

SiC 表面 C 1s 谱最优拟合参数的研究^{*}

马格林[†] 张玉明 张义门 马仲发

(宽禁带半导体材料与器件教育部重点实验室, 西安电子科技大学微电子学院, 西安 710071)

(2007 年 10 月 25 日收到, 2007 年 12 月 24 日收到修改稿)

提出了一种新的, 用未限定拟合峰位置、半高宽和峰面积的 X 射线光电子谱拟合方法, 研究了拟合峰的数目、函数类型及背景对 SiC 表面 C 1s 谱拟合结果的影响, 并与样品表面宽扫描 X 射线光电子谱和红外掠反射吸收谱相对照, 确定了 SiC 表面 C 1s 谱的最优拟合参数, 获得了与文献中数值相同的 C 1s 束缚能. 为 SiC 及其他材料表面元素窄扫描 X 射线光电子谱的拟合和化学态结构的鉴定奠定了基础.

关键词: SiC, X 射线光电子谱, C 1s 谱

PACC: 3365, 7960, 0650D

1. 引 言

X 射线光电子谱(XPS)是一种无损、快捷的化学态表征方法, 被广泛地用于 SiC 等材料的氧化机理、金属化机理、掺杂机理、生长等的研究之中^[1-5]. SiC 样品表面化学态的类型取决于其光电子峰的位置, 化学态浓度依赖于其光电子峰的面积, 而光电子峰的位置和面积是通过拟合样品表面窄扫描 XPS 谱确定. 目前常用的 XPS 谱拟合方法中, 光电子峰的数目、位置、半高宽等拟合峰参数都是提前设定的^[6]. 但我们发现: 1) 不同文献所设定的 SiC 的 C 1s 束缚能值不同, 其取值范围为 282.4—284.1 eV^[7-14]; 2) 同一束缚能值在不同文献中被指定给了不同的化学态, 如 285.0 ± 0.2 eV, 一些认为它来自于外来碳或石墨相^[8, 12, 13], 而另一些则认为它来自 SiC₂O₂^[15], Si₄C₄O₄^[16]或 S₂C₄H₈^[7]. 这意味着即使这种拟合方法正确, 但拟合峰的位置难以确定, 拟合后的化学态难以鉴定. 预先设定拟合峰的数目和位置(或半高宽)使 XPS 失去了定性分析方面的必要性, 降低了拟合结果的可信度. 在不少文献中, 虽然 XPS 谱和红外谱被用于研究 SiC 表面化学结构, 但绝大多数研究者没有根据这两种表征技术的特点将其结果进行对比分析, 从而正确、全面地了解 SiC 的表面化学结构. 用软件拟合 XPS 谱时, 除了拟合峰

的数目、位置和半高宽外, 拟合峰的峰型和背景等拟合参数也会影响 C 1s 谱的拟合结果. 然而目前还没有这些参数对拟合结果有何影响及其如何确定的报道. 本文用未限定位置、半高宽和峰面积的拟合峰, 研究了拟合峰的数目、峰型和背景等对 SiC 表面 C 1s 谱拟合结果的影响, 并将拟合结果与样品表面的 XPS 宽扫描谱和红外掠反射吸收谱相对照, 确定了 SiC 表面 C 1s 谱的最优拟合参数, 得到了 SiC 样品表面化学态的数目及与文献相同的 C 1s 束缚能, 为表面其他元素(如 Si, O)XPS 窄扫描谱的拟合, 化学态的类型、数目的确定奠定基础. 这里需要指出的是, 本文中, 拟合峰是指拟合时所用的峰, 分峰是指拟合均方差不再变化时, 拟合结束后的峰.

2. 实验与结果

实验所用的样品为表面未经处理的 Cree 公司商用 4H-SiC 外延片, 其尺寸为 1 cm × 1.2 cm × 0.038 cm. 样品表面的宽扫描谱和原位窄扫描谱, 是在西安理工大学材料测试中心用 Axis Ultra Kratos (UK) 光电子能谱仪测量的. 辐射源为单色 Al K α 射线, 功率为 150 W, 源电压为 15 kV, 射线能量为 1486.6 eV, 入射角为 90°, 样品室真空度为 1.33×10^{-7} Pa. SiC 表面的宽扫描 XPS 谱(见文献[17]的图 1, 即本刊本期第 4119 页), 窄扫描 XPS 谱如图 1 所示.

^{*} 国家重点基础研究发展计划(973)项目(批准号: 51327020201, 51327020202), 国家自然科学基金(批准号: 60376001), 教育部重点项目(批准号: 106150)资助的课题.

[†] E-mail: greenemag@163.com

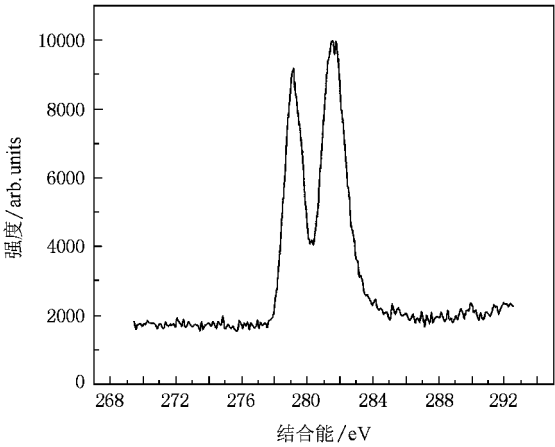


图1 SiC 表面的窄扫描 C 1s 谱

样品表面的红外掠反射吸收谱是在西北大学用 EQUINOX55 型傅里叶变换红外光谱仪测量的,其取样位置与 XPS 谱相同,红外光入射角为 85° ,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描范围为 $650\text{—}3950\text{ cm}^{-1}$. 扫描次数为 16 次. SiC 表面红外掠反射吸收谱(见文献 [17] 的图 2).

3. 拟合参数对 C 1s 谱拟合结果的影响

因为 SiC 表面化学态的类型和其束缚能间的关系依然不够清楚,同时一般不了解样品表面化学态的数目和浓度,所以在研究 SiC 表面 C 1s 谱最优拟合参数时,采用不固定拟合峰位置、半高宽和峰面积的 XPS 拟合方法研究拟合峰的数目、峰型及背景类型对拟合结果的影响. 在 C 1s 谱拟合期间,删掉半高宽为负和束缚能超出拟合范围的拟合峰.

3.1. 拟合峰数目对 C 1s 拟合结果的影响

样品的化学环境决定了其表面化学态的类型和浓度. 化学态的浓度和其中同一元素芯电子束缚能的不同,导致了样品特征的窄扫描 XPS 谱. 当分峰数与化学态的数目相同时,其拟合谱与窄扫描谱的重合度最大,拟合均方差最小,结果最接近客观情况. 研究拟合峰数对 C 1s 谱拟合结果的影响时,拟合峰的位置、半高宽、峰面积和函数类型不固定,背景为 Tougaard,拟合峰的数目从 2 增加到 10(XPS 软件能够提供最大数目的拟合峰数). 当拟合峰的数目给定时,可能出现的分峰数列于表 1 中,分峰数与拟合均方差的关系如图 2 所示.

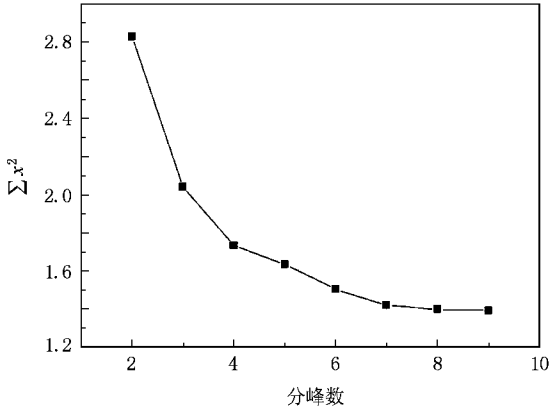


图2 分峰数与拟合均方差 $\sum \chi^2$ 的关系

表 1 在拟合峰给定时可能出现的分峰数

拟合峰数/个	2	3	4	5	6	7	8	9	10
分峰数/个	2	2—3	2—4	2—5	2—6	3—7	3—8	3—9	3—9

表 1 为拟合峰的数目给定时,可能出现的分峰数,从中可以看出,分峰数的分散性随拟合峰数的增加而增大,当拟合峰数从 2 增加到 10 时,最大分峰数从 2 增加到 9. 这意味着, SiC 表面可能存在 9 个与 C 原子相关的化学态. 图 2 为分峰数与拟合均方差的关系. 可以看出,拟合均方差随分峰数的增加而减小. 这是因为,分峰数越大,其合谱与窄扫描谱的重合程度越高,拟合均方差越小. 表 2 为无位置、半高宽、峰面积和峰型限制的拟合峰数为 9 和 10 时, C 1s 谱拟合 50 次后的分峰数及其出现次数. 从表中可以看出,当拟合峰数为 10 时,其较小分峰数 (3 4) 出现的次数少于 9 个拟合峰的,其较大分峰数 (7 8) 出现的次数远远大于 9 个拟合峰的. 由此可以断定,当拟合峰数为软件所能提供的最大值 (10) 时,分峰数较大值和较佳拟合结果出现的可能性大大增加,这同时也免去了拟合峰数选择的必要.

表 2 拟合峰数为 9 和 10 时 C 1s 谱拟合 50 次后的分峰数及其出现次数 (A^b : A —分峰数, b —分峰出现的次数)

拟合峰数/个	分峰数及其出现次数					
9	3^4	4^8	5^{14}	6^{20}	7^4	
10	3^2	4^7	5^{13}	6^{14}	7^9	8^5

3.2. 拟合峰型对 C 1s 谱拟合结果的影响

从前面的结果我们发现, 1) 在拟合峰数目给定的条件下,分峰数的变化范围较大. 如当拟合峰为 10 时,分峰数的取值范围为 3—9,导致拟合结果较

大的分散性 2)分峰数越多,拟合所需时间越长 3)除 292.200 eV 处的分峰函数有 7% 的洛伦兹成分外,其他峰函数均为高斯函数. 为了降低拟合结果的分散性,提高拟合效率,需要研究拟合峰型对拟合结果的影响.

在 XPS 拟合软件中,最常用的峰函数为 20% 高斯 - 80% 洛伦兹混合函数、纯高斯函数和纯洛伦兹函数. 以 Tougaard 为背景,用 10 个无位置、半高宽和峰面积限制的拟合峰,研究拟合峰型对拟合结果的影响. 在此所用的四组拟合峰为 (A)10 个纯高斯型拟合峰 (B)10 个纯洛伦兹型拟合峰 (C)10 个 20% 高斯 - 80% 洛伦兹混合型拟合峰 (D)5 个纯高斯型拟合峰数 + 5 个 20% 高斯 - 80% 洛伦兹混合型拟合峰. 表 3 为四组拟合峰的分峰数的最小值和平均拟合时间. 从表 3 可以看出 (A)组拟合峰的分峰数最小值为 5,是四组拟合峰的分峰数最小值中最大的 (A)组拟合峰的平均拟合时间比 (D)组拟合峰的长,但比 (B)组和 (C)组的短得多. 从 3.1 节可知,当拟合峰为 10 时,分峰数最大值为 9. 可见,当拟合峰均为纯高斯型峰时,其分峰数的变化范围和拟合结果的分散性最小. 由此可以断定,在 Tougaard 背景下,采用 10 个无位置、半高宽和峰面积限制的纯高斯型拟合峰,可在最短的时间内,得到较佳的 SiC 表面原位 C 1s 谱拟合结果.

表 3 四组拟合峰的分峰数最小值与平均拟合时间				
函数类型	(A)	(B)	(C)	(D)
分峰数的最小值	5	3	4	3
平均拟合时间/min	53.05	87.80	133	42.75

3.3. 背景对 C 1s 谱拟合结果的影响

图 3 为 Tougaard 背景下,用 10 个无位置、半高宽和峰面积限制的高斯型拟合峰拟合 C 1s 谱后,可能出现的分峰的数目、位置和 $\sum x^2$ 的关系. 在图 3 中的圆形、三角形、五角形、菱形等不同形状的符号代表不同的拟合结果,其位置决定于其所代表的分峰位置和拟合均方差. 从图 3 可以看出,分峰数主要是由 284.20—292.20 eV 区间的拟合结果决定. 表 4 为可能出现在 284.20—292.20 eV 区间的分峰位置及其面积,表 4 中的分峰的面积在 20—104 eV 之间. 比较图 3 和表 4,我们认为,这一区间内相对较小的分峰面积导致了其较大的出现随机性和拟合结果较大的分散性. 284.20—292.20 eV 区间的所有

分峰的合峰使拟合均方差减小约 0.6,程度非常小,这意味着这一区间的分峰可能源自于 C 1s 谱的背景噪声.

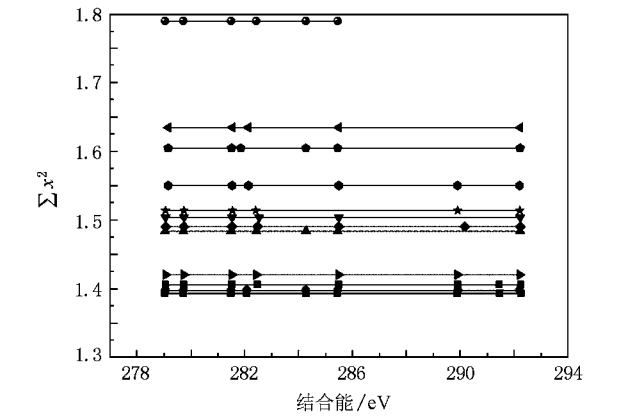


图 3 分峰的数目、位置和 $\sum x^2$ 间的关系

从文献 [17] 的图 1 中的 SiC 表面的 XPS 宽扫描谱,我们可以确定 SiC 表面含有 Si、O、C 三种元素. 在这三种元素中,Si 的电负性最小,因此 C 1s 谱的拟合后所得束缚能较小的分峰应对应于 C 原子与 Si 原子所形成的化学态. 文献 [17] 的图 2 中分裂的 C 1s 窄扫描谱表明了 SiC 表面存在非晶 SiC. 非晶 SiC 结构的无序性使其 C 1s 束缚能低于晶态 SiC 的 C 1s 的束缚能. 因为束缚能 279.06 eV 为所有拟合结果中束缚能的最小值,所以它应为此次实验所测的非晶 SiC 中 C 1s 的束缚能. 以非晶 SiC 的 C 1s 的束缚能 282.50 eV 为校正标准,则样品表面由于电荷积累而使所有的实测芯电子束缚能值较其真实值降低 3.44 eV. 校正后 284.27 eV 和 292.42 eV 处化学态的相关束缚能分别为 287.71 eV 和 295.86 eV,分别对应于 O=C 和 C—F 相关的化学态. 一般说来,红外谱的能量分辨率高于 XPS 的,能在 XPS 谱中出现的化学态,其官能团的振动峰必出现在红外谱中. O=C 的红外特征峰位于 1720 cm⁻¹ 处,但图 1 的 SiC 表面红外掠反射吸收谱在 650—1700 cm⁻¹ 和 2850—3700 cm⁻¹ 间有吸收峰,而 1700—2800 cm⁻¹ 波数范围内没有吸收谱,这说明样品表面不存在与 C=O 相关的化学态. 文献 [17] 的图 1 中不存在与 F 1s 相关的光电子峰,这意味着样品表面也不存在与 C—F 相关化学态. 由此可见,284.270 eV—292.200 eV 范围内的拟合结果与 SiC 表面的 XPS 宽扫描谱和红外掠反射吸收谱的结果不一致,这很可能是背景的选择不当所致.

表 4 在 284.20—292.20 eV 区间可能出现的分峰位置及其面积

分峰位置/eV	284.27	285.44	285.48	289.88	291.42	292.20	292.23
峰面积/eV	44.24	51.50	39.18	35.87	20.09	104.15	68.91

在常用的三种背景 Linear ,Tougaard 和 Shirley 中 ,Linear 除去的背景噪声强度最小 ,Tougaard 次之 ,Shirley 最大. 在此我们用 10 个无位置、半高宽和峰面积限制的纯高斯型拟合峰 ,研究 Shirley 与 Tougaard 背景对 C 1s 谱拟合结果的影响. Shirley 背景下的拟合结果和平均拟合时间列于表 5 中. 从图 3 表 4 和表 5 可知 ,1) Tougaard 背景下的拟合结果有 12 种 ,Shirley 背景下的拟合结果仅有 2 种 ;2) Tougaard 背景下的拟合均方差均小于 Shirley 背景下的 ;3) Tougaard 背景下的平均拟合时间比 Shirley 背景下的长得多. 其原因在于 ,高束缚能端 284.270 eV—292.200 eV 在 Shirley 背景下被作为噪声完全除去 ,而在 Tougaard 背景下只是部分被作为噪声除去 ,这就使前者在这一区间没有吸收峰 ,而后者有较多面积较小的分峰 ,从而导致前者的分峰数远小于后者的 ,平均拟合时间短于后者的 ,拟合均方差大于后者的 ,拟合结果的分散性远小于后者的. 由此可以确定 ,我们用 10 个无位置、半高宽和峰面积限制的高斯型拟合峰 ,在 Shirley 背景下 ,用非常短的时间 ,可获得最佳的 C 1s 谱拟合结果.

表 5 Shirley 背景下的拟合结果和平均拟合时间

序号	分峰的位置/eV	拟合均方差	平均拟合时间/min
1	279.06 , 279.74 , 281.55 , 282.91	5.49946	13
2	279.16 , 281.55 , 282.88	5.62018	10

从表 5 Shirley 背景下的两种拟合结果来看 ,第 1 组分峰的拟合均方差比第 2 组分峰的小 0.13 ,意味着前者的合峰与 C 1s 谱的重合度比后者的与 C 1s

谱的重合度高. 图 1 中与 Si—C 伸缩振动相关的吸收峰为 677 cm⁻¹ ,745 cm⁻¹ ,772 cm⁻¹ 和 803 cm⁻¹ ,由此可以推断 SiC 表面存在四种与 Si—C 键相关的化学结构 ,这正好与表 5 中的第 1 种拟合结果相一致. 以非晶 SiC 中 C 1s 的束缚能 282.50 eV 为校正标准 ,与表 5 中第 1 组分峰对应的化学态的 C 1s 的束缚能的真实值应分别为 282.50 eV ,283.18 eV ,284.99 eV 和 286.35 eV ,这些值与文献 [3] 中的 SiC 表面的 C 1s 光电子束缚能值相同.

4. 结 论

本文用无位置、半高宽和峰面积限制的拟合峰的 XPS 拟合方法 ,研究了 SiC 表面原位 C 1s 谱. 结果发现 ,1) 当拟合峰的峰型不限定时 ,拟合峰的数目越多 ,最大分峰数越大 ,分峰数的变化范围越大 ,较小分峰数出现的可能性变小 ,较大分峰数出现的可能性变大 ;2) 当拟合峰数为 10(软件所能提供的最大值) 时 ,纯高斯型拟合峰的最小分峰数最大 ;3) 10 个纯高斯型拟合峰在 Shirley 背景下的分峰数远少于在 Tougaard 背景下的 ,拟合结果的分散性大大减小 ;4) 拟合结果(279.06 eV ,279.74 eV ,281.55 eV ,282.91 eV) 与样品表面 XPS 宽扫描谱和红外反射吸收谱相一致 ,用非晶 SiC 的 C 1s 束缚能 282.50 eV 校正后 ,各分峰的束缚能与 SiC 相关文献中的 C 1s 束缚能相同.

SiC 表面 C 1s 谱的最优拟合参数为 :拟合峰为 10(软件所能提供的最大值) 个无位置、半高宽和峰面积限制的高斯型拟合峰 ,背景为 Shirley.

本文工作为 SiC 等材料表面元素(如 Si ,O) 窄扫描谱的拟合、表面化学态结构的鉴定、氧化机理的研究、表面处理工艺的确定和器件的制备奠定了基础.

[1] Gerald L , Hiro N 2004 *J. Phys. : Condens. Matter* **16** S1815

[2] Kennou S , Siokou A , Dontas I 1997 *Diamond and Related Materials* **6** 1424

[3] Bastl Z , Bürger H , Fajgar R 1996 *Applied Organometallic Chemistry* **10** 83

[4] Zetterling C M , Östling M , Chris I 1998 *Materials Science in Semiconductor Processing* **2** 23

[5] Elsbergen V V , Rohleder M , Mönch W 1998 *Appl. Sur. Sci.* **134** 197

[6] Ji Z G , Wang L , Yuan J 1994 *Chin. J. Semiconductor* **15** 23 (in Chinese) [季振国、汪 雷、袁 骏 1994 半导体学报 **15** 23]

[7] Yoon H G , Boo J H , Liu W L 2000 *J. Vac. Sci. Technol. A* **18** 1464

[8] Wang M X , Diao G , Huang A P 2006 *Surface & Coatings Technology* **9** 65

[9] Salama I A 2005 *J. Mater. Sci.* **40** 3959

[10] Wee A T S , Li K , Tin C C 1998 *Appl. Sur. Sci.* **126** 34

[11] Kakanakova-Georgieva A , Marinova Ts , Noblanc O 1999 *Thin Solid Films* **337** 180

[12] Chiang M J , Hon M H , 2000 *J. Crystal Growth* **211** 211

- [13] Oswald S , Wirth H 1999 *Sur. & Interface Anal.* **27** 136
- [14] Huang N K , Wang D Z , Xiong Q 2003 *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **207** 395
- [15] Baunack S , Oswald S , Tönshoff H K 1999 *Fresenius J. Anal. Chem.* **365** 173
- [16] Kosugi R , Ichimura S , Kurokawa A 2000 *Appl. Sur. Sci.* **159-160** 550
- [17] Ma G L , Zhang Y M , Zhang Y M , Ma Z F 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4119 (in Chinese) [马格林、张玉明、张义门、马仲发 2008 物理学报 **57** 4119]

The study of optimal fitting parameter for C 1s spectra of SiC surface *

Ma Ge-Lin[†] Zhang Yu-Ming Zhang Yi-Men Ma Zhong-Fa

(Key Laboratory of Wide Band-gap Materials and Devices of Ministry of Education , Microelectronics School of Xidian University , Xi 'an 710071 , China)

(Received 25 October 2007 ; revised manuscript received 24 December 2007)

Abstract

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) is highly adapt to characterize the chemical states of the surface of SiC samples. However , there were notable discrepancies in results for C 1s spectra from fitting XPS data reported by using the method of fixed number and peak values (or full width half maximum) of peaks in different previous papers. In this paper , a novel XPS fitting method is proposed by adopting variable peak values (full width half maximum) and peak areas of peaks , and then the effects of number of peaks , functional types of peak and background on fitting results of the C 1s spectroscopy for SiC surface have been investigated. Comparing the XPS wide-scan spectroscopy and infrared glancing reflection absorption spectroscopy , optimal fitting parameters and fitting result for C 1s spectroscopy of SiC surface are determined. The binding energies of C 1s photoelectron spectroscopy obtained in this paper have the same values as that reported. All this establishes the basis for fitting narrow scan spectroscopy of elements and the investigation of chemical state structure of the surface of SiC and other materials.

Keywords : SiC , XPS , C 1s spectroscopy

PACC : 3365 , 7960 , 0650D

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 51327020201 , 51327020202) , the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60376001) , the Key Project of Ministry of Education (Grant No. 106150) .

[†] E-mail : greenemagl@163.com