

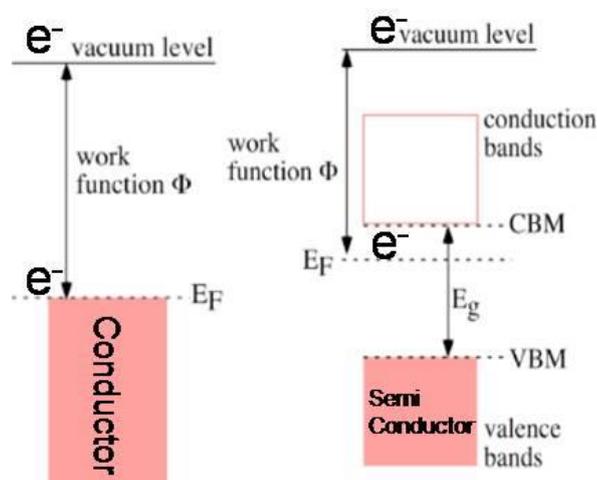
用 XPS 和 UPS 方法测量导电固体材料逸出功的方法研究

► 赵志娟 刘芬 章小余

(分析测试中心电子能谱组 Tel: 010-62553516 Email: zhaozj@iccas.ac.cn)

1. 背景介绍:

逸出功 Φ (见图 1) 是表征固体材料表面电子特性的一个最基本物理量, 体现电子的传输能力, 其大小与表面状态的变化以及材料的物理化学性质密切相关。在现代半导体技术及有机太阳能电池研究领域, 逸出功的准确测量对深入理解材料表面/界面现象, 如生长吸附, 表面分离与晶界形成, 电子传输及氧化还原能力等具有重要意义。



● 图 1、导电材料逸出功示意图

目前有很多基于不同物理效应的技术可用来测量材料的逸出功, 如光电子发射阈值法、场发射阻挡电势法、热电子发射法、Kelvin探针法等。不同方法测得的逸出功差别很大, 这与测量方法本身的局限性以及样品的表面状态有很大关系。这其中用光电子能谱技术测量半导体材料的逸出功具有独特的优势, 既能给出逸出功本身的值, 又能区分出电子亲和势和表面势垒高度的贡献, 这是其他一些测量技术无法做到的。

2. 方法介绍

2.1 技术原理:

光电子能谱方法通过测量非弹性二次电子截止边来获得材料的逸出功, 不涉及其它实验参数, 只与激发源的能量 (这是已知的) 和材料费米边有关, 原理如

图 2 所示。当一定能量的光子照射材料表面时，除了激发出光电子、俄歇电子等特征电子外，还会有大量的低能二次电子（动能范围约为 0~50eV）出射。根据光电发射的基本能量关系，从非弹性散射二次电子截止边到真空能级的能量间隔为光子的能量，即：

$$h\nu = E_{vac} - E_{cutoff}$$

而材料逸出功的定义为：

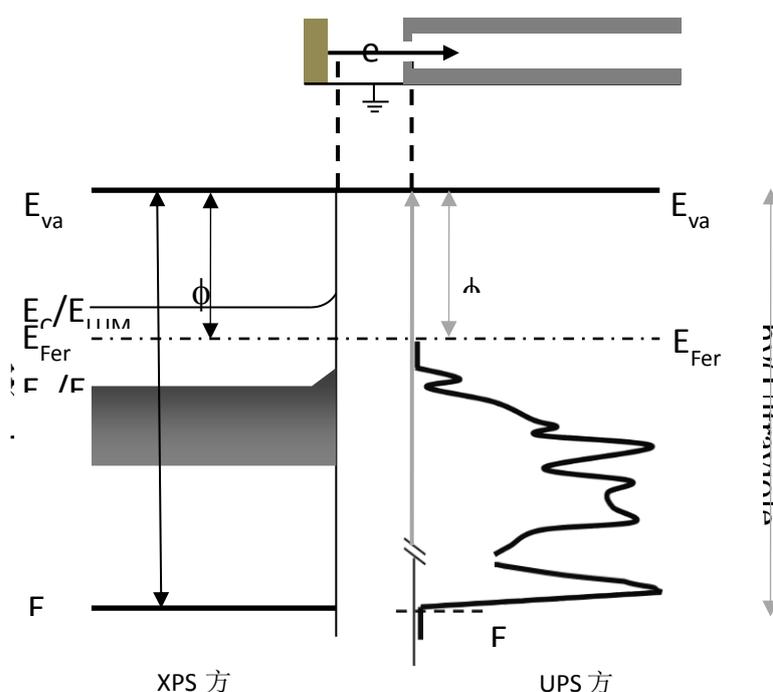
$$\Phi = E_{vac} - E_{Fermi}$$

所以

$$\Phi = h\nu - (E_{Fermi} - E_{cutoff})$$

当谱仪的动能读数以 E_{Fermi} 为参考点（即该点的动能为 $h\nu$ ），则

$$\Phi = E_{cutoff}$$



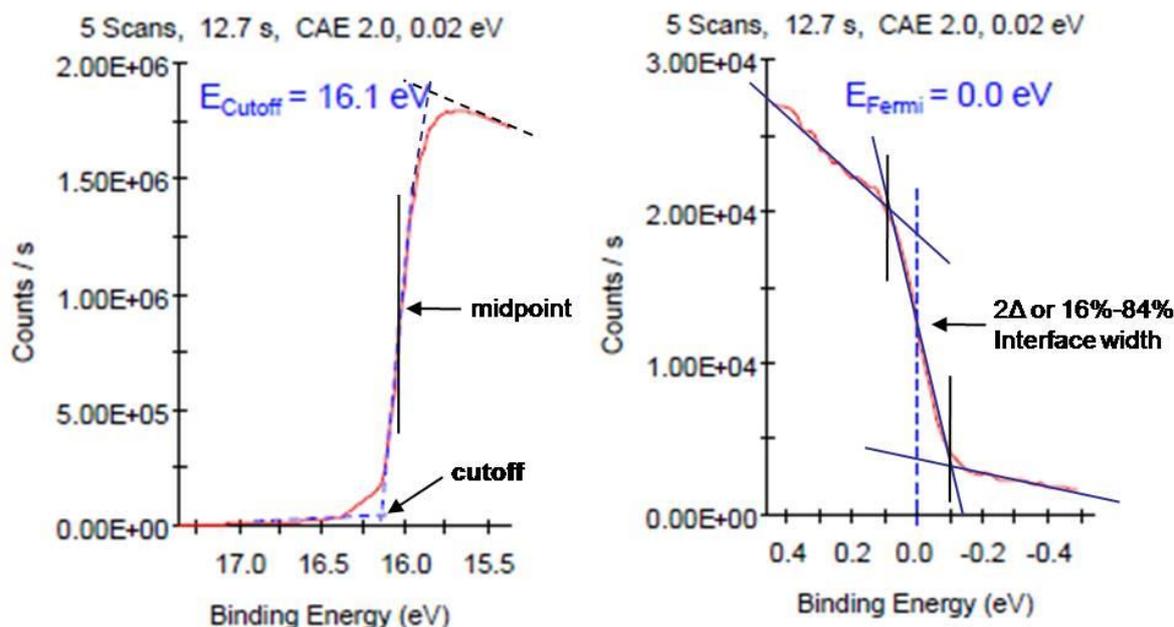
● 图 2、利用光电子能谱方法确定材料逸出功的原理示意图

$h\nu$ —入射光子能量， E_{vac} —真空能级， E_{Fermi} —费米能级， E_{cutoff} —非弹性二次电子截止边， E_c —导带底能量或 LUMO， E_v —价带顶能量或 HOMO， ϕ —样品逸出功

2.2 实验方法：

XPS与UPS测试仪器为ThermoScientific公司生产的ESCALab 250Xi型多能电子

能谱仪。XPS测试时选用单色化的Al K α X射线源，分析室真空优于 3×10^{-7} Pa，实验设置偏置电压-20~-30 V为宜，选择合适的分析器通能与采谱扫描范围，记录二次电子能量分布曲线；UPS测试时选用HeI紫外光源 ($h\nu=21.22$ eV)，测试时分析室真空约为 3×10^{-6} Pa，实验设置偏置电压-5~-10 V为宜，选择合适的能量分析器通能和采谱扫描范围，记录相应的二次电子能量分布曲线。二次电子截止边 (E_{cutoff}) 和费米边 (E_{Fermi}) 的测量如图3所示。



● 图 3、二次电子截止边 (E_{cutoff}) 和费米边 (E_{Fermi}) 的测量示意图

测试样品包括金属单晶Au<111>、Ag<111>、Cu<111>、Ni<111>和Al<111>，无机半导体薄膜InAs<100> (N型掺Si)、InP<100> (N型掺Si) 和CdS<0001>。测试时所有样品均使用铜夹子固定在样品托上。在测试前金属和无机半导体样品先用Ar⁺束流清洁表面，刻蚀时间依材料种类以及污染/氧化程度而定。

2.3 实验结果：

2.3.1 金属单晶样品的逸出功测量比较

表 1 给出了两种方法测量金属单晶样品的逸出功值。从表中我们可以看到，与理论计算结果[2]相比实验测得的逸出功值都偏小，这是因为理论计算中设定的模型是具有单一的、紧密堆砌晶面的，而且表面没有缺陷的晶体，而实际的样品表面或多或少都存在缺陷，且处在不同的环境下表面状态各不相同，这些都会

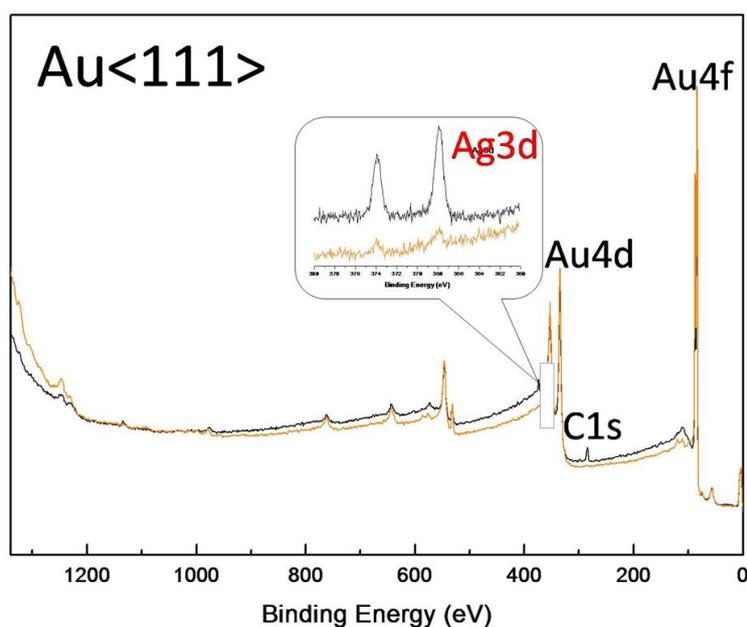
影响最终的实验测量值。在本研究中，就<111>晶面而言，金属单晶样品 Al、Ni、Cu、Ag 和 Au 的 UPS 测量结果无论与理论计算值相比还是与文献[3]中给出的实验参考值相比都有较大差距，而用 XPS 方法测得的逸出功值与理论计算值相差较小，更接近于文献实验参考值。

表 1、利用 XPS 和 UPS 方法测量金属单晶样品的逸出功

(^aSee Ref. 2, ^bSee Ref. 3)

Sample	WF measured by UPS / eV	WF measured by XPS / eV	WF Present ^a /eV	Expt. ^b /eV
Al<111>	3.72	4.44	4.54	4.24
Ni<111>	4.82	5.29	5.77	5.35
Cu<111>	4.57	4.95	5.30	4.94
Ag<111>	4.33	4.75	5.01	4.74
Au<111>	4.28	4.93	6.01	5.31

值得注意的是，对于 Au<111>样品，两种方法的测量结果都比文献参考值小很多，通过 XPS 检测样品表面的化学组成，如图 4 所示，我们发现经过 Ar⁺清洁后 Au 样品表面仍有少量的 Ag 杂质，说明测试的样品不纯导致测得的逸出功值偏小。

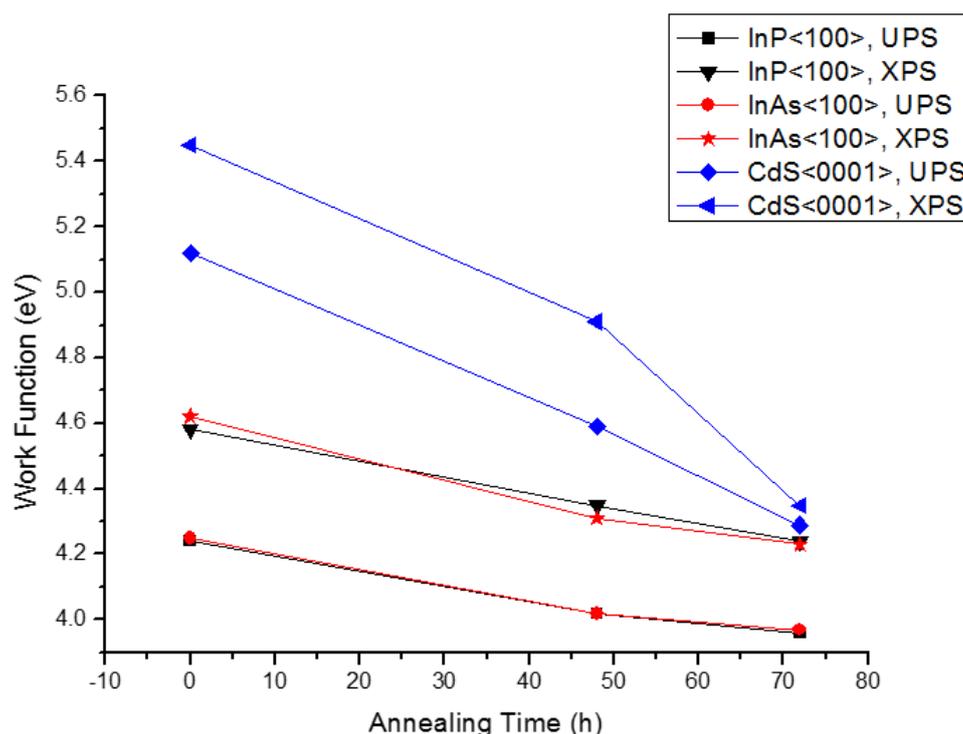


● 图 4、Ar⁺清洁前后 Au<111>样品的宽扫描谱图（小图为 Ag3d 光电子谱）。

通常，材料的逸出功对表面组成的变化非常敏感，金属逸出功的变化反映表面层原子的电偶极矩。在 Au<111>单晶表面，少量 Ag 原子的存在改变了原有的晶格排布，使得面原子密度降低，从而降低了材料的逸出功。由此可见，XPS 方法测量材料逸出功的突出优点是，即使材料表面只有 0.01 单层的污染物，也可以在测量逸出功的同时精确监测实际的表面状况。该方法测得的逸出功是对应于某种具体表面状况下的准确数值。

2. 3.2 无机半导体样品的逸出功测量比较

图5显示，对于InP、InAs与CdS三种半导体材料，用UPS方法测量的逸出功值与XPS方法的测量结果相比偏离较大，UPS的测量值更小，这可能是因为无机半导体材料具有特殊的带结构、弛豫形貌和声子振动，而UPS方法对表面更为敏感，利用UPS方法测量无机半导体材料时，所测逸出功的值更容易受到表面状态以及荷电效应的影响，使得UPS的测量结果偏小。如果半导体材料对紫外光敏感，那么光辐照也是影响UPS测试结果准确性的一个重要因素。



● 图 5、不同刻蚀退火时间下，采用 XPS 方法与 UPS 方法测量 InP、InAs 与 CdS 无机半导体材料逸出功的变化趋势图。

此外，我们考察了刻蚀退火时间对逸出功测量稳定性的影响，从图中我们可

以看到，对于三种不同的无机半导体材料，随着退火处理时间延长，采用XPS方法与UPS方法所测逸出功的值都呈现不断减小的趋势，表明刻蚀后材料表面的状态发生变化，由于晶体表面电荷弛豫会引起材料表面原子/电子的重新排布。

3. 结论

利用X射线光电子能谱（XPS）方法和紫外光电子能谱（UPS）方法分别测量了一系列金属单晶与无机半导体标准样品的逸出功，并将测量结果进行对比。结果表明：对于不同种类的导电薄膜样品，用XPS方法测得逸出功的值普遍要高于UPS测量值，这与测量方法的差异性有关，如果两种方法的能量线性不一致也是重要的影响因素；在Ar+刻蚀清洁样品表面后，用两种方法测得逸出功的值都普遍增大。对于金属单晶样品，刻蚀后XPS的测量值更接近于文献参考值，表明XPS方法在测量此类材料时具有一定的优势；对于无机半导体材料，UPS方法所测结果受表面状态以及荷电效应影响更大。在刻蚀清洁表面氧化或污染层后，用XPS方法与UPS方法所测逸出功的值均随退火处理时间的延长而逐渐减小，这可能与晶体表面电荷弛豫有关。

参考文献

1. Park, Y., Choong, V., Gao, Y., Hsieh, B. R., Tang, C. W., Work function of indium tin oxide transparent conductor measured by photoelectron spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.*, 1996, 68, 2699.
2. Skriver, H. L. and Rosengaard, N. M., Surface energy and work function of elemental metals, *Phys. Rev. B*, 1992, 46, 7157.
3. Michaelson, H. B., The work function of the elements and its periodicity, *J. Appl. Phys.*, 1977, 48, 4729.
4. Liu, W., Zheng, W. T. and Jiang, Q., First-principles study of the surface energy and work function of III-V semiconductor compounds, *Phys. Rev. B*, 2007, 75, 235322.