

紫外光电子能谱 (UPS) 应用

光电子能谱技术自二十世纪六十年代迅速发展起来,并成为研究固体材料表面态的最重要和有效的分析技术之一。它的两个主要分支经过不断完善自成体系,一个是 Siegbahn 等人创立的 X 射线光电子能谱 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, 简称 XPS), 其激发源 (常用 Al $k\alpha$ 或 Mg $k\alpha$) 属于软 X 射线能量范围, 用于测量内层轨道电子的结合能, 这些内层电子的能量具有高度特征性, 因此可用作定性分析, 获取元素的指纹信息。不过, 元素的结合能会因受所处环境的影响而产生“化学位移”, “化学位移”本身可以反映出化学态的信息, 这是 XPS 的一个重要应用。另一个是 Tunner 等人所发展的紫外光电子能谱(Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, 简称 UPS), 它的激发源 (常用 He I) 属于真空紫外能量范围, 可以在高能量分辨率 (10~20meV) 水平上探测价层电子能级的亚结构和分子振动能级的精细结构, 是研究材料价电子结构的有效方法。利用两种技术获取的信息既有相似的部分, 也有独特之处。因此在固体材料表面研究领域, 两者互为补充。

UPS 测量的基本原理与 XPS 相同, 见图 1, 都是基于 Einstein 光电定律。对于自由分子和原子, 遵循 $E_K=h\nu-E_B-\Phi_{sp}$, 其中, $h\nu$ 为入射光子能量 (已知值), E_K 为光电过程中发射的光电子的动能 (测量值), E_B 为内层或价层束缚电子的结合能 (计算值), Φ_{sp} 为谱仪的逸出功 (已知值, 通常在 4eV 左右)。但是所用激发源的能量远远小于 X 光, 因此, 光激发电子仅来自于非常浅的样品表面 ($\sim 10\text{\AA}$), 反映的是原子费米能级附近的电子即价层电子相互作用的信息。

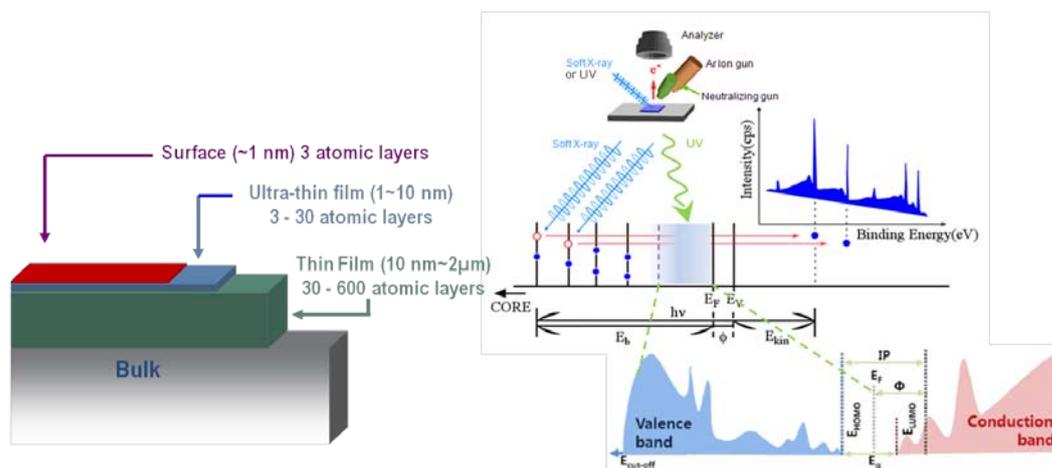
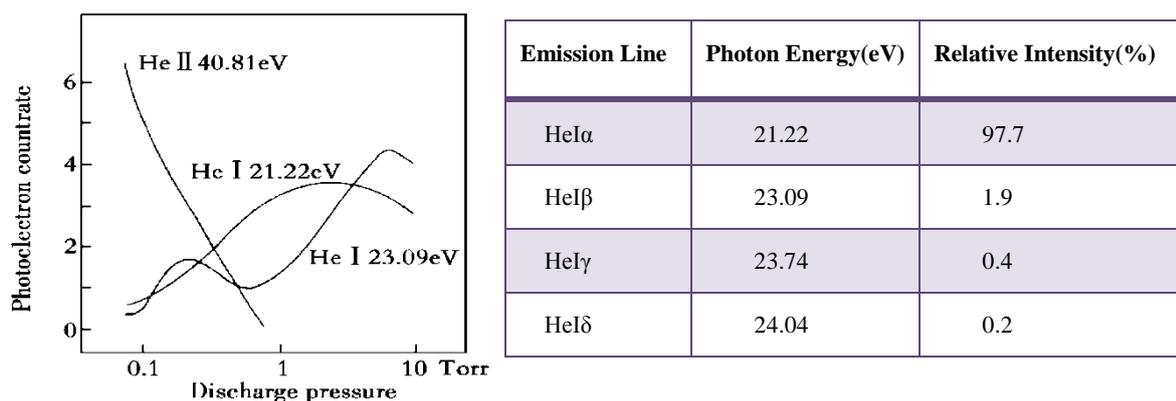


图 1. 光电子能谱测量原理图

一般用于 UPS 测试的理想激发源应能产生单色的辐射线且具有一定的强度，常采用惰性气体放电灯（如 He 共振灯），其在超高真空环境下（约 10^{-8} mbar）通过直流放电或微波放电使惰性气体电离，产生带有特征性的橘色的等离子体，主要包含 HeI 共振线（波长为 584\AA ，光子能量为 21.22eV ）和 HeII 共振线（波长为 304\AA ，光子能量为 40.8eV ），见图 2。其中，HeI 线的单色性好（自然线宽约 5meV ），强度高，连续本底低，是目前常用的激发源。

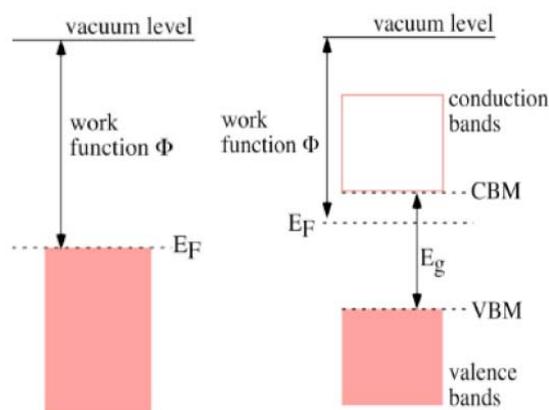


● 图 2. 用于 UPS 的 He 共振线光子能量及强度

最初，高分辨的 UPS 能谱仪主要用来测量气态分子的电离电位，研究分子轨道的键合性质以及定性鉴定化合物种类。后来 UPS 越来越多地应用于广延固体表面研究。固体的物理和化学性质与它们的能带结构密切相关，广延固体中的价电子结构较分子材料中单个原子或分子的价电子结构复杂得多。目前，紫外光电子能谱是研究固体能带结构最主要的技术手段之一。采用 UPS 研究固体表面时，由于固体的价电子能级被离域的或成键分子轨道的电子所占有，从价层能级发射的光电子谱线相互紧靠，因价电子能级的亚结构、分子振动能级的精细结构等叠加成带状结构，因此得到的光电子能量分布并不直接代表价带电子的态密度，而应包括未占有态结构的贡献，即受电子跃迁的终态效应影响，如自旋-轨道耦合，离子的离解作用，Jahn-Teller 效应，交换分裂和多重分裂等。

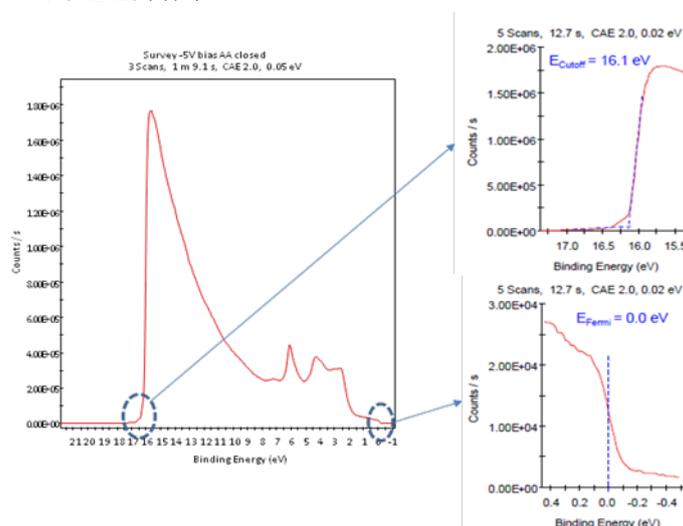
在 UPS 测量中光激发电子的动能可在 $0\sim 40\text{eV}$ 范围，在此能量区间的电子逃逸深度较小，且随能量变化急剧，而固体材料表面不可避免存在污染，这样因表面污染对测量结果的影响尤为敏感。此外，考虑到光电发射过程中表面荷电效应的影响，UPS 适用于分析表面均匀洁净的导体以及导电性好的半导体薄膜材料。对于导体（金属），其价带与导带有交替重叠部分；而半导体的价带与导带是分开的，带宽较窄，介于绝缘体与导体之间。通常，将占有态的最高能级称为费米能

级 (E_F), E_F 常用作结合能的参考点, 但并不是电子能量刻度的真正零点, 真正的能量零点是真空能级 (E_{Vac}), 两者之间的关系定义为 $E_F = E_{Vac} - \Phi$, 其中 Φ 为材料的逸出功, 见图 3。



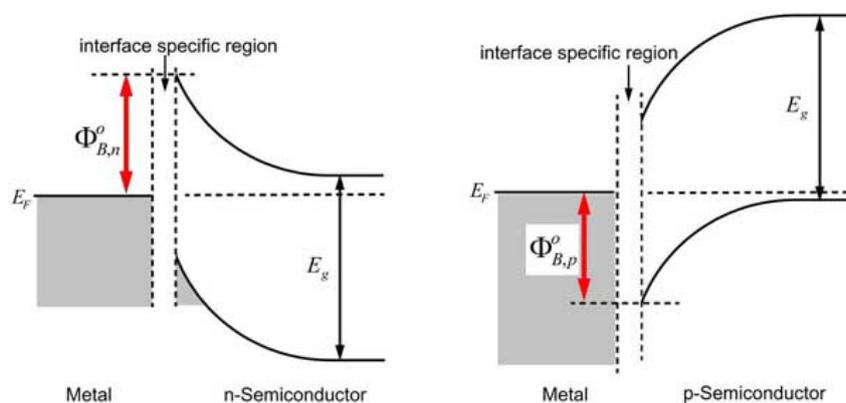
● 图 3. 导体与半导体材料能级结构图

紫外光电子能谱通过测量价层电子的能量分布从中获得有关价电子结构的各种信息, 包括材料的价带谱、逸出功、VB/HOMO 位置以及态密度分布等。图 4 是典型的 Au 样品的 UPS 谱图, 从图中可以看到在 8eV 之后谱线开始剧烈上升, 表明有较强的二次非弹性散射电子出射。二次电子截止边对应被检测电子具有最高结合能的位置, 既具有最低动能所对应的位置, 通常结合费米边的位置用来确定材料的逸出功。当样品与仪器有良好的电接触时, 样品材料的费米能级 E_F 对应于仪器的 E_F 。通过观测能谱谱线的费米台阶, 定义台阶中点为费米能级的位置。进一步观察可以看到二次电子截断在 16.1eV 处, 这个光电信号截断表明 21.2eV 的光子能量最多只能激发结合能为 16.1eV 的电子, 使其不经过任何散射而到达样品表面, 因此通过公式 $\Phi = h\nu - (E_{Cutoff} - E_F)$ 可以计算出材料的逸出功, 在此例中计算得到 Au 的逸出功为 5.1eV。



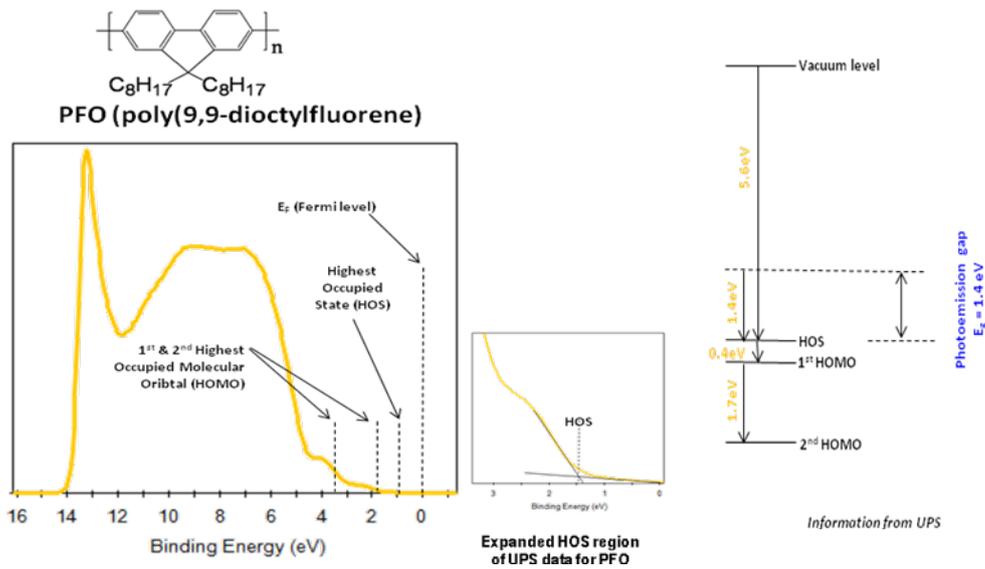
● 图 4. Au 样品的 UPS 谱图

我们知道，在分析 XPS 谱图时确定谱峰的位置至关重要。待测样品中所含元素以何种化学态的形式存在，最主要的判据是化学位移，然而对以能带结构为主要研究对象的 UPS 谱图来说，除了需要对谱结构本身进行仔细辨识外，还要对谱的端边进行精确标定，这包含了上面提到的高动能起始边 (E_F ，确定电子态密度 DOS 时的能量参考点)、低动能截止边 (E_{Cutoff}) 以及半导体材料研究中所关注的价带顶或 HOMO 能级的位置。通常，半导体材料的 E_F 位于带隙之间，它与价电子所能填充的最高能量位置—价带顶 (VBM) 之间有一个未知的能量差，如图 5 所示。对于 p 型半导体材料，该能量差可以非常小，而对于 n 型半导体材料则可以大到与禁带宽度 E_g 相当。而且由于半导体材料受表面态影响会在近表面处发生能带弯曲，因此 E_F 相对于 VBM 的位置会随表面处理条件的改变而变化，这在解析谱图时需要考虑。



● 图 5. 金属/半导体材料的表面能级示意图

确定 VBM 位置的通常方法是沿价带谱起始边陡直上升部分线性外推，取其与本底噪声基线的交点。在有机半导体材料中 HOMO 能级对应低结合能端出现的第一个峰的起始边，如图 6 所示。在实际应用中，VBM 或 HOMO 可用于计算材料的电离势 IP。

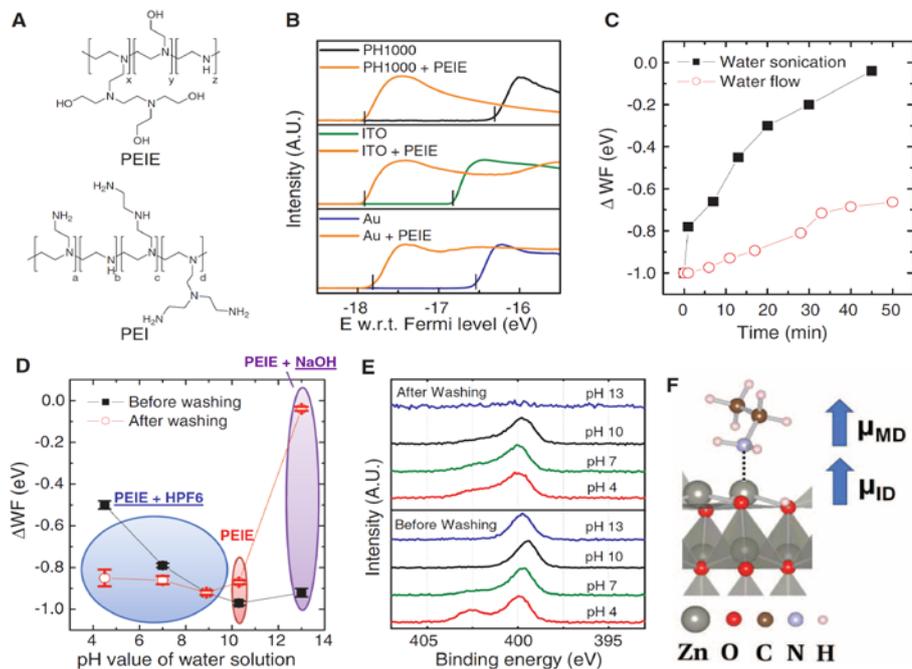


● 图 6. 确定 VBM 或 HOMO 能级示意图

注：该方法在实际操作时有一定程度的不确定性。根据仪器分辨率的不同，典型测量误差为 0.1eV 甚至更大。

下面简要介绍几个 UPS 应用实例。

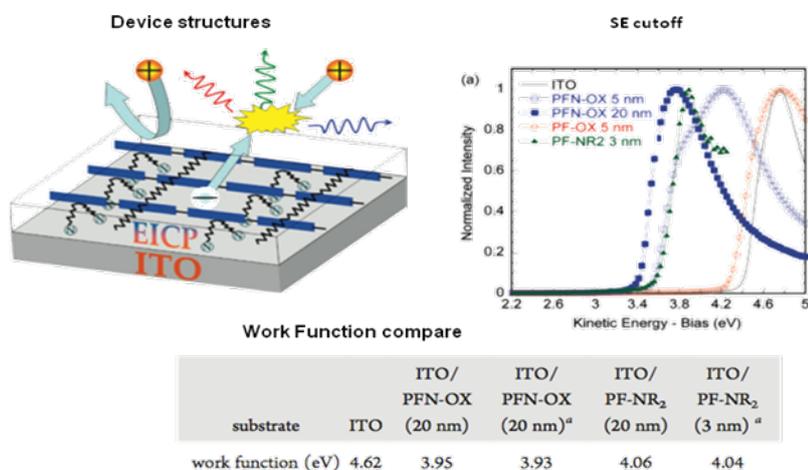
例一是应用 UPS 和 XPS 分析材料表面改性前后的逸出功变化及其内在机理，见图 7。



● 图 7. 用 PEIE 改性前后 UPS 与 XPS 测量结果

利用 UPS 测量不同处理条件下材料的逸出功，结合 N1s XPS 谱图和密度泛函理论（DFT）计算，揭示 PEIE 引起导体功函数降低的原因是分子内的偶极子和界面偶极子的共同作用。

例二是 OLED 中电极修饰的研究，见图 8。

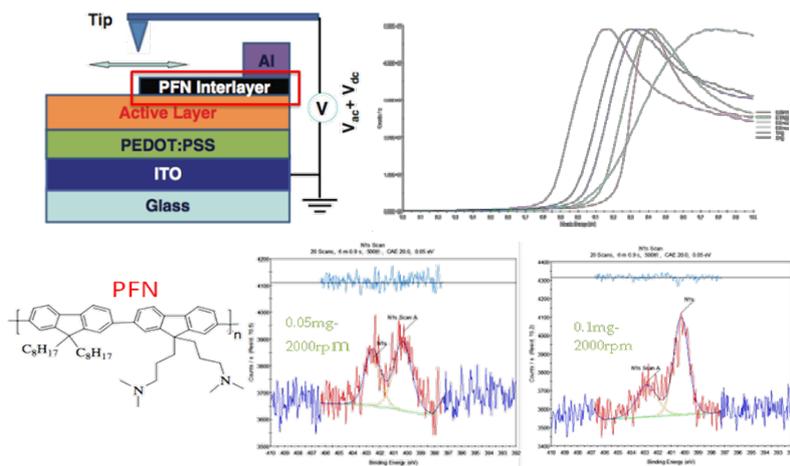


● 图 8. 电极修饰前后逸出功的变化

在研究可交联氨基功能化的聚芴材料对 ITO 电极的修饰作用中，发现聚合物中的氨基基团能有效降低 ITO 的逸出功，极大提高了相应器件的电子注入能力。作为倒置结构 OLED 的阴极，表现出优异的特性。

例三是研究 PFN 对 OSC 中阴极逸出功的调制作用，见图 9。

在有机太阳能电池的电极上添加 PFN 层，能降低其逸出功，有利于载流子传导到电极上，从而提高器件效率。



● 图 9. OSC 电极修饰 PFN 前后 UPS 与 XPS 测量结果

利用 ITO 作为阴极，在不同条件下制备不同厚度的 PFN 膜，材料总体体现出逸出功随 PFN 层厚度增加而逐渐减小的趋势。通过分析较薄的 PFN 层，发现在 PFN 与电极的界面处，PFN 中氮元素有失电子的情况发生，故可推测形成了界面偶极子，降低了电极功函数。

参考文献

1. D. Briggs 等编著, *X 射线与紫外光电子能谱*, 北京: 北京大学出版社, 1984.
2. 潘承璜、赵良仲编, *电子能谱基础*, 北京: 科学出版社, 1981.
3. 黄惠忠等著, *论表面分析及其在材料研究中的应用*, 北京: 科学技术文献出版社, 2002.
4. Zhou, Y.H.; Fuentes-Hernandez, C.; Shim, J., et al. *Science*, **2012**, 336, 327.
5. Zhong, C.M.; Liu, S. J.; Huang, F.; Wu, H. B.; Cao, Y. *Chem. Mater.*, **2011**, 23, 4870.
6. He, Z.C.; Zhong, C. M.; Su, S. J.; Xu, M.; Wu, H. B.; Cao, Y. *Nature Photon.*, 2012, 6, 592.