

XPS&UPS 技术表征金属卤化物钙钛矿材料

XPS-014

摘要：本文介绍了光电子能谱技术，包括 X 射线光电子能谱技术（XPS）与紫外光电子能谱技术（UPS）在钙钛矿太阳能电池材料检测方面的应用，并对比了 XPS、UPS（He I 和 He II 两种紫外光源）的价带（VB）结构测试结果，供相关工作者参考。

关键词：XPS UPS 价带 功函数

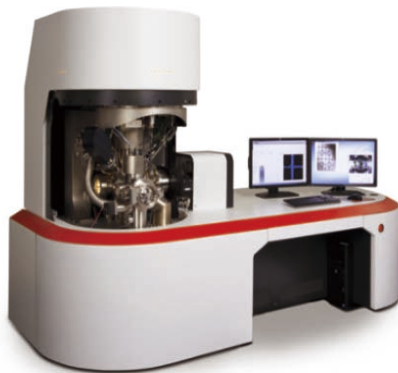
XPS 技术是基于采用 X 射线对样品进行激发产生光电子并进行检测，目前相对较为普遍使用的靶材为单色 Al 靶（Al K α ，能量为 1486.7 eV），UPS 的操作原理同 XPS 相似，主要区别是激发源，UPS 采用的是几十 eV 的电离辐射来诱导光电效应，激发源能量远低于 XPS，光电子能量较低，易受荷电效应的影响，而这也是采用 UPS 进行功函数测试及价带分析时往往对样品导电性有一定要求的主要原因。XPS 的检测深度通常被认为是 ~10 nm，而 UPS 的检测深度仅仅为 ~2-3 nm，反映的是原子费米能级附近的电子即价层电子相互作用的信息。UPS 测试常采用惰性气体放电灯（如 He 共振灯），其在超高真空环境下通过直流放电或微波放电使氦气电离，产生带有特征性的橘色的等离子体，主要包含 He I 共振线（光子能量为 21.22 eV）和 He II 共振线（光子

能量为 40.8 eV），其中，He I 线的单色性好（自然线宽约 5 meV），强度高，连续本底低，是目前常用的激发源，但对于某些半导体样品，其在进行价带结构时会受样品导电性影响，此时则可以借助 He II 来进行价带结构的测定，往往可以给出更高分辨的价带精细谱。

有机 - 无机杂化钙钛矿太阳能电池，因其生产工艺简单、成本低、光电转化效率高等优点引起了广泛关注，2009 年日本的 Miyasaka 等人首次将钙钛矿单晶 CH₃NH₃PbBr₃ 作为吸光层应用到染料敏化太阳能电池中，后续得到了广泛发展与应用，而能带结构的测定对于太阳能电池研究十分重要。本文便采用钙钛矿单晶 CH₃NH₃PbBr₃ 为例，分别采用 XPS 及 UPS 技术进行价带结构相关测试，并对结果进行对比。

■ 实验部分

1.1 仪器



岛津光电子能谱仪（Axis Supra）

1.2 分析条件

激 发 源：单色 Al 靶（Al K α ，1486.6 eV）
He I α (21.22 eV)
He II α (40.8 eV)

停 留 时 间：200 ms
(Dwell time)

通 能：全谱 160 eV，精细谱 40 eV

X 射线高压：15 kV

分析区域：slot 模式

刻蚀枪模式：5keV Ar₃₀₀₀⁺

扫描速度：全谱 1 eV, 精细谱 0.1 eV

1.3 样品及处理

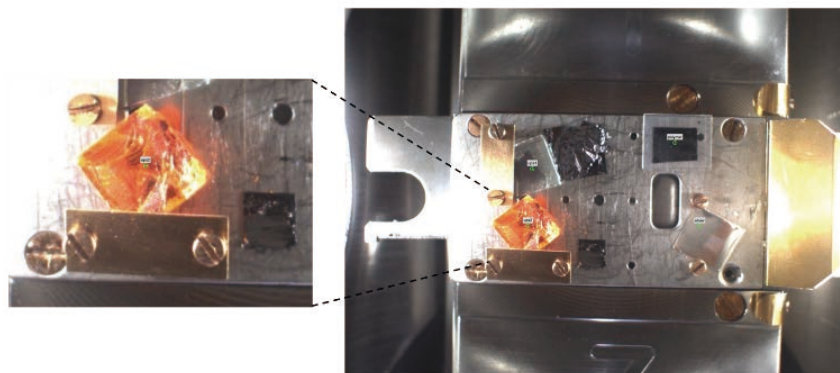


图 1 样品光学照片

直接用铜片将样品压于样品条上即可，见上图 1。

■ 结果与讨论

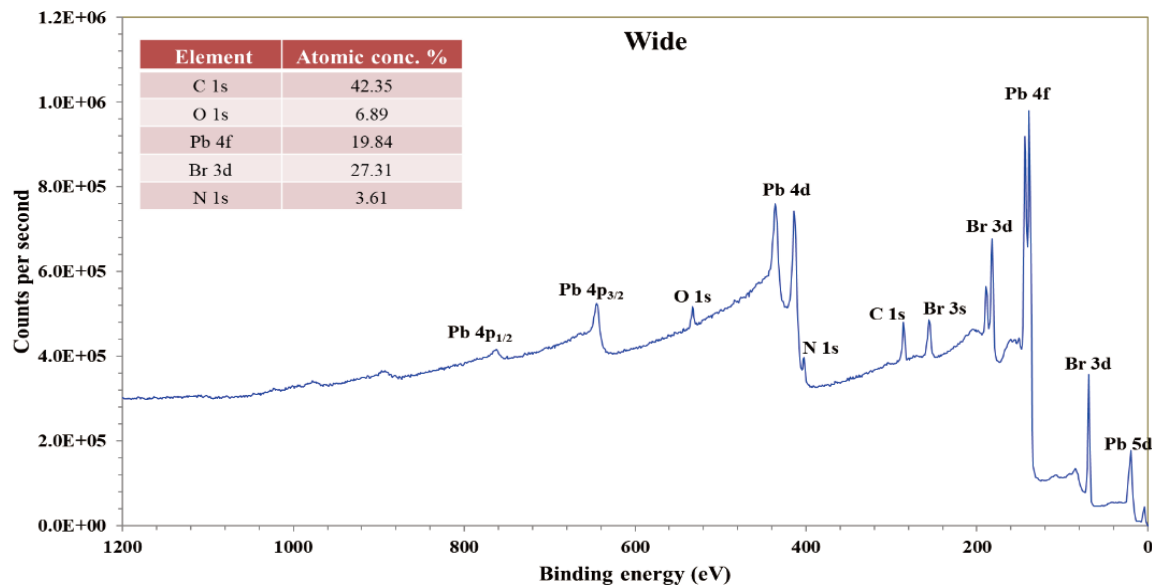


图 2 全谱扫描结果——表面清洁前

对样品进行全谱扫描，见上图 2，可得知样品表面主要存在 C、O、Pb、Br、N 等元素，其中 N 1s 谱峰与 Pb 4d 有部分重叠，可以结合精细谱扫描结果（此处未给出）进行判断，各元素相对含量见图中表格，其中 C 元素原子占比达到 ~42%，结合样品化学结构式推测表面存在一定的碳污染。鉴于 UPS 测试的表面敏感性，故在测试前采用最温和的氩离子团簇刻蚀模式对样品进行清洁，进一步采集全谱扫描数据，结果见下图 3，表面元素种类未发生变化，各元素相对含量改变，其中 C 元素占比显著降低，说明表面清洁后表面污染碳减少。

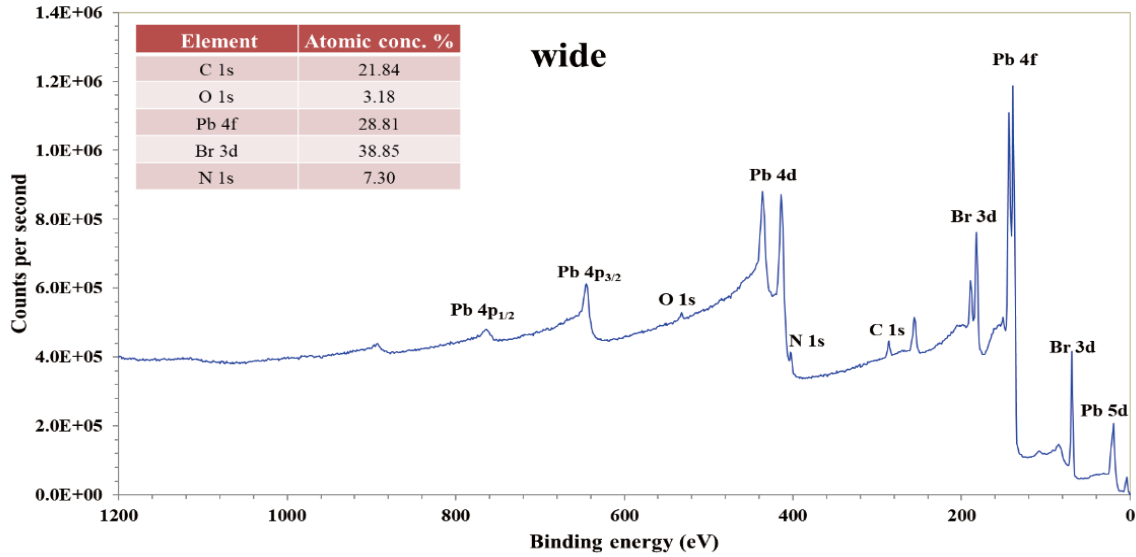


图3 全谱扫描结果——表面清洁后

金属的功函数表示为一个起始能量等于费米能级的电子，由金属内部逸出到真空中所需要的最小能量。功函数的大小标志着电子在金属中束缚的强弱，功函数越大，电子越不容易离开金属，采用 He I 光源进行 UPS 测试可以计算得到样品的功函数。此处进一步对清洁后样品进行 UPS 测试，首先采用 He I 光源进行功函数测定，如下图 4 所示，由二次电子截止边及费米台阶位置可计算得到样品功函数为 $\Phi = h\nu - (E_{\text{Cutoff}} - E_{\text{Fermi}}) = 21.22 \text{ eV} - (21.17 - 4.21) \text{ eV}$ ，即 4.26 eV。

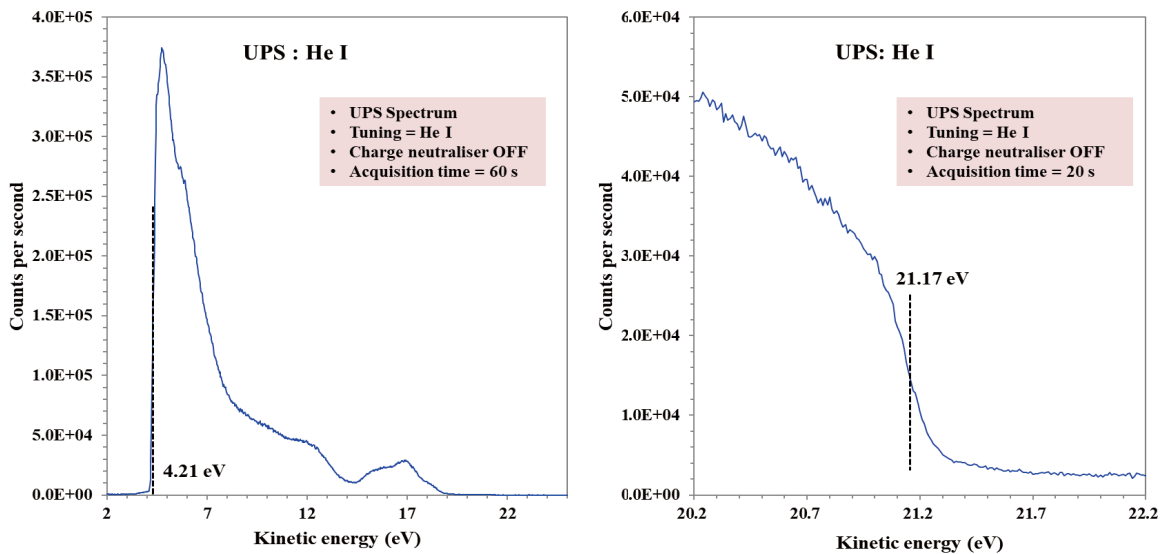


图4 UPS 测试结果

相比 He I (21.22 eV) 光源，He II (40.8 eV) 具有更高的能量，在半导体价带结构的测定方面具有更大的优势，如下 (图 5) 给出了两种光源下该样品的 VB 测试结果，可以看出，采用 He II 光源时，结果具有更为清晰的谱峰结构。结合 XPS 测试 VB 结果进行比较，见下图 6，可以看出，采用不同光源进行测试对低结合能区域 VB 结构影响较小，而对谱峰的分辨率影响较为显著，采用 UPS 测试时谱图分辨率较好，尤其是采用 He II 光源。

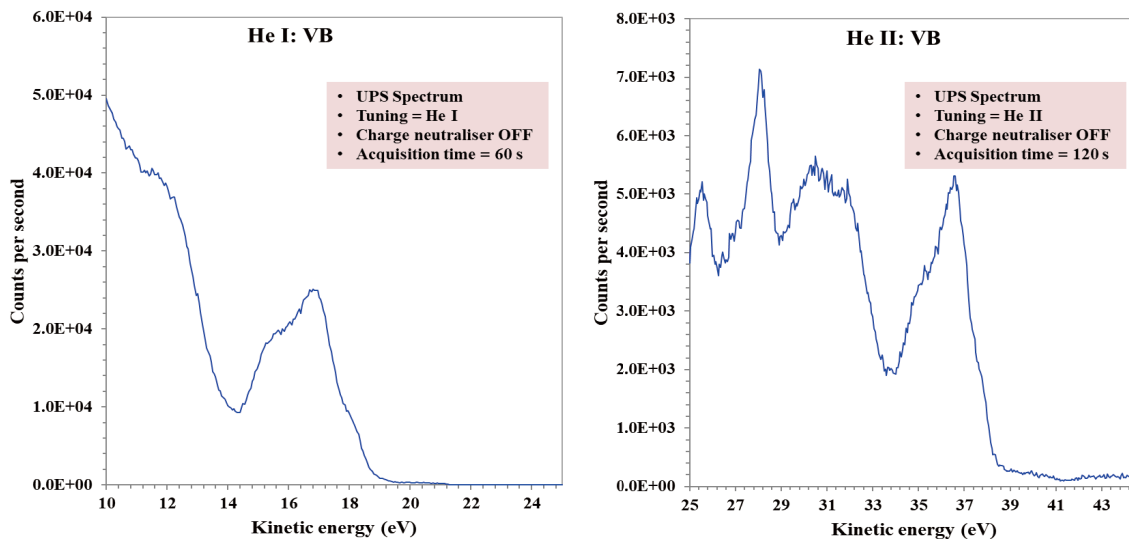


图5 He I、He II 光源 VB 测试结果

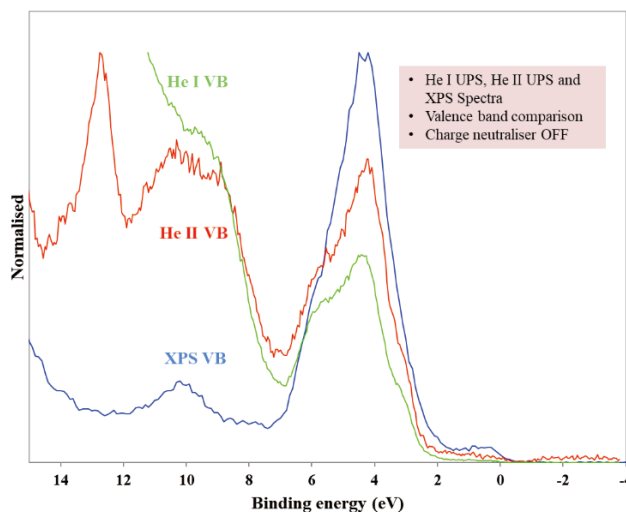


图6 XPS 及 UPS (He I 及 He II 光源) VB 测试结果对比

■ 结论

采用不同光源完成了钙钛矿单晶 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 样品的功函数测定及价带 (VB) 测试结果的对比。结果表明使用三种不同光源 (分别为 $\text{Al K}\alpha$ 、He I、He II) 进行测试, 对低结合能区域 VB 结构的影响较小, 采用 He II 光源进行 UPS 测试谱图的分辨率效果最佳。岛津 XPS 仪器可选配紫外光源, 轻松实现 He I 及 He II 的开启与切换, 实现功函数及价带结构的测定, 可应用于钙钛矿太阳能电池, 并可拓展到其他半导体及新能源新材料领域。

岛津应用云

