

# **Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)**

# ОСНОВЫ

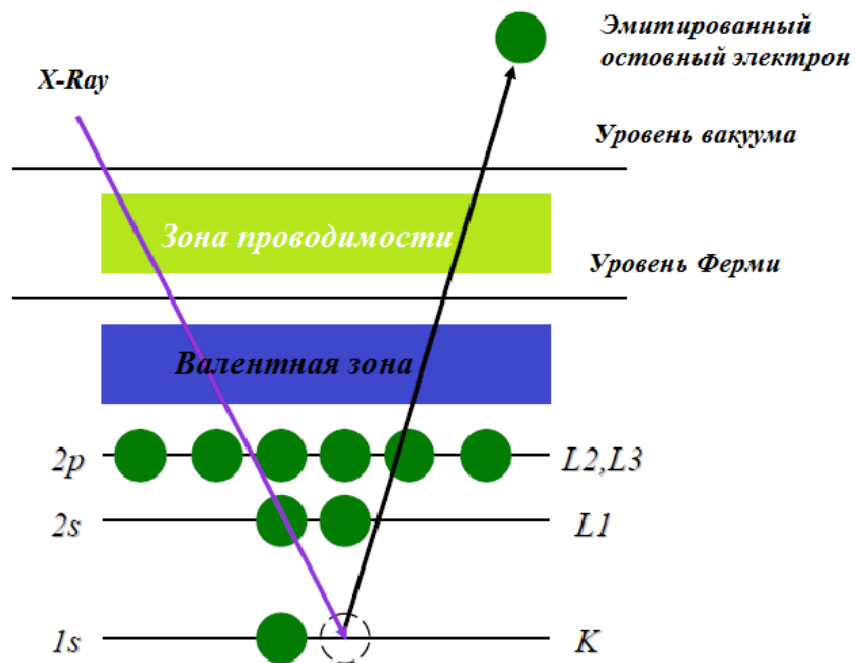


Схема рождения фотоэлектрона в РФЭС

# ОСНОВЫ

Уравнение Эйнштейна для фотоэффекта

$$h\nu = BE(j) + KE,$$

где  $h\nu$  – энергия кванта рентгеновского излучения,  $BE(j)$  – энергия связи электрона в состоянии с квантовым числом  $j$ ,  $KE$  – кинетическая энергия фотоэлектрона

# ОСНОВЫ

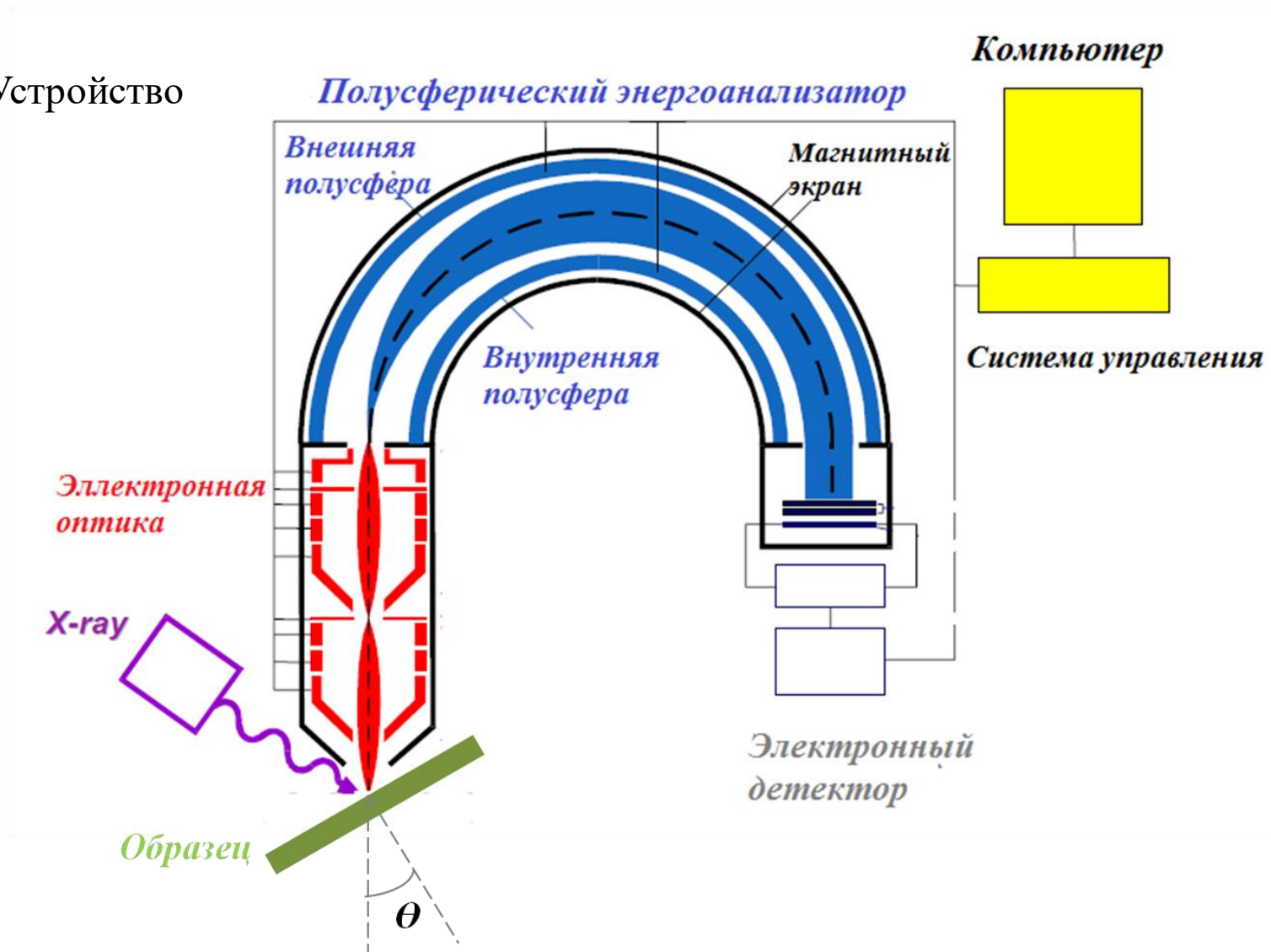
## Источники рентгеновского излучения

Возможные материалы анода для РФЭС

Элемент	Линия	Энергия, эВ	Полная ширина на половине высоты, эВ
Y	Mζ	132,3	0,47
Zr	Mζ	151,4	0,77
Mg	Kα <sub>1,2</sub>	1253,6	0,7
Al	Kα <sub>1,2</sub>	1486,6	0,9
Si	Kα	1739,6	1,0
Zr	Lα	2042,4	1,7
Ag	Lα	2984,4	2,6
Ti	Kα	4510,9	2,0
Cr	Kα	5417,0	2,1

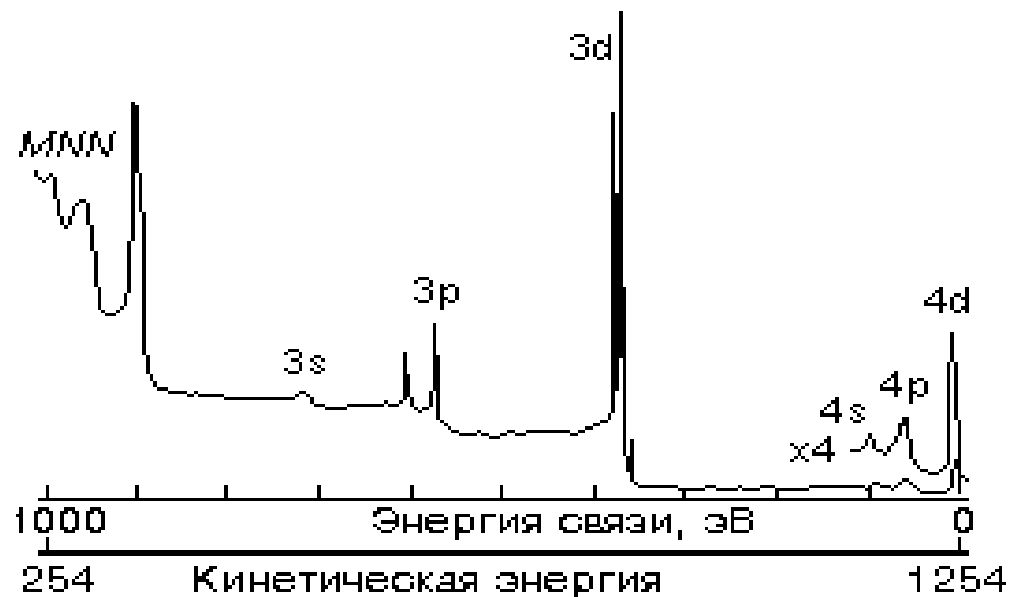
# ОСНОВЫ

Устройство



# Измерения

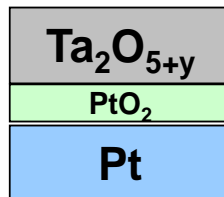
Пример обзорного спектра



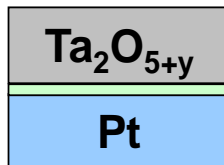
# Измерения

Возможность химического анализа

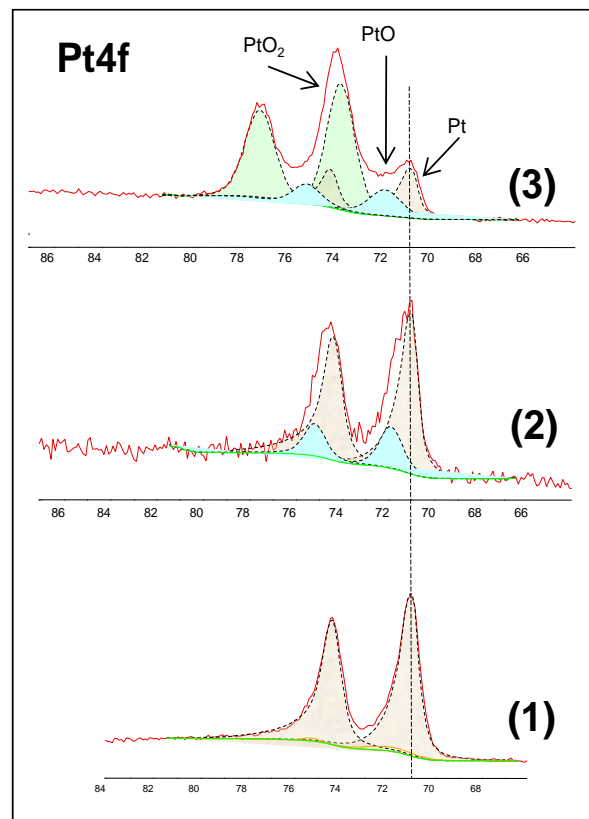
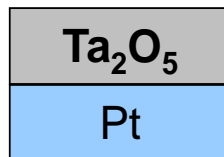
DC Sputtering  
Ta in O<sub>2</sub>



RF Sputtering  
Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in Ar

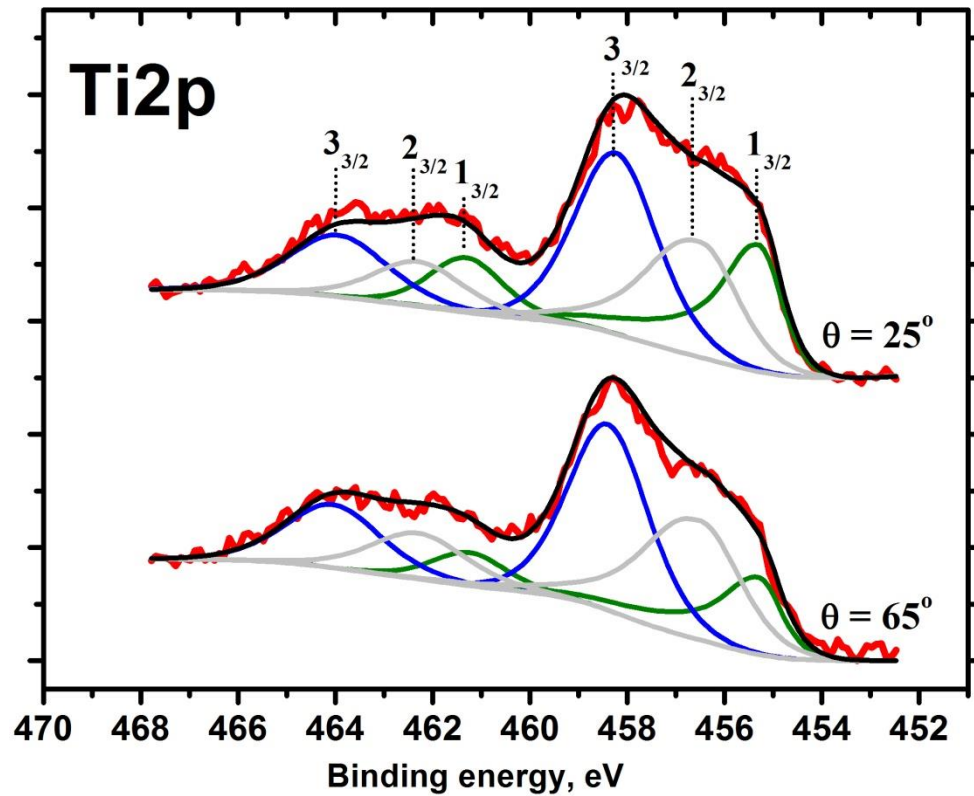


ALD Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>



# Измерения

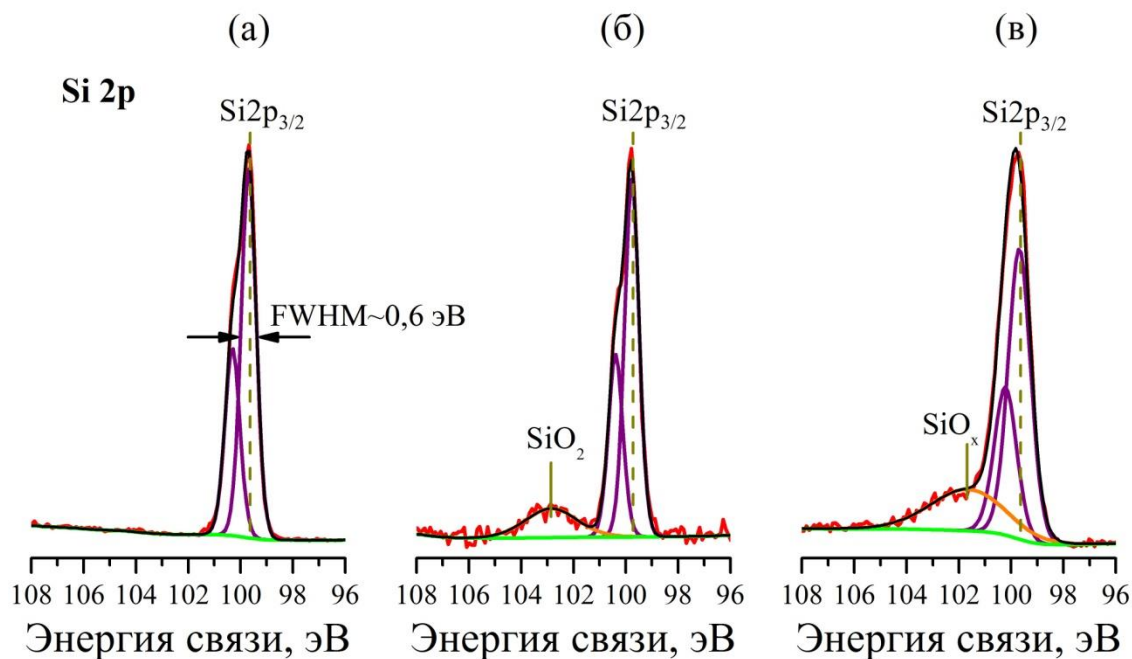
РФЭС с угловым разрешением (Angle resolved XPS)





# Измерения

Химический анализ (формирование переходных слоев),  
оценка толщины переходных слоев



РФЭС Si2p линии, полученные от n<sup>+</sup>Si (а) после травления в водном растворе HF (1%); (б) после роста слоя Hf<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>y</sub> толщиной ~ 2,5 нм; (в) после роста слоя Hf<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>y</sub> толщиной ~ 2,5 нм и последующего АСО TiN при температуре 400°С

# Измерения

Химический анализ (формирование переходных слоев),  
оценка толщины переходных слоев

$$I_{Si} = Q \lambda_{Si} C_{Si} \exp\left(-\frac{x_{SiO_2}}{\lambda_{SiO_2} \cos \theta}\right) \exp\left(-\frac{x_{HfO_2}}{\lambda_{HfO_2} \cos \theta}\right)$$

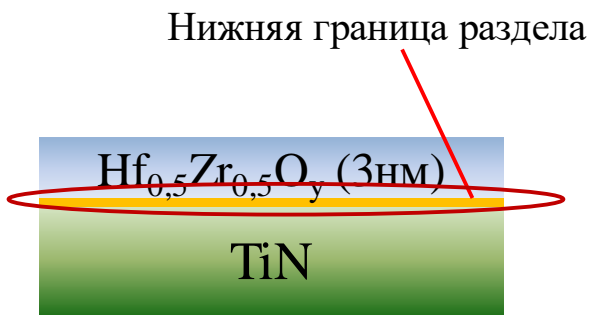
$$I_{SiO_2} = Q \lambda_{SiO_2} C_{SiO_2} \left(1 - \exp\left(-\frac{x_{SiO_2}}{\lambda_{SiO_2} \cos \theta}\right)\right) \exp\left(-\frac{x_{HfO_2}}{\lambda_{HfO_2} \cos \theta}\right)$$

где,  $I_{Si}$  и  $I_{SiO_2}$  – интенсивности РФЭС линий Si2p от Si и SiO<sub>2</sub>, соответственно;  $Q$  – фактор элементной чувствительности Si;  $\lambda_{Si}$ ,  $\lambda_{SiO_2}$ ,  $\lambda_{HfO_2}$  – длины свободного пробега фотоэлектронов в Si, SiO<sub>2</sub>, и Hf<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>y</sub>, соответственно;  $C_{Si}$ ,  $C_{SiO_2}$  – атомные концентрации Si в Si и SiO<sub>2</sub>, соответственно;  $x_{SiO_2}$  – подлежащая определению толщина переходного слоя SiO<sub>2</sub>;  $x_{HfO_2}$  – толщина слоя Hf<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>y</sub>;  $\theta$  – угол наклона детектора фотоэлектронов к нормали к поверхности образца.

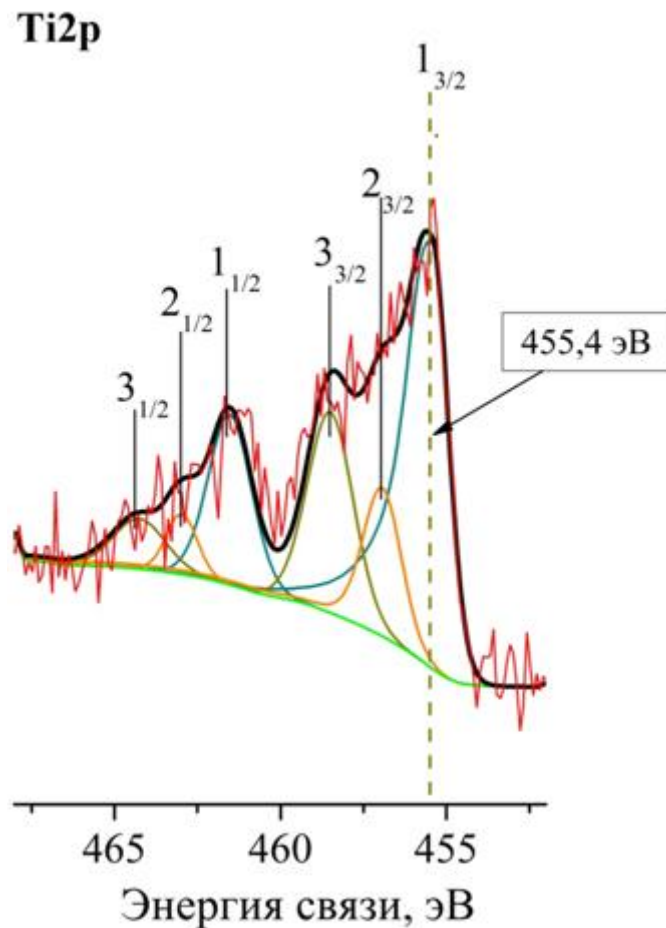
**Длины свободного пробега фотоэлектронов в Si и SiO<sub>2</sub> при энергии падающего излучения 1486,6 эВ можно принять равными  $\lambda_{Si} \approx 1,6$  нм и  $\lambda_{SiO_2} \approx 2,6$  нм  
Угол 45гр.**

# Измерения

Химический анализ (формирование переходных слоев),  
оценка толщины переходных слоев



Предположения послойного расположения слоев, близости величин свободного пробега фотоэлектронов и атомных концентраций к стехиометричным  $\text{TiO}_2$  и  $\text{TiON}$ . **Длины свободного пробега фотоэлектронов  $\text{Ti}2p$  можно принять  $\approx 1,7$  нм  $\approx 1,7$  нм,  $\approx 1,5$  нм для  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiON}$  и  $\text{TiN}$ , соответственно**



# Измерения

Взаимное расположение зон на границе электрод-диэлектрик  
Метод Краута\*

$$VBO = \left( BE_{Ti2p_{3/2}} - EF \right)_{TiN} - \left( BE_{TiN2p_{3/2}} - BE_{Hf4f_{7/2}} \right)_{HfO2/TiN} - \left( BE_{Hf4f_{7/2}} - VBM \right)_{HfO2},$$

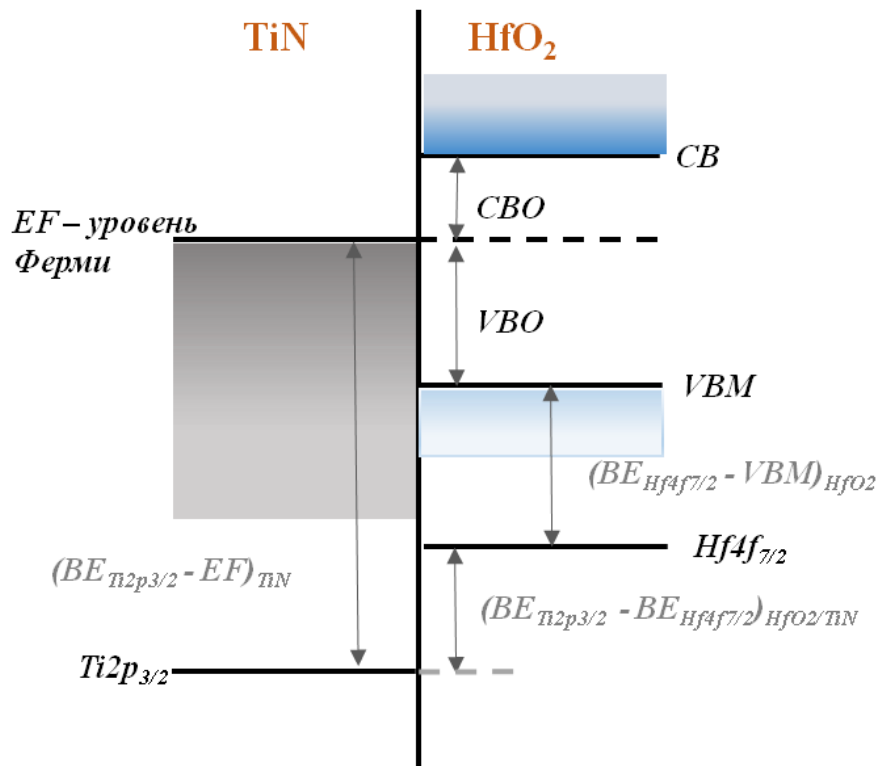
где  $BE_{Hf4f_{7/2}}$  и  $VBM$  (valence band maximum) – энергия связи линии  $Hf4f_{7/2}$  и положение края валентной зоны в объемном материале на основе  $HfO_2$ ,  $(BE_{Ti2p_{3/2}} - EF)_{TiN}$  – разница положения линии  $Ti2p_{3/2}$  и уровня Ферми в  $TiN$ ,  $(BE_{TiN2p_{3/2}} - BE_{Hf4f_{7/2}})_{HfO2/TiN}$  – разница положений линии  $Ti2p_{3/2}$  и  $Hf4f_{7/2}$ , измеренных от границы раздела наноразмерных слоев  $TiN$  и материала на основе  $HfO_2$ .

*\*Kraut E.A., Grant R.W., Waldrop J.R., et al. Precise determination of the valence-band edge in x-ray photoemission spectra: Application to measurement of semiconductor interface potentials // Phys. Rev. Lett., Vol. 44, 1980. P. 1620.*

# Измерения

Взаимное расположение зон на границе электрод-диэлектрик  
Метод Краута

Ширину запрещенной  
зоны можно принять  
равной 5 эВ

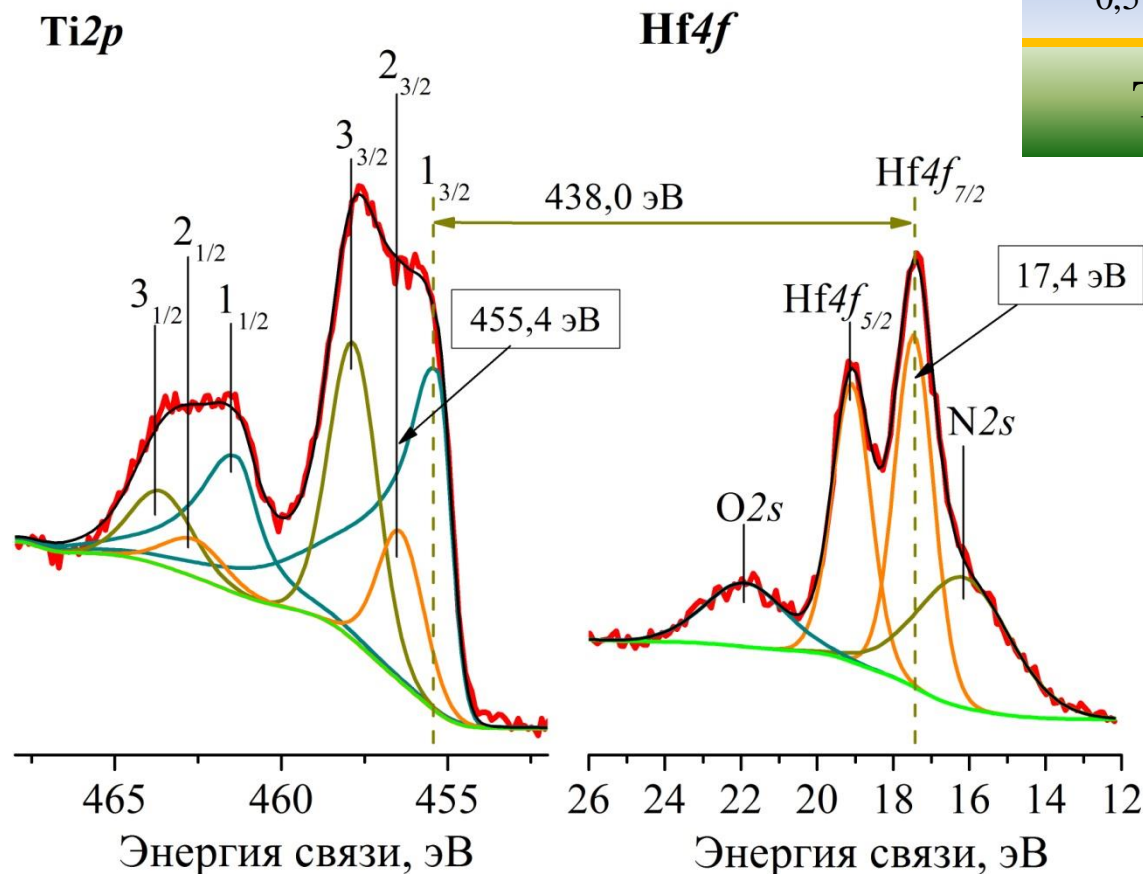


$$VBO = (BE_{Ti2p3/2} - EF)_{TiN} - (BE_{TiN2p3/2} - BE_{Hf4f7/2})_{HfO2/TiN} - (BE_{Hf4f7/2} - VBM)_{HfO2},$$

# Измерения

Взаимное расположение зон на границе электрод-диэлектрик

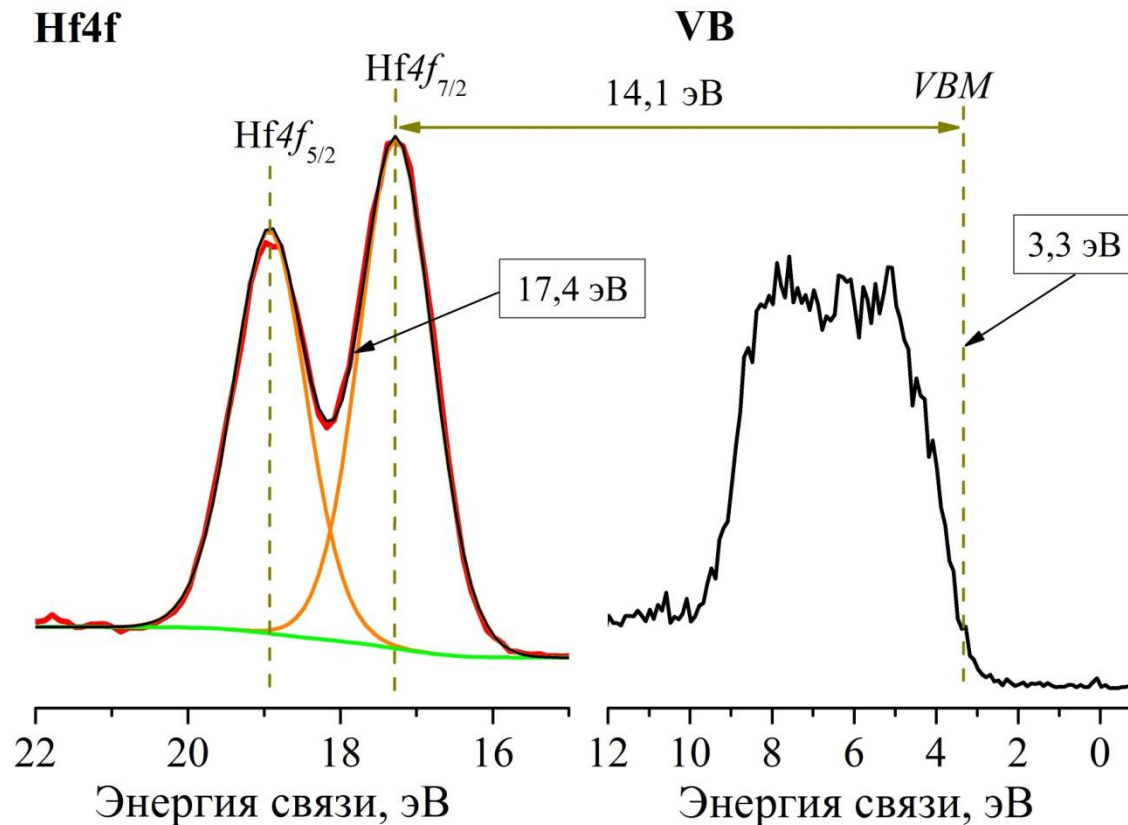
Метод Краута



РФЭС спектры Ti2p и Hf4f линий, полученные от верхней границы раздела Hf<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>y</sub>/TiN. **Определяем члены 1 и 2 в уравнении Краута**

# Измерения

Взаимное расположение зон на границе электрод-диэлектрик  
Метод Краута



РФЭС спектры  $\text{Hf}4f$  линии и валентной зоны ( $VB$ ), полученные от свободной поверхности  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_y$ . **Определяем член 3 в уравнении Краута**

# Задания

## **Zadanie 1**

Зафитировать спектр Si2p, полученный после роста на подложке кремния слоя  $\text{Hf}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_y$ , определить толщину оксида (слайды 9,10)

## **Zadanie 2**

Зафитировать спектр Si2p, полученный после роста на подложке кремния слоя  $\text{Hf}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_y$  и слоя TiN, определить толщину оксида (слайды 9,10)

## **Zadanie 3**

Зафитировать спектр Ti2p, полученный от слоя TiN, окисленного в результате выноса на атмосферу, определить толщины оксида и оксинитрида (слайды 10,11)

## **Zadanie 4**

Зафитировать спектр Ti2p, полученный после роста на TiN слоя  $\text{Hf}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_y$ , определить толщины оксида и оксинитрида (слайды 10,11)

## **Zadanie 5**

Определить барьеры VBO и CBO по методу Краута от верхней границы раздела  $\text{Hf}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_y$ / TiN (слайды 12-15)

## **Zadanie 6**

Определить барьеры VBO и CBO по методу Краута от нижней границы раздела TiN/ $\text{Hf}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_y$  (слайды 12-15)