání experimentu v programu.



Obr.(6.22) Uspořádání experimentu v programu SESSA 1.0.0

Tabulka (6.2) Parametry zadávané programu

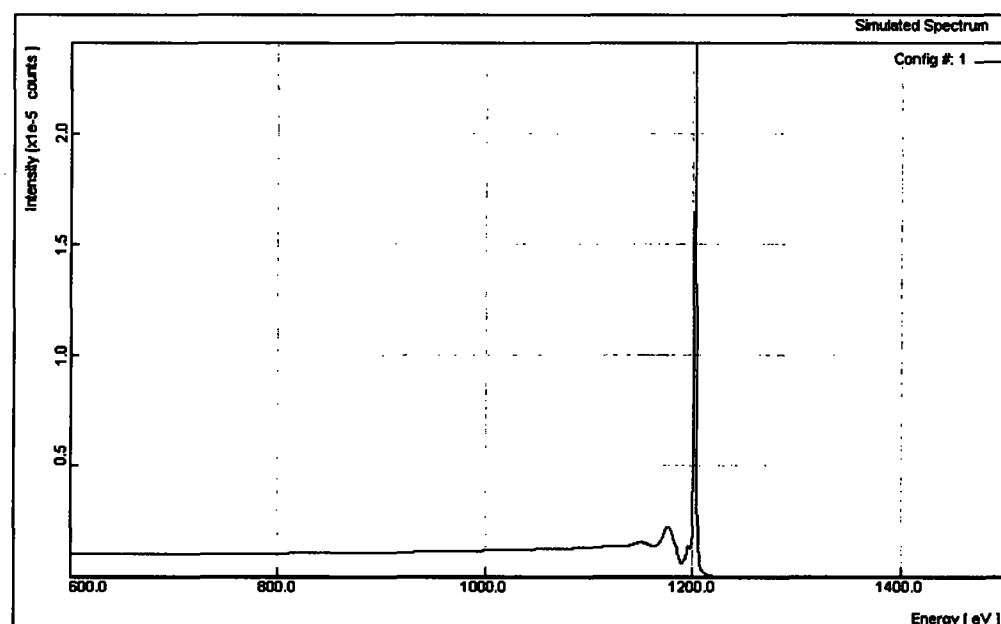
Prvky v modelu	C
Pík(y)	C 1s (1202,26eV)
Zdroj záření	AlK $\alpha$
Spektrometr	CHA (Concentric Hemispherical Analyser)
Orientace vzorku	$\varphi=0^\circ$ , $\theta=90^\circ$
Orientace zdroje záření	$\varphi=69^\circ$ , $\theta=45^\circ$
Orientace analyzátoru	$\varphi=0^\circ$ , $\theta=90^\circ$
Interval spektra	600-1500 eV (kinetická energie)
Použité databáze	Obrázek (6.23)

Set default databases

IMFP	Calculated from optical data, 50eV-30keV [IMFP02]
DIIMFP	Calculated from optical data 50eV-30 keV [DIIMFP01]
TECS	Data from NIST SRD 64, V 3.0, 50eV-30keV [TECS02]
TRECS	Data from NIST SRD 64, V 3.0, 50eV-30keV [TRECS02]
ECS	Data from NIST SRD 64, V 3.0, 50eV-30keV [ECS02]
PAP	Nefedov et al. tables [PAP03]
EIICS	Gryzinski Formula. [EIICS02]
ABF	Shimizu Formula. [ABF01]
FY	Bambynek et. al. Empirical Formula. [FY02]
PCS	Scofield data for Al Ka and Mg Ka [PCS02]
XPL	Elemental binding energies. [XPL01]
AEL	Auger energies and sensitivities from Z+1-rule. [AEL01]

Obr.(6.23) Použité databáze při simulaci v programovém okně

Po nastavení všech parametrů je možné spustit výpočet. Výstup je možný jak graficky, ve formě spektra, tak ve formě tabulky. Simulované spektrum v programovém okně je na obrázku (6.24).



Obr.(6.24) Simulované spektrum uhlíku v programu SESSA

Pro porovnání účinnosti simulace jsme zvolili metodu porovnávání poměrů  $R$  (ratio) ploch pod pikem po odečtení pozadí  $A^{C1s}$  a plochy pod celým pikem  $A_{BG}^{C1s}$  pro obě spektra – simulované i měřené. Takto se získá informace, jakou část zaujímá ve spektru čistá linie přechodu C1s vzhledem ke „svému“ pozadí.

$$R = \frac{A^{C1s}}{A_{BG}^{C1s}}, \quad (6.52)$$

Nakonec porovnáním obou hodnot  $R$ , pro simulované i měřené spektrum, můžeme určit, jak je účinný algoritmus výpočtu spektra.

Výsledky jsou společně s dalšími píky jiných prvků uvedeny v následující tabulce (6.3). V ostatních případech probíhalo zpracování stejným postupem. Indexy M a S rozlišují měřené a simulované spektrum.

Tabulka (6.3) Výsledky simulace píků vybraných prvků

prvek	píky	$R_S$	$R_M$	P (přesnost)
C	1s	0,0578	0,0572	99,0%
Ag	3d	0.835	0.841	99,3%
	3p	0.806	0.9259	87,1%
Pd	3d	0.801	0.852	94,0%
	3p3/2	0.910	0.973	93,5%

Oddíl 1.01

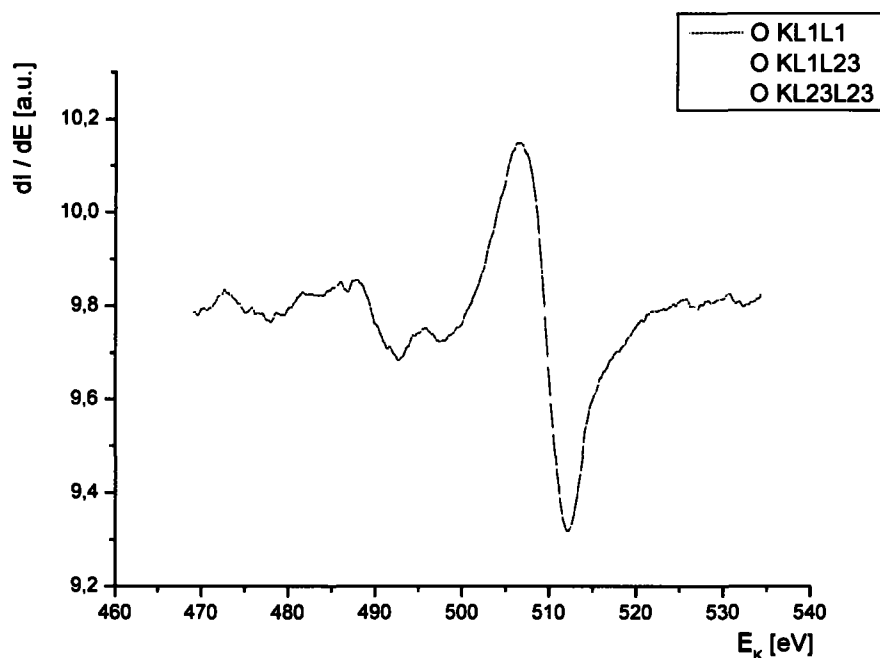
Oddíl 1.02 Přesnost simulace je určena vzorcem

$$P = 100 \cdot \min\left(\frac{R_M}{R_S}, \frac{R_S}{R_M}\right). \quad (6.53)$$

### 6.1.2 Augerovy píky

Při analýze Augerova spektra v derivovaném tvaru je nutné provádět více operací, než v případě přímého spektra, abychom získali všechny potřebné informace pro simulaci.

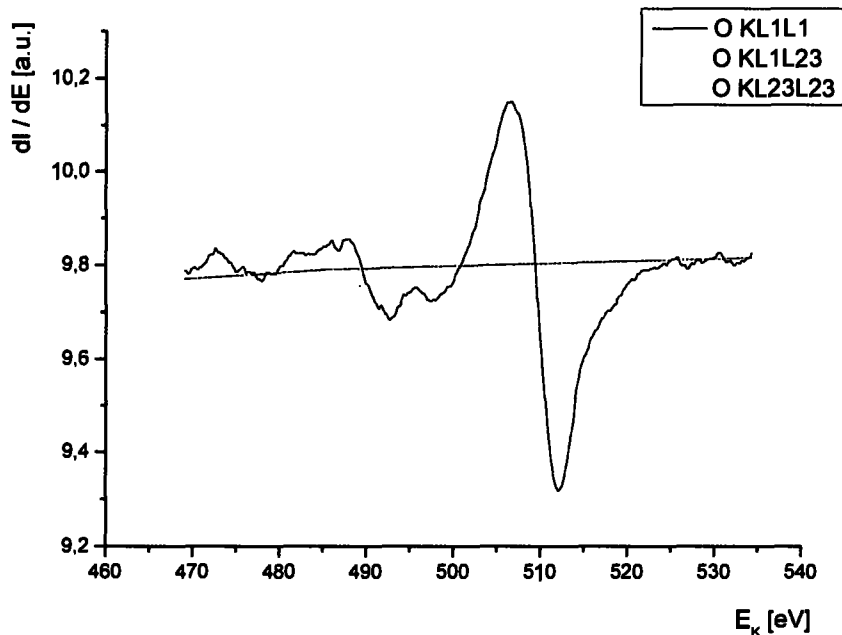
Příklad spektra píku kyslíku, se kterým budeme pracovat, je uveden na obrázku (6.25). Pík byl naměřený analyzátozem RFA.



Obr.(6.25) Pík kyslíku v derivovaném tvaru

Podle oddílu (2.4.1) není nutné k transmisní funkci spektrometru RFA přihlížet, neboť sledujeme plochu píku, případně jeho velikost. Rozdíl mezi spektrem zatíženým vlivem modulace a odezvou analyzátoru na energetické rozdělení elektronů je pouze v konstantě. Jelikož budeme porovnávat relativní veličiny, tato konstanta se vykrátí.

Z píku odečteme pozadí tvořený kaskádou sekundárních elektronů, které má průběh vyjádřený rovnicí (2.22). Správné parametry dostaneme proložením části spektra bez píku. Průběh pozadí je na obrázku (6.26).



Obr.(6.26) Průběh funkce popisující pozadí vyvolané primárními elektrony

Po odečtení části pozadí provedeme numerickou integraci. Osvědčeným postupem je užití vzorce

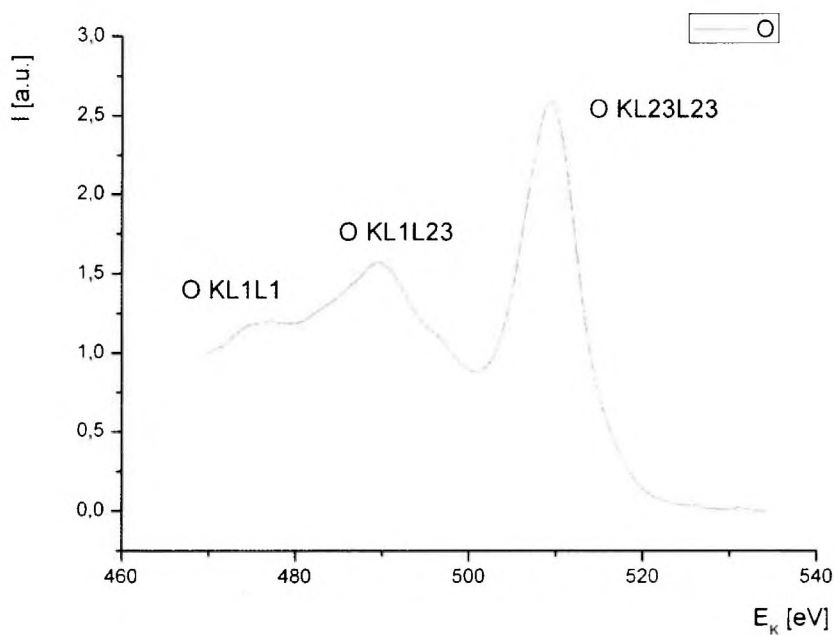
$$I[x_{i+1}] = I[x_i] + f(x_i) \cdot (x_{i+1} - x_i)$$

$$I[x_1] = C, \quad (6.54)$$

kde  $C$  je volitelná konstanta, většinou nula.

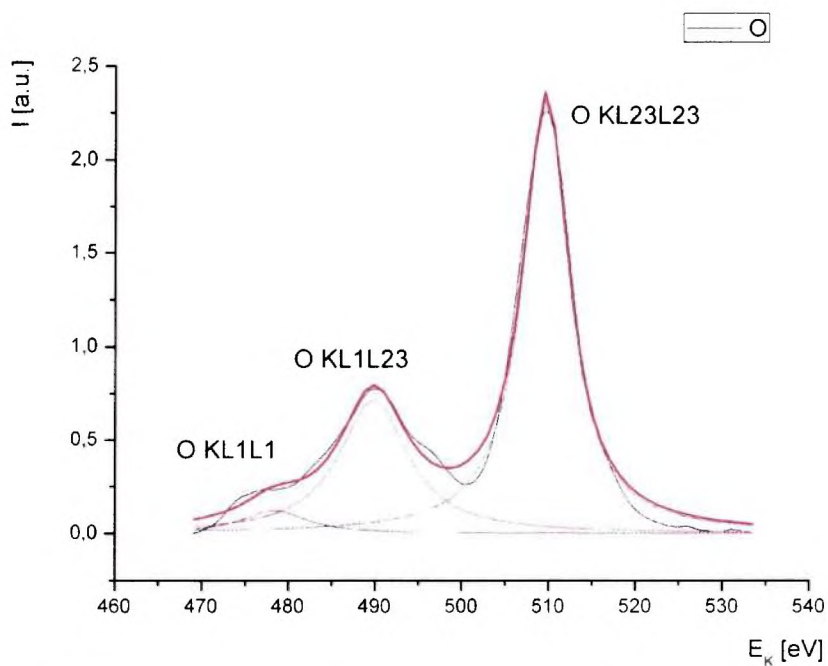
Pokud je spektrum příliš zašuměné, je nutné ho před integrací vyhladit.

Výsledek integrace je na obrázku (6.27), signál je zatížen pozadím sekundárních elektronů generovaných Augerovými píky, na jehož odstranění použijeme algoritmus (2.24). Hodnotu mocniny  $m$  získáme při odečítání pozadí sekundárních elektronů vybuzených primárními elektrony.



Obr.(6.27) Integrovaný pík kyslíku se třemi složkami

Jelikož se hlavní pík skládá z více složek (ty odpovídají elektronovým přechodům z blízkých podslupek), je nutné určit parametry každé složky píku. Výsledek proložení píky je na obrázku (2.28). Operace byla provedena pomocí programu ORIGIN.



Obr.(6.28) Proložení hlavního píku třemi složkami

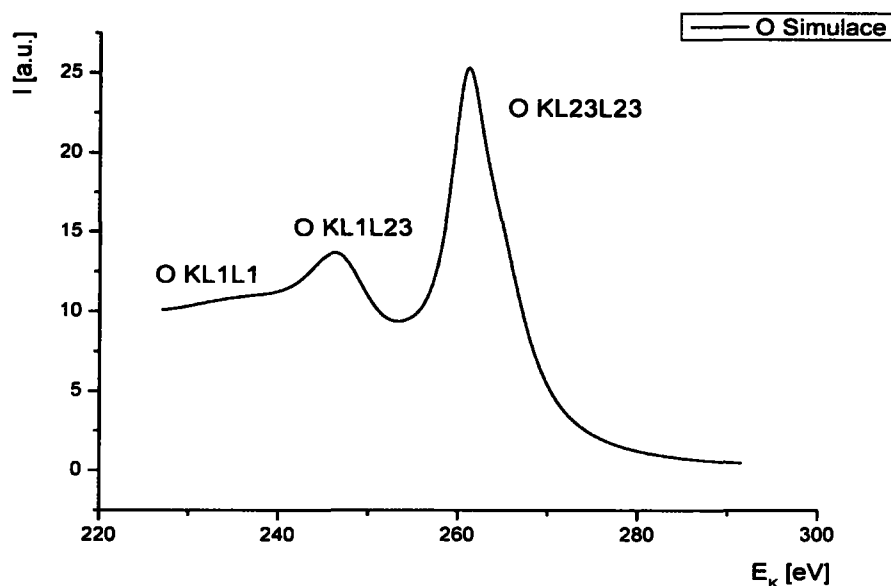
V tomto okamžiku lze začít se simulací elektronového spektra v programu SESSA.

Podobně jako v případě simulovaného spektra nastavíme uspořádání experimentu, tedy typ analyzátoru RFA, zdroj primárního záření (elektronový svazek o dané energii) a další parametry, které jsou uvedené v tabulce (6.4).

Tabulka (6.4) Parametry zadávané programu

Prvky v modelu	O
Píky	KL1L1, KL1L23, KL23L23
Zdroj záření	Elektrony s energií 1000 eV
Spektrometr	RFA
Orientace vzorku	$\varphi=0^\circ$ , $\theta=0^\circ$
Orientace zdroje záření	$\varphi=0^\circ$ , $\theta=0^\circ$
Orientace analyzátoru	$\varphi=0^\circ$ , $\theta=0^\circ$
Interval spektra	200-300 eV (kinetická energie)

Parametry jednotlivých píků zadáme do programu SESSA a výsledek simulace je na obrázku (6.29).



Obr.(6.29) Simulované spektrum kyslíku



Pro porovnání obou spekter podobně jako v oddílu (6.1.1) použijeme veličinu  $R$ , což je poměr plochy  $A^O$  píku bez pozadí a plochy píku  $i$  s pozadím  $A_{BG}^O$

$$R = \frac{A^O}{A_{BG}^O}. \quad (6.55)$$

Výsledek je společně se simulovanými píky dalších prvků uveden v tabulce (6.5)

Tabulka (6.5) Výsledky simulace píků vybraných prvků

prvek	píky	$R_S$	$R_M$	Přesnost
O	KL1L1 KL1L23 KL23L23	0,463	0,491	94,3%
C	KL1L1 KL1L23 KL23L23	0,393	0,540	72,8%
Ni	M1M45N1 M1M45M45	0.418	0.520	80.4%

## 6.2 Dvouprvkový systém

Nejjednodušším víceprvkovým systémem je systém složený ze dvou prvků. Začneme tedy s jeho analýzou.

Nejprve zjistíme, jaké uspořádání prvků A a B nejlépe odpovídá skutečnosti a rozlišíme případy uvedené na obrázku (2.4), zmíněné v oddílu (2.1). V tomto kroku můžeme například předpokládat, že vrstva oxidu prvku tvoří povrchovou vrstvu a substrát je čistý prvek.

K tomuto účelu je vhodné prohlédnout píky změřeného spektra po jejich úpravě (buď s ohledem na transmisní funkci nebo po integraci), navrhnout různé typy uspořádání v programu SESSA a porovnat průběh celého spektra, zejména nízkoenergetickou část přibližně 50 eV před každým vrcholem píku.

Po zvolení vhodného modelu můžeme začít s hledáním vhodných parametrů. Nejjednodušším případem je model vrstva-substrát. V tomto modelu určujeme tloušťku vrchní vrstvy, hledáme jediný parametr.

K nalezení vhodného parametru se osvědčil postup založený na porovnávání poměru intenzit linií dvou prvků  $I_A$  a  $I_B$  v simulovaném i měřeném spektru po odečtení pozadí (nebo veličin  $d_A$  a  $d_B$  ve smyslu obrázku (2.8)) .

Jak bude vidět z obrázku (6.33), je poměr  $I_A/I_B$  (nebo  $d_A/d_B$ ) v závislosti na tloušťce vrstvy  $h$  tvořené prvkem A spojitý. Lze tedy pomocí programu SESSA stanovit několik hodnot dvojic  $[h, I_A/I_B]$  a těmito body proložit křivku. Odpovídající hodnotu tloušťky vrstvy měřeného vzorku  $h_M$  odečteme v grafu na ose  $x$ , pokud na ose  $y$  nalezneme hodnotu poměru naměřených intenzit  $I_A/I_B^{EXP}$  .

Uvedeným způsobem lze nalézt přibližnou tloušťku povrchové vrstvy. Přesnost lze zvýšit porovnáváním celkových ploch píků linií po odečtu jejich pozadí v simulovaném a naměřeném spektru.

Pokud požadujeme výstižnější model, pak máme k dispozici model lichoběžníkový nebo Cumpsonův. V prvním případě musíme určit dva a ve druhém tři parametry. Tyto modely a jejich parametry jsou popsány v oddílech (3.2) a (3.3). Je zřejmé, že jedno naměřené spektrum může odpovídat více typům modelů. Záleží tedy na našich potřebách, který model je pro nás dostatečný.

Pro řešení problému je vhodné sestavit funkci poměrů intenzit dvou hlavních linií prvků A a B, která bude závislá na dvou (třech) parametrech  $h_1$  a  $h_2$  ( $h_1, h_2, h_3$ ) v případě lichoběžníkového (Cumpsonova) modelu. Po stanovení několika funkčních hodnot  $I_A/I_B(h_1, h_2, h_3)$  získáme správnou hodnotu parametrů  $h_1$ ,  $h_2$  (a  $h_3$ ) lineární extrapolací vícerozměrné funkce, podobně jako v jednorozměrném případě.

Jestliže máme k dispozici dostatečné množství spekter naměřených pod různými úhly detektoru, můžeme naopak zjistit, který z uvažovaných modelů nejlépe odpovídá měřenému vzorku.

Při měření vzorku pod různými úhly totiž získáváme pokaždé odlišné spektrum díky různé poloze analyzátoru. Je tedy možné pro každé spektrum navrhnout více modelů a jejich spektra následně porovnat se spektry naměřenými. Model, který bude mít největší shodu pro většinu úhlů, můžeme považovat za nejužitečnější.

Je-li důvod se domnívat, že je složení vzorku složitější, například jako je ukázáno na obrázku (6.30), lze postupovat podobně jako v případě složitějších modelů lichoběžníkového a Cumpsonova typu. Funkce poměru intenzit linií A a B bude nyní závislá na dvou parametrech, tloušťce  $h_A$  vrstvy A a tloušťce  $h_B$  vrstvy B.



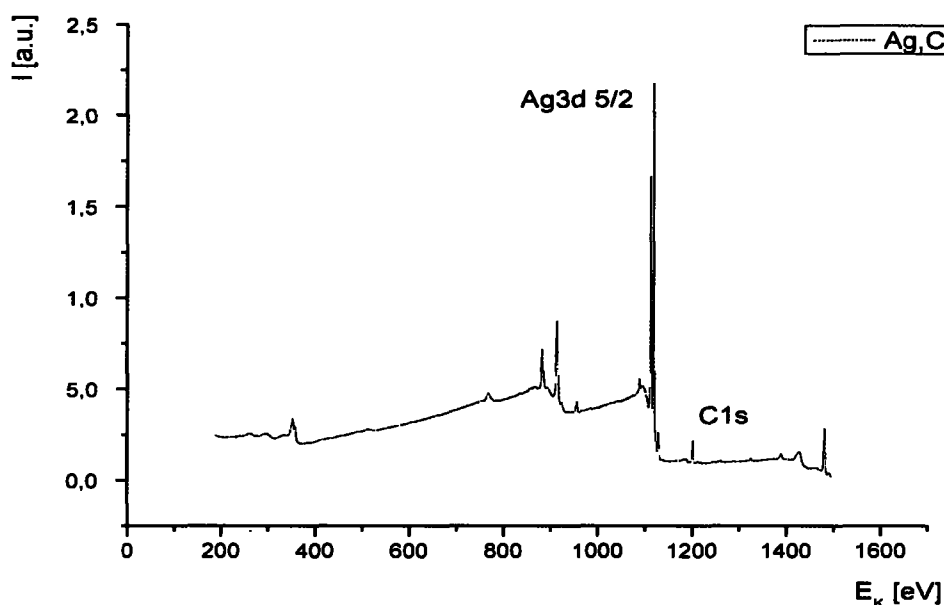
Obr.(6.30) Model typu A-B-A

Složitější případy lze opět řešit podobným způsobem, čím více parametrů ovšem potřebujeme určit, tím je výsledek nejednoznačnější.

### 6.2.1 Fotoelektronové spektrum dvouprvkového vzorku

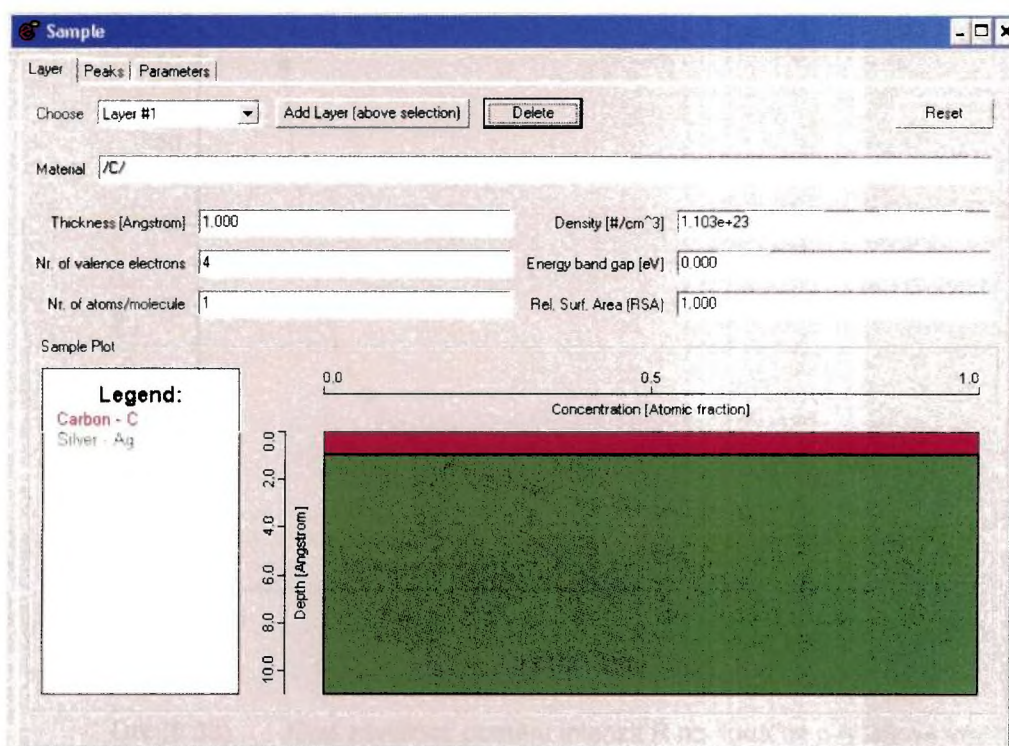
Postup výpočtu demonstrujeme na příkladu vzorku stříbra kontaminovaného povrchovou vrstvou uhlíku, jejíž tloušťku určíme. Správnost předpokladu, že je uhlík jen na povrchu, jsme ověřili bombardováním vzorku, po kterém signál uhlíku zmizel.

Naměřené spektrum je po úpravách na transmisní funkci podle vzorce (2.8) a ořezání intervalu, který se nesimuluje, zobrazeno na obrázku (6.31).



Obr.(6.31) Spektrum vzorku stříbra kontaminovaného uhlíkem

Píky použité pro analýzu jsou C 1s na 285 eV a Ag 3d 5/2 na 1118 eV. U obou píků zjistíme postupem popsaným v předchozím pododdílu (6.1.1) jejich pozice i pološířky a vytvoříme model v programu SESSA. Uspořádání vzorku stříbra s povrchovou vrstvou uhlíku o velikosti 0,1 nm z programu SESSA je na obrázku (6.32).

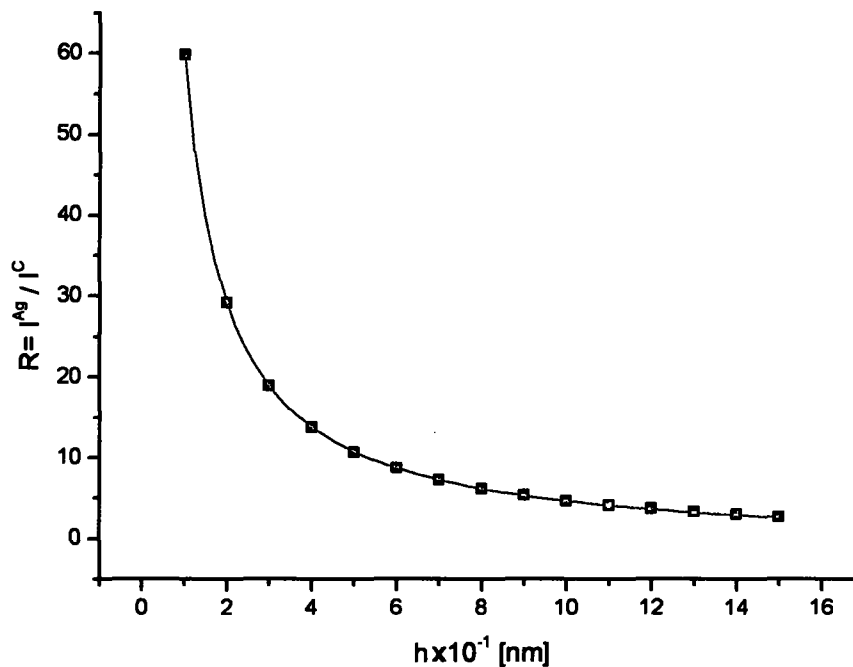


Obr.(6.32) Model vzorku v programu SESSA 1.0.0

Simulace bude probíhat pouze na intervalu obsahujícím sledované píky. Zvolili jsme interval 1000 – 1250 eV s píky C 1s, Ag 3d 3/2 a Ag 3d 5/2. Vynesli jsme závislost poměru intenzit píků  $R$  na tloušťce povrchové vrstvy pro několik hodnot. Výsledek s proloženou křivkou je uveden na obrázku (6.33). Proložená křivka je nepřímá úměrnost

$$y = y_0 + \frac{a}{x}, \quad (6.56)$$

pro hodnoty koeficientů  $y_0 = -1,5$  a  $a = 61,24$ .



Obr.(6.33) Graf závislosti poměru intenzit R na tloušťce povrchové vrstvy

Naměřené intenzity pík jsou

$$I_{Ag^{3d5/2}}^{EXP} = 2,14 \cdot 10^9 [a.u.]$$

$$I_{Cl^s}^{EXP} = 1,19 \cdot 10^8 [a.u.],$$

a jejich poměr je 
$$R^{EXP} = \left[ \frac{I_{Ag^{3d5/2}}^{EXP}}{I_{Cl^s}^{EXP}} \right] = 17,9$$

Tloušťka  $h_M^C$  povrchové vrstvy C pak ze vztahu (6.56) vychází

$$h_M^C = 3,2 \cdot 10^{-1} nm .$$

Přesnost a chybu výsledku lze určit porovnáním ploch pod zkoumanými píky v obou spektrech, simulovaném i měřeném.

V tomto případě po porovnání vychází

$$\left[ \frac{A^{C1s}}{A^{Ag3d5/2}} \right]^S = 0,0477$$

$$\left[ \frac{A^{C1s}}{A^{Ag3d5/2}} \right]^M = 0,0439,$$

indexy M a S znamenají měřené a simulované spektrum.

Z výsledku plyne, že chyba (odchylka od změřených hodnot) simulovaného spektra pro tuto hodnotu tloušťky vrchní vrstvy je menší než 8 % (7,9 %).

Chybu určení tloušťky vrchní vrstvy pak můžeme odhadnout touto hodnotou a výsledkem je

$$h_M^C = 3,2 \pm 0,3 \cdot 10^{-1} \text{ nm}$$

### 6.2.2 AES spektrum dvouprvkového vzorku

V případě Augerova spektra v derivovaném tvaru postupujeme při konstrukci modelu podobně jako v případě spektra přímého.

Píky prvků povrchové vrstvy A a substrátu B, vybrané pro porovnání, upravujeme užitím postupu ukázaného v oddílu (6.1.2).

Po provedení zadáme parametry do programu SESSA a provedeme simulace při několik hodnot tloušťky  $h$  povrchové vrstvy.

Stejně jako při hledání tloušťky povrchové vrstvy v případě vzorku měřeného metodou XPS vyneseme graf závislosti relativní veličiny  $R$  na tloušťce vrchní vrstvy pro několik hodnot.

Veličina  $R$  je nyní definovaná vztahy (6.65), (6.66).

$$R = \frac{d^A}{d^B} \quad (6.57)$$

$$d^A = I^H - I^D \quad (6.58)$$

Ve vzorci (6.58) označuje  $I^D$  minimum a  $I^H$  maximum derivovaného píku. Každé simulované spektrum musíme numericky zderivovat pomocí jedné z metod uvedených v oddílu (2.4.2).

Nakonec nalezneme vhodnou funkční závislost a na y-ové ose odečteme hodnotu změřené relativní veličiny, jako je ukázáno v oddílu (6.2.1) pro přímé spektrum.

### 6.3 N-prvkový systém

Tato situace je díky množství prvků a počtu možností jejich rozložení ve vzorku nejsložitější.

Nejprve je třeba připomenout způsob výpočtu elektronového spektra, abychom pochopili omezení programu SESSA 1.0.0 a zvolili správný a efektivní postup.

V kapitole (4.2) je uvedeno, že pozadí na nízkoenergetické straně píku je vypočítáváno pomocí DIIMPF, která je v programu tabelována pro každý prvek v databázi. Předpokladem je, že se elektron pohybuje v prostředí, které je popsáno charakteristickým průběhem DIIMPF. Pokud požadujeme složení vrstvy, které není uvedené v databázi, program použije univerzální průběh DIIMPF. Zde je patrné první omezení: nejpřesnější určení spektra je pro vzorky, jejichž vrstvy tvoří vrstvy složené pouze z jednoho prvku (až na výjimky pro oxidy  $\text{SiO}_2$  a další, které ve verzi programu 1.0.0 v databázi jsou).



Dalším a podstatnějším omezením je skutečnost, že program uvažuje v základním nastavení, které umožňuje nejrychlejší výpočet, pouze jeden průběh DIIMPF stejný pro všechny vrstvy, ten je shodný s průběhem DIIMPF v nejvrchnější vrstvě. Předpokládá tedy, že je spektrum nejvíce ovlivněno složením vrchní vrstvy a pro ostatní vrstvy je tato funkce stejná. Tato skutečnost ovlivňuje spektrum, pokud předpokládáme složení vzorku ze dvou a více prvků. Lze sice nastavit DIIMPF pro druhou vrstvu vzorku odshora tak, že v každé z obou vrstev je průběh DIIMPF odlišný, ale toto nastavení prodlužuje dobu výpočtu.

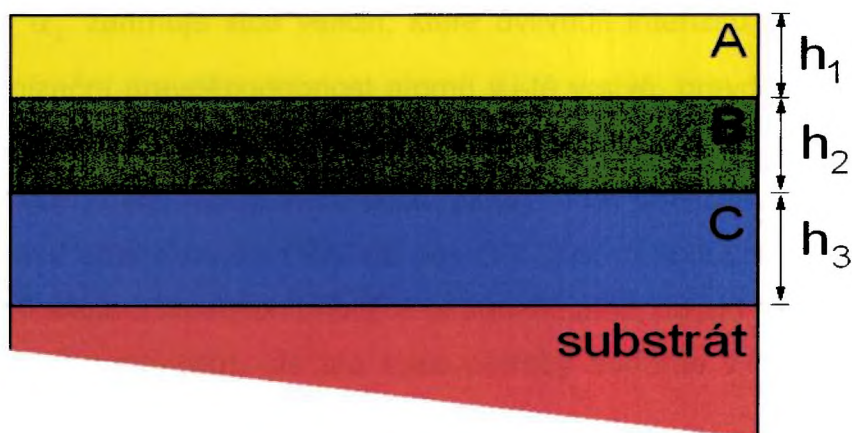
Tyto skutečnosti nás vedou k jednoznačnému závěru: tvar spektra, podle kterého usuzujeme uspořádání jednotlivých prvků, popsany v oddílu (2.1), je ovlivněn nejvýše dvěma vrchními vrstvami. Hluběji umístěné vrstvy ovlivňují maximálně intenzitu čistého signálu. Navíc je výsledek přesnější, pokud vrchní dvě vrstvy zadáme jako jednoprvkové, u všech dalších na této skutečnosti nezávisí.

Díky těmto znalostem se už můžeme pokusit sestavit vhodný model. V tomto okamžiku budeme uvažovat pouze jednotlivé vrstvy jak je uvedeno na obrázku (6.34). Složitější situaci probereme později.

Nejprve po zvážení, jaké prvky (případně sloučeniny) v jednotlivých vrstvách vzorku uvažujeme, sestavíme v programu SESSA všechna možná uspořádání jednotlivých vrstev. V nejhorším případě (pokud nějaké možnosti automaticky nezavrhujeme) jde o počet možností  $N!$ , kde  $N$  je počet vrstev ve vzorku.

Po porovnání píků ve všech simulovaných spektrech s píky naměřenými, které předtím opravíme s ohledem na transmisní funkci nebo je případně integrujeme, by měla vyjít nejpravděpodobnější možnost uspořádání. Zbývá ještě určit tloušťky jednotlivých vrstev.

K vyřešení je nutné určit velké množství parametrů. Pro systém složený z  $N$  prvků máme za úkol stanovit  $N - 1$  hodnotu. Pokud bychom se pokoušeli stanovit tyto hodnoty najednou, museli bychom vynést funkční závislosti vhodné relativní veličiny vycházející z intenzit na jednotlivých parametrech  $h_1, h_2, \dots, h_{N-1}$ , jejichž význam je zřejmý z obrázku (6.34). Tyto hodnoty bychom museli následně interpolovat a nalézt parametry nejlépe odpovídajícím naměřeným hodnotám intenzit. K nalezení řešení musíme simulovat mnoho bodů k získání výsledku, což podstatně prodlužuje dobu výpočtu.



Obr.(6.34) Čtyřprvkový systém se třemi vrstvami na substrátu

Vhodnější postup spočívá v následujícím:

Sestavíme  $N$  rovnic (6.59), kde  $N$  je počet vrstev na substrátu, neznámými jsou tloušťky vrstev  $h_1, h_2 \dots h_N$

$$\begin{pmatrix} \alpha_1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_2 & \ddots & \vdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & 0 & \vdots \\ 0 & \dots & 0 & \alpha_{N-1} & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 & \alpha_N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h_1 \\ h_2 \\ \vdots \\ h_{N-1} \\ h_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} i_1 \\ i_2 \\ \vdots \\ i_{N-1} \\ i_N \end{pmatrix}. \quad (6.59)$$

Členy na pravé straně  $i_1, i_2 \dots i_N$  jsou naměřené intenzity linií atomů prvků, které se nacházejí se v 1,2,...,N-té vrstvě, v relativních jednotkách (6.60).

$$i_j = \frac{I_j}{\sum_{k=1}^N I_k} \quad j = 1, 2 \dots N, \quad (6.60)$$

kde  $I_j$  je naměřená intenzita vhodné vybrané linie prvku v j-té vrstvě.

K vyřešení soustavy (6.59) je nutné určit koeficienty  $\alpha_1, \alpha_2 \dots \alpha_N$ . Symbol  $\alpha_j$  zahrnuje více veličin, které ovlivňují intenzitu linie  $I_j$ . Ty jsou: ionizační pravděpodobnost atomů v j-té vrstvě, pravděpodobnost výstupu elektronů (které vycházejí z atomů j-té vrstvy) ze vzorku bez energetické ztráty, k povrchu a další faktory. Tyto koeficienty závisí na vzdálenosti odpovídající vrstvy od povrchu (pravděpodobnost výstupu elektronů klesá s hloubkou přibližně exponenciálně, pokud nepřehlídíme k elastickému rozptylu), ale pro naše potřeby budeme v následujícím kroku předpokládat, že tomu tak není.

Koeficienty  $\alpha_j$  získáme využitím programu SESSA tak, že podle výše uvedeného postupu sestavíme vrstevnatý model vzorku, vypočítáme relativní intenzity (6.60) pocházející ze simulovaného spektra a vydělíme je zadanými tloušťkami odpovídajících vrstev. Tloušťky vrstev  $h_1, h_2 \dots h_N$  modelu nastavíme v prvním kroku tak, aby nejlépe odpovídaly našemu odhadu skutečného uspořádání (lze odhadnout z intenzit linií jednotlivých prvků ve změřeném spektru).

$$\alpha_j = \left[ \frac{i_j}{h_j} \right]^{SIM} \quad j = 1, 2 \dots N \quad (6.61)$$

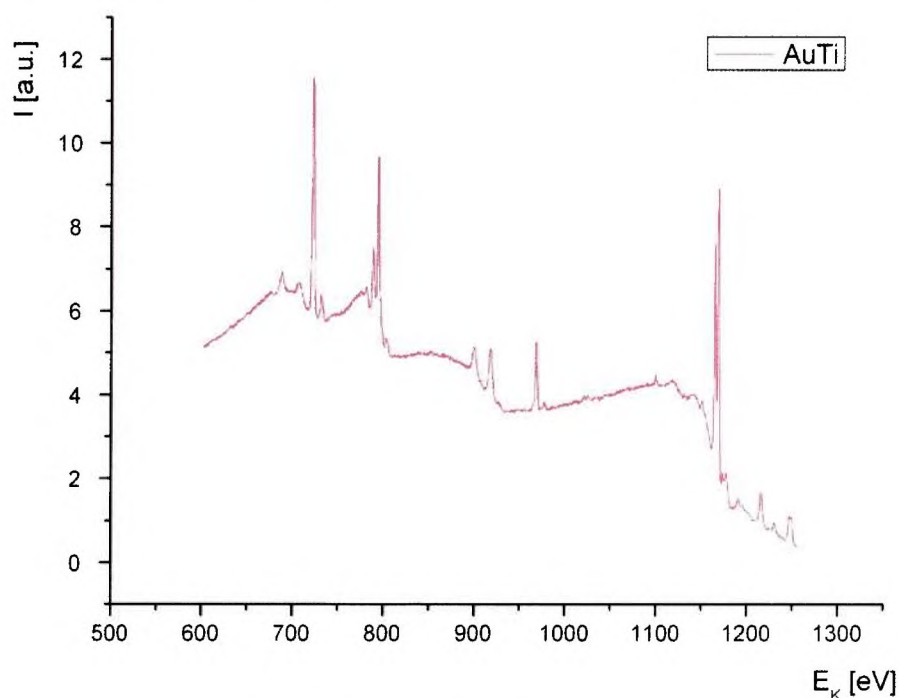
Tyto koeficienty dosadíme do soustavy (6.59) a vypočítáme  $h_1, h_2 \dots h_N$ .

Jelikož jsme v prvním kroku tloušťky vrstev pouze odhadovali a koeficienty  $\alpha_j$  jsou závislé na tloušťce vzorku nad vrstvou  $j$ , je nutné výpočet tloušťek  $h_1, h_2 \dots h_N$  iterativně opakovat vždy s nově určenými koeficienty  $\alpha_j$  z předcházejících výpočetního kroku. Iteraci lze ukončit ve chvíli, kdy se vypočítané intenzity  $[i_j]^{SIM}$  v požadované přesnosti shodují s intenzitami určenými z experimentálních dat  $[i_j]^{EXP}$ .

Soustava rovnic (6.59) je řešitelná, pouze pokud se každý prvek vyskytuje ve vrstvách nad substrátem právě jednou.

### 6.3.1 Fotoelektronové spektrum N-prvkového vzorku

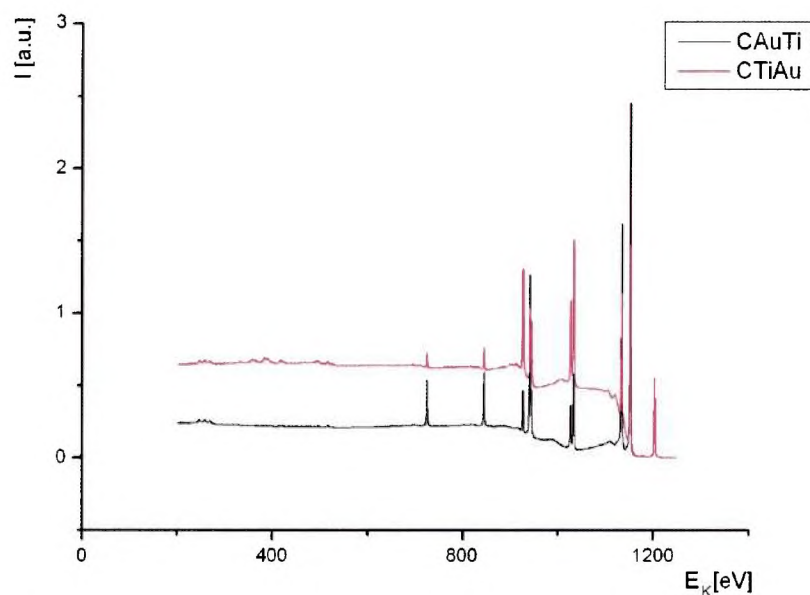
Porovnávání fotoelektronového naměřeného spektra se spektrem simulovaným bude demonstrováno na případu vzorku složeného ze 4 prvků – Au, Ti, C a O. Naměřené fotoelektronové spektrum je na obrázku (6.35).



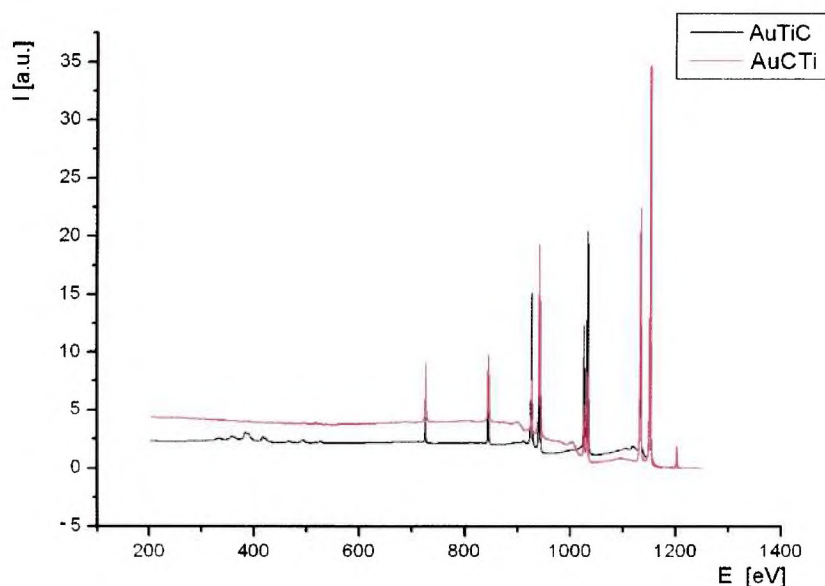
Obr.(6.35) Fotoelektronové spektrum vzorku AuTi

Není nutné provádět všechny možné kombinace pořadí jednotlivých vrstev. Můžeme například očekávat, že se uhlík nachází v horní vrstvě (případ, kdy se uhlík v povrchové vrstvě tomu tak není, je na obrázku (6.37)), dále lze v přiblížení předpokládat, že se kyslík bude nacházet v blízkosti titanu se kterým tvoří oxid.

Spektra navrhovaných modelů uspořádání jsou na obrázcích (6.36) a (6.37). Označení XYZ znamená rozvrstvení prvků X, Y, Z ve vzorku po řadě odshora.



Obr.(6.36) Simulovaná spektra modelů s povrchovou vrstvou uhlíku



Obr.(6.37) Simulovaná spektra modelů s podpovrchovou vrstvou uhlíku

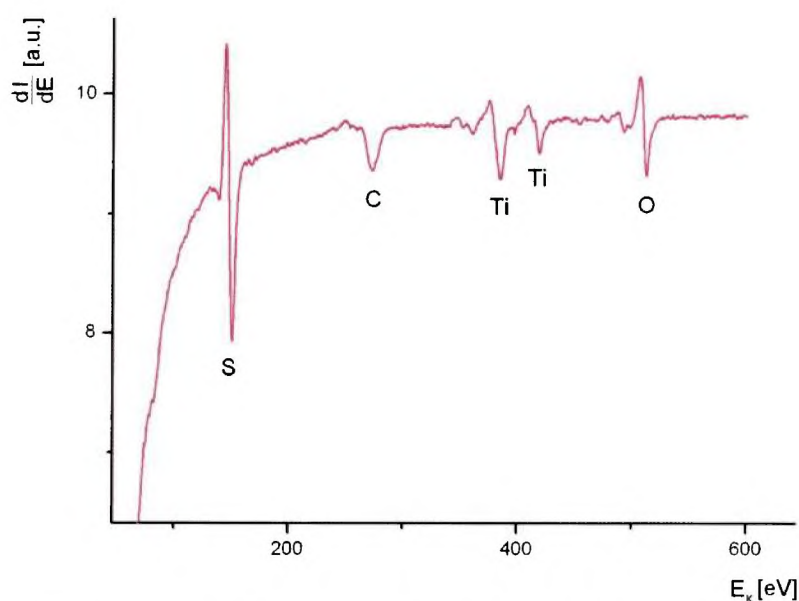
Jak je vidět z obrázku (6.36) a (6.37), nejpravděpodobnější uspořádání vzorku je C Ti Au, kdy je tvar spektra nejvíce podobný naměřenému. Rozdíly v intenzitě píků a jejich pozadí jsou způsobeny nepřesným nastavením tloušťek vrstev ve vzorku a tím, že je každá vrstva složena z jednoho prvku.

Přesnější model tohoto vzorku sestavíme v další kapitole, kdy použijeme vhodnější typ s víceprvkovými vrstvami.

### 6.3.2 Augerovo spektrum N-prvkového vzorku

Derivované spektrum můžeme analyzovat podobně jako v předchozím případě přímého spektra. Abychom získali jeho průběh v přímé formě v okolí píků, zejména na jejich nízkoenergetické straně, musíme provést jejich integraci. Postup je popsán v oddílu (6.1.2).

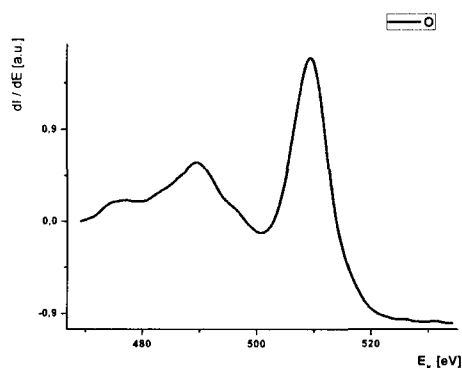
Postup ukážeme na spektru (obrázek (6.38)) vzorku slitiny AuTi po zahřátí, kdy zlato ustoupilo do objemu. Jeho píky nejsou na pozadí patrné a naopak se ve spektru nachází signál síry, která difunduje z objemu.



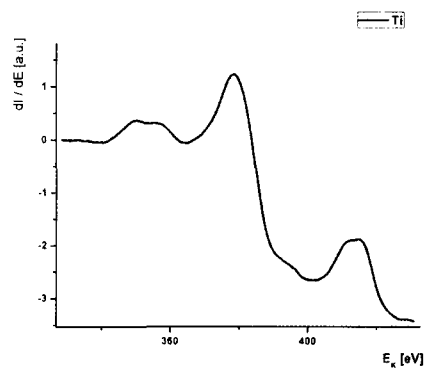
Obr.(6.38) Derivované spektrum AES vzorku Ti

Výsledek integrace potom porovnáme se simulovanými spektry, jako v případě přímého spektra.

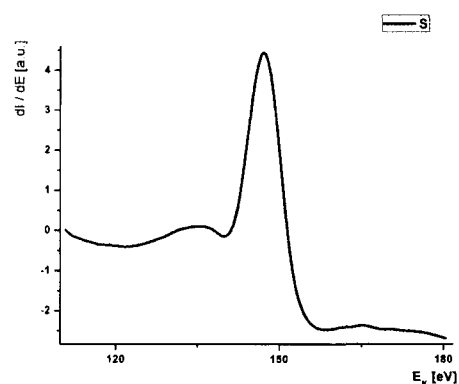
Na následujících obrázcích (6.39)-(6.42) jsou integrované píky titanu, uhlíku, kyslíku a síry.



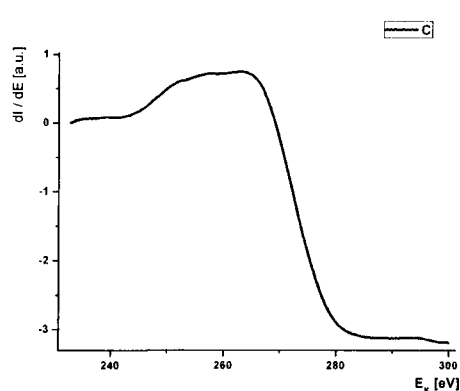
Obr.(6.39) Integrované spektrum O



Obr.(6.40) Integrované spektrum Ti



Obr.(6.41) Integrované spektrum S



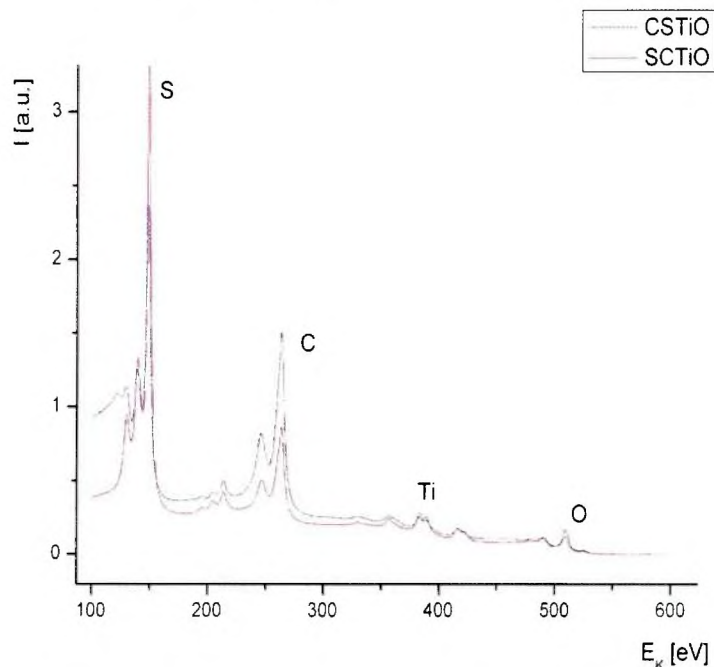
Obr.(6.42) Integrované spektrum C

Tyto píky porovnáme s píky v simulovaném spektru na obrázku (6.43). Z obrázku vyplývá, že nejpravděpodobnější uspořádání vzorku je C S O Ti. Model vzorku je uveden na obrázku (6.44).

Řešení bylo provedeno pomocí soustavy rovnic (6.59), kde za relativní intenzity  $i_j$  ( $j = 1,2,3$ ) dosadíme relativní hodnoty

$$i_j = \frac{d_j}{\sum_{k=1}^4 d_k}, \quad (6.62)$$

kde  $d_j$  je hodnota určená rozdílem maxima a minima intenzity derivovaného píku (6.58).



Obr.(6.43) Simulované spektrum vzorků CSTiO a SCTiO



Obr.(6.43) Model vzorku C S O Ti

Koeficienty  $\alpha_j$  v soustavě (6.59) nalezneme pomocí programu SESSA podobně jako v oddílu (6.3), jen s tím rozdílem, že simulované spektrum numericky derivujeme s ohledem na amplitudu modulačního napětí, které bylo použito při měření (viz oddíl (2.4.2)).

Výsledky dále zpřesňujeme iterací, jako je ukázáno v oddílu (6.3).



Výsledné tloušťky vrstev jsou

$$h^C = 0,42nm$$

$$h^S = 0,54nm$$

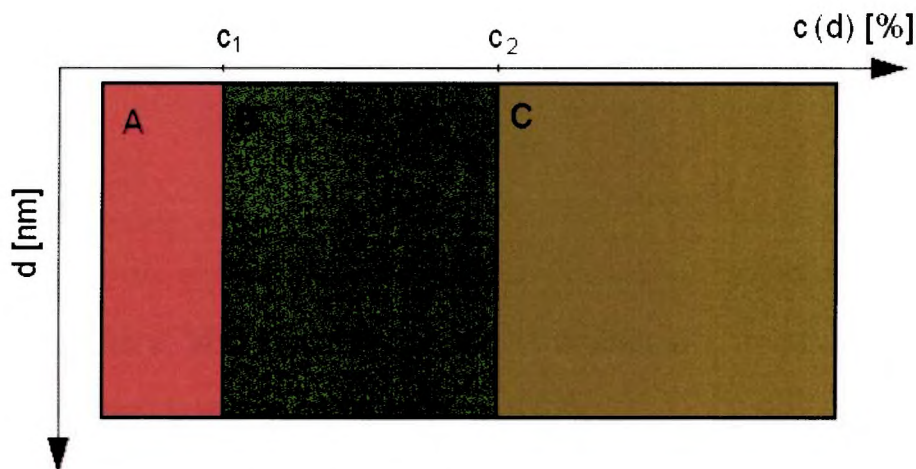
$$h^O = 0,65nm .$$

Chyba určení těchto veličin je 60%. Kyslík je vázaný na titan, množství titanu ale není možné v tomto modelu stanovit. Tato skutečnost je jeho nedostatkem, vhodnější model by ale v tomto případě nepřinesl zlepšení. Důvody budou probrány v diskuzi.

#### 6.4 Obecný vícevrstvý systém s několika prvky

Dosud jsme zkoumali vrstevnaté modely, ve kterých každou vrstvu tvořil vždy jen jeden prvek. Nyní probereme obecnější případ modelů, které obsahují vrstvy složené z více prvků.

Nejprve vyřešíme jednodušší případ modelu vzorku tvořeného jednou vrstvou, která je složená z  $M$  prvků, schematicky je tato situace znázorněna na obrázku (6.44).



Obr.(6.44) Vrstva tvořená třemi prvky A,B,C

Prvky mají ve vrstvě atomové koncentrace  $c_1, c_2, \dots, c_M$ . Ve změřeném spektru se nachází  $I_1, I_2, \dots, I_M$  spektrálních linií, každá odpovídá vybranému přechodu jednoho prvku. Z nich pomocí vzorce (6.62) určíme relativní intenzity  $i_1, i_2, \dots, i_M$ .

$$i_j = \frac{I_j}{\sum_{k=1}^M I_k} \quad j = 1, 2, \dots, M \quad (6.62)$$

Sestavíme obdobnou soustavu rovnic jako je (6.59). Neznámými jsou nyní koncentrace prvků  $c_1, c_2, \dots, c_M$ .

$$\begin{pmatrix} \beta_1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & \beta_2 & \ddots & \vdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & 0 & \vdots \\ 0 & \dots & 0 & \beta_{M-1} & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 & \beta_M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_{M-1} \\ c_M \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} i_1 \\ i_2 \\ \vdots \\ i_{M-1} \\ i_M \end{pmatrix} \quad (6.63)$$

Koeficienty  $\beta_j$  jsou významově podobné koeficientům  $\alpha_j$  ze soustavy (6.59), vyjadřují nyní úměru mezi koncentracemi  $c_j$  a relativními intenzitami  $i_j$ . Stanovíme je obdobným postupem jako v případě koeficientů  $\alpha$ ,

$$\beta_j = \left[ \frac{i_j}{c_j} \right]^{SIM} \quad j = 1, 2, \dots, M, \quad (6.64)$$

ve kterém  $c_j$  jsou koncentrace prvků v modelu a  $i_j$  relativní simulovaná intenzita podle rovnice (6.62).

Vyřešením soustavy (6.63) získáme hledané koncentrace prvků ve změřeném vzorku.

Nyní se budeme zabývat nejobecnějším případem. Mějme vzorek složený z  $N$  vrstev (do počtu  $N$  nezapočítáváme substrát), každá vrstva se skládá z  $M_1, M_2, \dots, M_N$  prvků.

Řešení nalezneme pouze pokud se každý prvek ve vzorku vyskytuje v právě jedné vrstvě.

Pro každou vrstvu  $1, 2, \dots, N$  vyřešíme soustavu rovnic (6.65), pro neznámé koncentrace prvků  $c_1^j, c_2^j, \dots, c_{M_j}^j$  v  $j$ -té vrstvě.

$$\begin{pmatrix} \beta_1^j & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & \beta_2^j & \ddots & \vdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & 0 & \vdots \\ 0 & \dots & 0 & \beta_{M_{j-1}}^j & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 & \beta_{M_j}^j \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1^j \\ c_2^j \\ \vdots \\ c_{M_{j-1}}^j \\ c_{M_j}^j \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} i_1^j \\ i_2^j \\ \vdots \\ i_{M_{j-1}}^j \\ i_{M_j}^j \end{pmatrix} \quad (6.65)$$

V soustavě (6.65) symbol  $X_i^j$  znamená  $i$ -tá veličina  $X$ , vztahující se k  $j$ -té vrstvě. Veličinami  $X$  jsou  $\beta, c, i$ ,  $j = 1, 2, \dots, N$ .

Relativní intenzity  $i_i^j$  se vypočítávají podle vzorce

$$i_i^j = \frac{I_i^j}{\sum_{K=1}^{M_j} I_K^j}, \quad (6.66)$$

kde  $M_j$  je počet prvků ve vrstvě  $j$  a  $I_i^j$  jsou naměřené intenzity prvků této vrstvy.

Pokud vztahujeme všechny relativní intenzity prvků k sumě intenzit prvků stejné vrstvy, máme jistotu, že výsledek nebude ovlivněn tloušťkou této vrstvy, neboť ta je pro všechny prvky v této vrstvě stejná.

Po určení všech koeficientů  $\beta_i^j$  určíme koncentrace  $c_i^j$  všech prvků  $i = 1, 2, \dots, M_j$  v  $j$ -té vrstvě.

Postup opakujeme pro každou vrstvu vzorku 1..N.

Nyní známe koncentrace v jednotlivých vrstvách, neznáme však jejich tloušťky. Ty stanovíme vyřešením soustavy rovnic (6.67).

$$\begin{aligned}
 d_1 \cdot c_1^1 \cdot \gamma_1^1 &= i_1^1 \\
 d_1 \cdot c_2^1 \cdot \gamma_2^1 &= i_2^1 \\
 &\vdots \\
 d_1 \cdot c_{M_1}^1 \cdot \gamma_{M_1}^1 &= i_{M_1}^1 \\
 d_2 \cdot c_1^2 \cdot \gamma_1^2 &= i_1^2 \\
 &\vdots \\
 d_N \cdot c_{M_N}^N \cdot \gamma_{M_N}^N &= i_{M_N}^N
 \end{aligned} \tag{6.67}$$

Do rovnic (6.67) dosadíme za  $c_i^j$  vypočtené hodnoty koncentrací z předchozího kroku. Koeficienty  $\gamma_i^j$  určíme opět pomocí programu SESSA tak, že sestavíme model vzorku s odhadnutými tloušťkami vrstev, které obsahují prvky s vypočítanými hodnotami koncentrací  $c_i^j$ , a užijeme vzorec

$$\gamma_i^j = \left[ \frac{i_i^j}{c_i^j \cdot d_i} \right]^{SIM} \quad i = 1, 2, \dots, N; \quad j = 1, 2, \dots, M_i. \tag{6.68}$$

Relativní intenzity  $[i_i^j]^{SIM}$  stanovíme použitím vzorce (6.69), kde sumace ve jmenovateli probíhá všechny prvky ve vzorku včetně prvku, který tvoří substrát.

$$[i_i^j]^{SIM} = \left[ \frac{I_i^j}{I^{SUBST} + \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{M_k} I_l^k} \right]^{SIM}, \quad j = 1, 2, \dots, N; \quad i = 1, 2, \dots, M_j \tag{6.69}$$

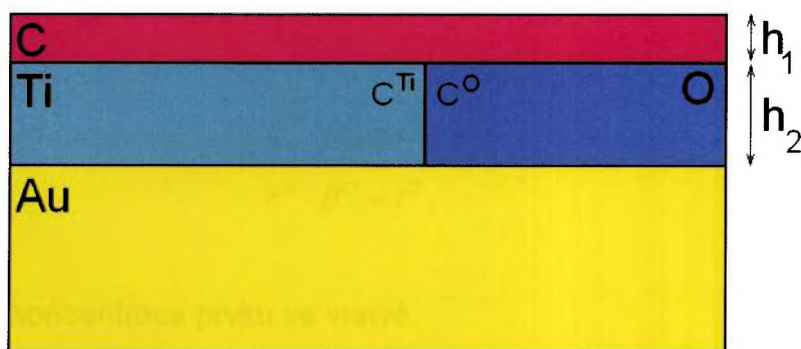
Ve vzorci (6.69)  $I^{SUBST}$  značí intenzitu linie signálu pocházejícího z prvku, který tvoří substrát. Jeho relativní intenzitu  $i^{SUBST}$  pro výpočet nepotřebujeme.

Vyřešením soustavy (6.67), kde do pravé strany dosadíme měřené relativní intenzity  $[i_i^j]^{EXP}$  určené pomocí (6.69), získáme neznámé tloušťky vrstev  $d_1, d_2, \dots, d_N$ . Relativní intenzity počítáme opět pomocí intenzit všech prvků ve vzorku.

Nyní je nutné všechny kroky iterativně opakovat od určení koeficientů  $\beta_i^j$ , podobně jako je uvedeno v oddílu (6.3). Iteraci ukončíme ve chvíli, kdy se vypočítané intenzity  $[i_j]^{SIM}$  v požadované přesnosti shodují s intenzitami určenými z experimentálních dat  $[i_j]^{EXP}$ .

#### 6.4.1 Aplikace na elektronové spektrum

Zkoumané spektrum je uvedené na obrázku (6.35). V souladu se závěrem oddílu (6.3.1) sestavíme model nejpravděpodobnějšího uspořádání vzorku, ten je uveden na obrázku (6.44).



Obr.(6.44) Model vzorku C Ti O Au

Povrchovou vrstvu modelu tvoří uhlík s koncentrací 100%, pod vrstvou uhlíku je vrstva titanu a kyslíku v poměru, který určíme, a substrát je tvořen zlatem.

Nejdříve získáme z naměřeného spektra (na obrázku (6.35)) informace o všech píkách, které budeme porovnávat. Jsou to píky O 1s, C 1s, Ti 2p a Au 4f. Postup je uveden v oddílu (6.1.1).

Po nastavení všech parametrů včetně uspořádání experimentu a provedení simulace sestavíme rovnice pro určení koncentrací ve vrstvách.

Povrchová vrstva obsahuje uhlík v koncentraci 100%, podobně substrát je tvořen zlatem v koncentraci 100%. Jediná vrstva, ve které určíme koncentrace výpočtem, je 2. vrstva. Relativní intenzity  $i^n, i^o$  stanovíme ze vztahů (6.70)

$$i^o = \frac{I^o}{I^o + I^n}$$

$$i^n = \frac{I^n}{I^o + I^n}, \quad (6.70)$$

kde  $I^n$  a  $I^o$  jsou simulované intenzity linií titanu a kyslíku.

Z těch určíme pro danou linii prvku koeficienty  $\beta^n$  a  $\beta^o$  z rovnic

$$c^n \cdot \beta^n = i^n$$

$$c^o \cdot \beta^o = i^o, \quad (6.71)$$

kde  $c$  je koncentrace prvku ve vrstvě.

Číselně vychází (předpokládali jsme složení  $\text{TiO}_2$ , tedy  $\text{Ti}:\text{O} = 1:2$ )

$$\beta^n = 0,963922$$

$$\beta^o = 1,018039$$

Nyní do rovnice (6.71) dosadíme za relativní intenzity naměřené hodnoty a vypočteme hodnoty koncentrací.

Vychází  $c^{Ti} = 0,39$ ,  $c^O = 0,61$ .

Vrstva tedy podle prvního kroku výpočtu obsahuje 40% Ti a 60% O.

Zbývá určit tloušťky jednotlivých vrstev ve vzorku. Rovnice pro jejich určení jsou:

$$\begin{aligned} h_1 \cdot 1 \cdot \gamma^C &= i^C \\ h_2 \cdot c^{Ti} \cdot \gamma^{Ti} &= i^{Ti} \\ h_2 \cdot c^O \cdot \gamma^O &= i^O \end{aligned} \quad (6.72)$$

$$\begin{aligned} i^{Ti} &= \frac{I^{Ti}}{I^C + I^O + I^{Ti} + I^{Au}} \\ i^C &= \frac{I^C}{I^C + I^O + I^{Ti} + I^{Au}} \\ i^O &= \frac{I^O}{I^C + I^O + I^{Ti} + I^{Au}} \end{aligned} \quad (6.74)$$

Pro tloušťku vrstvy  $h_2$  máme dvě rovnice, výsledek položíme roven aritmetickému průměru obou hodnot, které budou jejich řešením.

Hodnoty tloušťek vrstev vzorku vycházejí  $h_1 = 0,44 \text{ nm}$ ,  $h_2 = 0,85 \text{ nm}$ .

Nyní zopakujeme určování koncentračních koeficientů ze simulovaného spektra vzorku s novými hodnotami tloušťek.

Po několika iteracích dostáváme výsledky relativních intenzit, které se v rámci chyby neliší od intenzit určených z experimentu, a výpočet ukončíme.

Určené hodnoty koncentrací jsou

$$c^{Ti} = 0,43 \pm 0,04$$

$$c^O = 0,57 \pm 0,06 .$$

Tloušťky vrstev vycházejí

$$h_1 = 0,35 \pm 0,04 \text{ nm}$$

$$h_2 = 0,94 \pm 0,09 \text{ nm} .$$



## IV. Diskuse

Porovnávání výsledků simulace spekter píků se spektry naměřenými ukazuje, že přesnost simulace velice závisí na kvalitě vstupních dat. Pokud je pík popsán dostatečným množstvím bodů, kterými lze proložit křivku a získat její parametry, pak jsou výsledky u obou typů spekter přesvědčivé (viz oddíly (6.1.1) a (6.1.2)).

V případě zašuměného signálu nebo pokud je sledovaný pík málo intenzivní se ale naměřené a vypočítané hodnoty podstatně rozcházejí.

Tento fakt byl patrný hlavně u některých derivovaných Augerových spekter, které byla naměřena s nedostatečnou rozlišovací schopností spektrometru. Odchylka naměřených dat od simulovaných potom překračovala 50%. K nepřesnostem navíc přispěla skutečnost, že většina naměřených Augerových píků je tvořena více složkami, které odpovídají jednotlivým chemickým stavům prvku nebo přechodům z blízkých podslupek. Pík získaný integrací bylo nutné proložit odpovídajícím počtem píků. Pokud je jejich počet vyšší, a navíc tvoří několik lokálních maxim, pak je proložení naměřenými daty velmi obtížné a nepřesné určení jejich pološířek se odrazí v účinnosti simulace.

Obecně platí, že čím je intenzita píku vyšší, tím lépe se prokládá fitovací funkcí, a simulované spektrum lépe koresponduje se spektrem naměřeným.

Při odečítání pozadí u přímých fotoelektronových spekter, bylo v této práci bez výjimky užíváno Shirleyho metody. Tvoří-li některá linie dublet, ukázalo se, že je vhodné odečíst pozadí pod celým dubletem najednou. Výsledek je pak nutné prokládat oběma píky současně, nikoli dublet rozdělovat a fitovat každý pík zvlášť.

Integrace spekter získaných v derivovaném tvaru byla mnohdy možná až po vyhlazení naměřených hodnot vhodnou procedurou. Před integrací je nutno odečíst pozadí derivovaného spektra. Pokud tak neučiníme, zaneseme do integrované křivky značný nárůst pozadí. Integrace po odečtu pozadí je velmi účinná i při malém signálu na velkém pozadí.

Zpětnou derivaci simulovaných spekter jsme prováděli metodou Savitzky-Golay, při zadání do programu stačí přepočítat energetický interval plynoucí ze vzorců (2.34) a (2.35) na počet bodů ve spektru podle jejich vzdálenosti.

Velkým přínosem simulace je možnost navrhnout několik způsobů uspořádání prvků ve vzorku. Tak lze najít nejvhodnější model, který lze zpřesnit určením koncentrací prvků, tloušťek vrstev, ve kterých se nachází, a jejich vzdálenosti od povrchu.

Pro modelování vzorku je vhodné vybrat nejintenzivnější linie každého prvku, pokud není důvod postupovat jinak, což plyne z výsledků uvedených v oddílech (6.1.1) a (6.1.2).

Přesnost určení tloušťek vrstev klesá s jejich hloubkou, neboť klesá intenzita signálu, který z nich pochází.

Dosažená přesnost byla v případě spektra vzorku stříbra pokrytého uhlíkem 90%, což lze pokládat za velmi dobrý výsledek (viz oddíl (6.2.1)).

Z pohledu na program SESSA 1.0.0 je dosažitelná přesnost ovlivněna několika faktory.

Průběh spektra je dán tvarem nárůstu pozadí na nízkoenergetické straně každého píku, průběh pozadí je určen složením dvou vrchních vrstev simulovaného vzorku, pro přesnější výsledek simulace je proto nutné, aby byla potřebná data přítomná

v databázi programu. Pokud tomu tak není, průběh spektra dostáváme pouze přibližný. Intenzity linií jsou ovšem v obou případech stejné.

Simulované spektrum představuje signál, který lze dostat bez přístrojových vlivů. K těmto vlivům patří zejména transmisní funkce spektrometru a nedokonalost zdroje primárního záření, který se ve verzi 1.0.0 považuje za ideální.

V simulovaném spektru fotoelektronů, získaných metodou XPS, nejsou tedy přítomné satelity píků, které jsou vyvolané reálným zdrojem rentgenového záření.

V případě využití elektronů jako primárních částic chybí celkový průběh pozadí sekundárních elektronů, který je popsán v oddílu (2.4); k tomuto faktu je při analýze třeba přihlídnout.

Dále je ve skutečnosti intenzita Augerových píků jednotlivých prvků ovlivněna hloubkovým profilem koncentrace prvků ve vzorku, které ovlivní výstup Augerova elektronu, ale také průnikem primárních elektronů do hloubky pevné látky.

Zatímco rentgenové záření proniká do větší hloubky, než je informační hloubka [2], u proudu elektronů je tomu jinak.

V závislosti na energii elektronů primárního zdroje jejich intenzita ubývá s hloubkou (díky střední volné dráze elektronu v pevné látce) a tím klesá množství generovaných Augerových elektronů. K této skutečnosti ovšem program SESSA 1.0.0 nepřihlíží, při simulaci je pravděpodobnost vzniku Augerových elektronů v celém vzorku stejná.

Přesnější je simulace vrstev, které se nachází v blízkosti povrchu.

Tento vliv byl patrný při analýze spektra slitiny zlato-titan v oddílu (6.2.3). Signál pocházející z atomů zlata nebyl na pozadí zřetelný, neboť vrstva zlata byla překryta vrstvou oxidu titanu. Pokud bychom do modelu zahrnuli vrstvu titanu na zlatém substrátu, pak by její tloušťka vyšla větší, než je ve skutečnosti.

## V. Závěr

V předkládané diplomové práci byly stanoveny postupy při použití programu SESSA na určení hloubkového koncentračního profilu.

Byly nalezeny metody získání dostatečného počtu informací pro úspěšnou simulaci z naměřených spekter v přímém i derivovaném tvaru dvou spektroskopických metod AES a XPS.

Byly dále zjištěny možnosti a některá omezení programu SESSA ve verzi 1.0.0, ovlivňující výsledek simulace.

Postupy tvorby modelů vzorků byly aplikovány na naměřená spektra, byl nalezen způsob jak změřená data porovnat s daty simulovanými. Z tohoto srovnání byly stanoveny chyby simulovaných spekter a přesnost dosažených výsledků.

Ukázalo se, že v případě dostatečného počtu vstupních dat jsou simulovaná spektra srovnatelná se spektry naměřenými. Z toho plyne, že při provádění korektních postupů při konstrukci modelu a experimentu odpovídá vypočítaný koncentrační profil modelu reálnému vzorku, s ohledem na příslušná omezení a zanedbání.

Všechny cíle diplomové práce tak byly splněny.

## VI. Literatura

- [ 1] ed. Eckertová L.: *Metody analýzy povrchů - Elektronová spektroskopie*, Academia, Praha 1990
- [ 2] ed. Briggs D., Grant, J.T: *Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*,
- [ 3] *User Manual for PHOIBOS 150*, SPECS GmbH, Voltastrasse 5
- [ 4] P. Ruffieux, P. Schwaller, O. Gröning, L. Schlapbach, P. Gröning, Q. C. Herd, D. Funneman, J. Westermann, *Rev. Sci. Instr.* 71 (2000) 3634.
- [ 5] Tougaard S., *J. Vac. Sci. Technol. A*14 (1996) 1415.
- [ 6] Mróz S, *Physical Foundations of Quantitative Auger Analysis*, *Prog. in Surf. Science* Vol. 46 (1994) 337-437
- [ 7] Grant J.T, Haas T.W, Houston J.E., *The Effect of Modulation Amplitude on Electron-Excited Auger Data from Titanium. Surf. Sci.* 42 (1974), 1-11
- [ 8] Seah M.P., Anthony M.T., Dench W.A., *Characterisation of computer differentiation of spectra in AES and its relation to differential by the modulation technique*, *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, Vol. 16 (1983), 848-857
- [ 9] Palczyński J., Marcińczak A., Doliński W., Mróz S., *Dependence of the Auger Signal in RFA Analyser on the Modulation Voltage*, *Surf. Sci.* 231 (1990) 76-80
- [10] Spruytte S., Coldren C., Harris J., Pantelidis D., Lee H.J., Bravman J., Kelly M., *Use of angle resolved x-ray photoelectron spectroscopy for determination of depth and thickness of compound layer structures*, *J. of Vac. Sci. & Tech. A: Vacuum, Surfaces, and Films* (2001) Vol. 19, Issue 2, 603-608
- [11] Werner W.S.M., Smekal W., Powell C.J., *Simulation of Electron Spectra for Surface Analysis User' s Guide Version 1.0*, NIST 2005
- [12] Werner W.S.M., Smekal W., 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, Surf. Interface Anal. 2005; 37: 1059–1067**

- [13] Werner W.S.M., Smekal W., Powell C.J., Simulation of electron spectra for surface analysis using the partial-intensity approach (PIA), Surf. Interface Anal. 2005; 37: 846–860**