文章编号:1673-9981(2021)05-0464-10

利用光电子能谱研究半导体界面能级结构

杨慕紫1,周逸凡1,佘峰权1,2,高傲松1,2,龚 力1,张晓琪1,陈 建1,谢方艳1*

(1. 中山大学 测试中心, 广东 广州 510275; 2. 中山大学 化学学院, 广东 广州 510275)



摘要:界面能级调控是目前研究优化材料性能的关键步骤之一,界面问题也是目前研究热点.以Si/MoO₃界面为例,通过利用多功能光电子能谱仪在清洁后的硅片上蒸镀不同厚度的MoO₃并进行XPS及UPS表征,对其表面成分及界面能级进行分析,通过UPS谱图得到功函数和价带顶,利用XPS谱图获取界面化学、界面相互作用等信息.原子力显微镜(atomic force microscope,AFM)表征结果证实,蒸镀膜的实际厚度和使用晶振表征的理论厚度相近.光电子能谱实验结果揭示:当薄膜的理论厚度低于50Å时薄膜成分不完全是Mo⁶⁺,低于150Å时仍能检测到Si信号;蒸镀的薄膜理论厚度达到100Å(功函数为6.81 eV)后,功函数数值趋于稳定,这说明可以在厚度范围内通过控制蒸镀MoO₃的厚度调控Si/MoO₃的界面能级.在一定范围内,利用不同厚度的薄膜调控界面

能级是提高材料性能的方法之一,表明光电子能谱是用于研究界面问题的有效且便捷的表征方法.

关键词: 三氧化钼; XPS; UPS; 功函数; 界面能级

中图分类号:O657.62;O47;O647.11

文献标识码:A

引文格式:杨慕紫,周逸凡,佘峰权,等.利用光电子能谱研究半导体界面能级结构[J].材料研究与应用,2021,15(5):464-473. YANG Muzi, ZHOU Yifan, SHE Fengquan, et al. Study of semiconductor interface energy level structure by photoelectron spectroscopy[J]. Materials Research and Application,2021,15(5):464-473.

伴随着传统化石能源带来的环境污染、资源枯 竭等威胁,钙钛矿太阳能电池、硅基异质结太阳能电 池、聚合物太阳能电池、燃料电池和锂离子/锂氧电 池等新能源电池已成为国际研究热点,具有重要的 学术价值和应用前景.界面是由两种物相之间相互 接触构成,在界面上发生的物理或化学反应,揭示了 新能源材料、催化和腐蚀等研究领域中材料性能改 善的原理及反应动力学,因而受到研究者的广泛关 注.当两种不同的半导体构成异质结形成界面,半 导体界面能级排列的不连续对其性能也有不同程度 的影响.但相对于材料本体,界面不稳定且厚度往 往只有几个原子层,因此对界面的分析具有挑战性, 受到众多科研工作者的关注.界面能级的分析方 法,主要有电化学方法(如C-V表征)^[1-2]、光学方法 (如光致发光谱测量和光吸收谱测量)^[3]和光电子能 谱技术(如X射线光电子能谱和紫外光电子能谱^[4]) 等^[5].光电子能谱技术作为主要研究手段,自从P. Perfetti等人^[6]利用光电子能谱技术研究异质结材料 的价带等界面问题后,这一方法发展迅速,现在成为 界面能级研究的热门方法之一.

收稿日期:2021-10-20

基金项目:国家自然科学基金(21576301,51973244)

作者简介:杨慕紫(1993-),物理化学硕士,中山大学测试中心助理实验师,主要从事能谱测试相关实验工作

通讯作者:谢方艳,博士,高级实验师,硕士生导师,主要研究方向为表面与界面分析、电池界面相互作用与界面电子结构研究,E-mail: xiefg@mail.sysu.edu.cn

过渡金属氧化物三氧化钼 MoO₃的禁带宽度约为2.8~3.2 eV,其具有独特的层状结构,层与层之间靠范德华力作用交错堆积,适合其他小分子或离子嵌入,广泛应用于光电、电池、催化、气敏等领域中^[7-10].例如,在有机发光二极管(organic light-emitting diodes,OLEDs)领域中,MoO₃作为空穴注入层(hole injection layer,HIL)促进空穴注入,这可提高实现器件的转换效率^[11-12].

以MoO₃为例,使用真空互联多功能光电子能 谱仪在硅片上蒸镀不同厚度的MoO₃,并分别利用X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)和紫外光电子能谱(ultraviolet photoemission spectroscopy,UPS)进行表面成分分析和界面能级 分析.

1 光电子能谱介绍

1.1 X射线光电子能谱(XPS)

XPS是以单色X射线辐照样品并激发出光电子,电子检测器探测从表面出射的光电子的能量分布.由于X射线的能量较高,电子检测器收集的主要是原子内壳层轨道上发射出来的电子.XPS作为电子能谱中常用且有效的分析工具之一,可以用于材料表面(表面的最外层10nm以内)的所有元素(H和He除外,且原子浓度大于0.1%)的定性分析和半定量分析,能提供有关分子环境的化学信息,是表面灵敏的分析方法^[13].

基于光电效应^[14],当激发光子的能量大于或等 于某个特征阈值,电子从原子轨道上逃逸出,且电子 数量与光子能量成比例,逃逸出的电子动能和光子 频率也成正相关关系,此物理过程可用公式^[15] $E_{\rm B}$ = $hv - E_{\rm k} - \Phi_{\rm SP}$ 表述.式中 $E_{\rm B}$ 是原子中电子的结合 能,hv为X射线的光子能量(已知值), $E_{\rm k}$ 是由仪器 测量的出射电子动能, $\Phi_{\rm SP}$ 为仪器的功函数.因此, 利用公式可计算得到 $E_{\rm B}$,根据 $E_{\rm B}$ 值可提供样品的 定性和化学状态信息.

1.2 紫外光电子能谱(UPS)

UPS是以真空紫外光(*hv*<45 eV)作为激发光 源,当紫外光照射样品表面时,出射的光电子主要来 自原子的价壳层,其可用于研究固体和气体分子的

价电子和能级结构及表面态情况,也是表面灵敏的 分析方法.当He I 线作为紫外光源时,其光子的能 量为21.22 eV.对于导电样品,应对待测样品施加 负偏压,再根据谱图中最低动能对应的二次电子截 止边和费米边的位置得到样品的功函数.UPS 谱 图的横坐标可以是结合能或者动能,为了便于计算, 本文UPS 谱图的横坐标统一为动能.

上述如公式^[16] $\Phi_s = hv - (E_F - E_{SE})$ 所示.式 中 Φ_s 为样品的功函数, E_F 为费米能级的动能值(对 应费米台阶中点位置), E_{SE} 为二次电子截止边对应 被检测电子的最低动能值(二次电子截止边的切线 与基线的交点对应的横坐标数值).

1.3 准原位光电子能谱

光电子能谱灵敏度高,对样品表面成分十分敏 感,常规表征样品暴露于空气中后,其表面吸附层会 对表征结果有一定影响.因此,为了能得到样品表 面真实的本征性质,可采用准原位光电子能谱实现 在超高真空环境下样品的制备及表征,排除外界环 境的干扰,保证测试结果的真实性.薄膜的制备及 光电子能谱的表征是在多功能光电子能谱仪中实现 的,准原位实验的整个过程不暴露在空气中并维持 在超高真空环境下进行.

2 实验部分

2.1 方 法

2.1.1 清洁硅片

先分别用去离子水和乙醇超声振荡单晶硅片, 每次振荡15 min以清洁表面油污.将干燥后的硅 片使用导电胶粘贴固定到样品托上,随后放入光电 子能谱仪,先用光电子能谱仪的氩离子刻蚀功能进 行大面积的表面清洁,以去除表面杂质及吸附的碳 和氧,其中氩离子刻蚀条件为单离子模式、离子能量 为2 keV、离子电流为2.7 μA、刻蚀时间120 s. 2.1.2 蒸镀 MoO₃薄膜及光电子能谱表征

先将多功能光电子能谱仪真空互联系统 Organic 蒸镀室中的 MoO₃靶材升温至 560 ℃,稳定 20 min,用 石英晶振检测到材料稳定的蒸发速率为0.03 Å/s,通 过控制不同蒸镀时间得到厚度递增的 MoO₃薄膜 (0.5,1,2,5,10,20,50,100,150 和 200 Å). 然后再将 MoO₃靶材升温至 610 ℃,用晶振检测材料蒸发速率 为0.36 Å/s,在上述薄膜基础上继续蒸镀,依次得到 厚度为 500 和 1000 Å 的 MoO₃薄膜.每个厚度的 MoO₃薄膜均进行 XPS及 UPS表征,蒸镀和表征过程 交替进行,薄膜命名为 Si/xMoO₃(x=0.5~1000).

XPS 实验中使用的 X 射线源为单色化的 AlKα (hv=1486.6 eV), X 射线光斑直径为 650 μm,由于 Si片导电性较好,不需开启中和枪测试. UPS 实验 中紫外光源是 He I 线(hv=21.22 eV),实验设置施 加偏压为-10 V、谱图采集范围为 10~32 eV(动 能)、步长为 0.02 eV.

2.2 实验表征仪器

利用多功能光电子能谱仪的真空互联系统(费

勉仪器)Organic蒸镀室,在单面抛光单晶硅片上 MBE(分子束外延生长)蒸镀 MoO₃(阿拉丁, 99.5%).使用光电子能谱仪(ESCALAB Xi⁺)对 逐层蒸镀的 MoO₃进行表面分析,使用原子力显微 镜(Dimension Fastscan)测量所蒸镀薄膜的厚度.

3 结果与讨论

3.1 Au标样的 UPS 表征

先对Au标样进行清洁,氩离子刻蚀条件为单 离子模式、离子能量为1keV、离子电流为2.7μA、 刻蚀时间30s,分别获取不施加偏压和施加偏压为 -10V的UPS谱图,如图1所示.



图1 Au标样的UPS全谱图及费米边谱图

(a),(b)不施加偏压时UPS全谱图和费米边谱图;(c),(d)施加偏压一10V时UPS全谱图和费米边谱图 Fig. 1 UPS survey and Fermi level UPS spectra of Au standard sample

(a), (b) UPS survey and Fermi level UPS spectrum without bias voltage; (c), (d) UPS survey and Fermi level UPS spectrum with -10 V bias voltage

通过计算有无施加偏压的 UPS 谱线的费米能 级 $E_{F(Au)}$ 的位置(费米台阶中点)的差值,得到实际所 施加的偏压.从图1及结合仪器 Avantage 软件可 知, $E_{F(Au,without bias})$ 等于21.27 eV(由于仪器零点能量

未进行校准, $E_{F(Au, without bias)}$ 值与光子能量 21.22 eV 相差+0.05 eV), $E_{F(Au, without bias)}$ 等于 31.14 eV, 因此实 验中实际所施加的偏压值为-9.87 V(文中后续的 UPS数据均已减去所施加的实际偏压值). 为计算 Au标样的功函数,将图 1(c) UPS 谱图 数值减去施加的实际偏压-9.87 V,并把二次电子 截止边放大,图 2为 Au标样的 UPS 二次电子截止 边谱图. 从图 2可见,根据二次电子截止边的切线 与基线的交点数值, E_{se} =5.35 eV. 如图 1(b)中 E_{F} 动能值为 21.27 eV,而hv=21.22 eV,因此可计算 得 Au的功函数 Φ_{Au} =5.30 eV.

综上所述,在计算所测材料功函数时,只需要得 到二次电子截止边 *E*_{se}(已减去实际施加偏压),再 减去费米能级偏差(实测费米能级动能与光子能量 的差值)0.05 eV即可.

3.2 不同厚度 MoO₃薄膜的 XPS 表征

蒸镀前利用氩离子刻蚀对 Si 基底进行表面清 洁,可基本除去表面吸附碳和吸附氧.由于样品制 备和表征整个过程为准原位,实验环境为超高真空, 吸附碳较少,因此 XPS数据均使用单质 Si 的 Si2p结



图2 Au标样的UPS二次电子截止边谱图



合能峰位 99.4 eV 进行能量校正(所有数据结合能均加上 0.2 eV). 图 3 为不同厚度 MoO₃ 薄膜的 XPS 谱图及拟合谱图,表1为 Si/*x*MoO₃薄膜 Si,O 和 Mo元素的原子比.



图3 不同厚度 MoO₃薄膜的 XPS 谱图及拟合谱图

(a)C1s高分辨XPS谱图;(b)Si2p高分辨XPS谱图;(c)Si/20MoO₃的Si2p高分辨XPS拟合谱图
Fig. 3 XPS spectra and fitting spectra of MoO₃ films with different thickness
(a) C1s spectra;(b) Si2p spectra;(c) Si2p fitting spectrum of Si/20MoO₃

1%

从图 3(a)可见,对 Si基底进行表面清洁后,样 品表面吸附碳较少.结合图 3(b)和表1观察 Si和O 的含量和化学状态变化可知,样品表面清洁后的 Si 基底只有单质 Si(Si2p结合能峰位 99.4 eV).结合 图 3(c)和表1观察 Si和 Mo 的含量和化学状态变化 可知:伴随着 MoO₃厚度逐渐增加,Si/20MoO₃样品 中出现新峰(Si2p结合能峰位 102.1 eV),有少量的 SiO₂生成,这是由于界面相互作用,Si与 MoO₃发生 化学反应,部分 Si被氧化生成少量的 SiO₂^[17];MoO₃ 膜理论厚度从 0.5 Å增加到 20 Å时,Mo⁴⁺和 Mo⁵⁺ 原子比先增加后减小,说明界面处 Mo⁶⁺被还原的程 度随薄膜厚度发生变化,而 Mo⁶⁺原子比值随厚度的 增加而增大;当理论膜厚度达到 100 Å时,只有少量 单质 Si存在而未检测到 SiO₂,说明界面反应发生在 100 Å以内,而此时 Mo均为 Mo⁶⁺;理论厚度为 150 Å时, XPS 检测不到 Si信号, O和 Mo原子比也开始 趋于稳定, 这说明 Si表面覆盖的 MoO₃层厚度已达 到 XPS 的检测深度极限.

图 4 为不同厚度的 MoO₃薄膜的 Mo3d 拟合谱 图,表 2 为不同价态的 Mo3d_{5/2}峰位和拟合参数.从 图 4 Mo3d 高分辨 XPS 谱图可见,当薄膜厚度低于 20 Å时, Mo存在 Mo⁰, Mo⁴⁺, Mo⁵⁺和 Mo⁶⁺四种价 态.由表 2 可知, Mo3d_{5/2}峰位置分别为 227.7± 0.1, 230.1±0.1, 231.6±0.1 和 232.6±0.1 eV. 该结果与文献[18-19]报道相一致,说明低价态 Mo 的生成可能是 MoO₃与 Si发生反应, MoO₃被还原成 低价态的 Mo^[20-21].

表 1 Si/xMoO₃薄膜 Si,O和 Mo元素的原子比 Table 1 Atomic ratio of Si, O and Mo elements in Si/x MoO₃ film

样品	Si	О	Mo				
			Mo ^{total}	Mo^0	Mo ⁴⁺	Mo^{5+}	Mo ⁶⁺
Si	98.70	0, 91					
Si/0. 5MoO ₃	91.99	5.81	0.95	0.40	0.33	0.14	0.08
Si/1MoO ₃	85.11	10.23	1.93	0.57	0.69	0.48	0.19
Si/2MoO ₃	77.17	15.49	3.63	0.50	1.31	1.30	0.52
Si/5MoO ₃	61.52	26.24	7.54	0.48	1.47	3.97	1.62
Si/10MoO ₃	44.94	38.20	13.41	0.36	1.42	5.22	6.41
Si/20MoO ₃	25.96	51.50	20.36	0.25	0.70	2.69	16.72
Si/50MoO ₃	5.48	65.82	27.66	_	_	4.48	23.18
Si/100MoO ₃	0.61	69.21	30.18	_	_	_	30.18
Si/150MoO ₃	_	69.67	30.33	_	_	_	30.33
Si/200MoO ₃	_	69.57	30.43	_	_	_	30.43
$Si/500MoO_3$	_	69.33	30.67	_	_	_	30.67
Si/1000MoO ₃	_	69.73	30.27	_	_	_	30.27



图4 不同厚度的 MoO₃薄膜的 Mo3d 拟合谱图

(a)0.5Å;(b)1Å;(c)2Å;(e)5Å;(f)10Å;(g)20Å;(h)50Å;(i)100Å;(j)150Å;(k)200Å;(1)500Å;(m)1000Å

Fig. 4 Mo3d fitting spectra of MoO_3 films with different thicknesses

		表2 不同	价态的 Mo3d _{5/2} 峰位	和拟合参数	
Table	2 Overview of the	Mo3d _{5/2} and Mo3	3d _{5/2} main peak fitti	ng parameters for different oxida	tion states.
样品	${ m Mo3d}_{\rm 5/2}/{ m eV}$	$(L/G)/\frac{9}{0}$	FWHM/eV	$\Delta \mathrm{BE}(\mathrm{Mo3d}_{5/2}\mathrm{-Mo3d}_{3/2})/\mathrm{eV}$	$I_{ m Mo3d3/2}/I_{ m Mo3d5/2}$
Mo ⁶⁺	232.6 ± 0.1	13	1.0 ± 0.2	3.13 ± 0.05	2/3
Mo^{5+}	231.6 ± 0.1	30	1.4 ± 0.2	3.13 ± 0.05	2/3
Mo^{4+}	230.1 ± 0.1	30	1.8 ± 0.2	3.13 ± 0.05	2/3
$Mo^{0a)}$	227.7 ± 0.1	30	0.7 ± 0.2	3.13±0.05	2/3

注:a) 金属单质 Mo 峰型不对称(Tail Mix 60.00%, Tail Height 0.00%, Tail Exponent 0.023)

Å的 MoO₃薄膜的厚度约为 125 nm,表明用晶振检 测的理论厚度和实际厚度值偏差不大.



图 5 理论厚度为 1000 Å的 MoO_3 薄膜的(a)AFM 图和(b)高度图 Fig. 5 (a) AFM image and (b) height profile of MoO_3 film with theoretical thickness 1000 Å

3.3 不同厚度MoO₃薄膜的UPS表征

对不同厚度的 MoO₃薄膜的 UPS 谱图均进行了 强度归一化处理,结果如图 6(a) 所示.通过 Avantage 软件或者利用作图软件作图(二次电子截止边的切线 与基线的交点对应的横坐标数值)给出的二次电子截 止边位置,再由公式计算得到不同厚度 MoO₃薄膜的 功函数,其结果列于表 3.以 Si/5MoO₃为例计算其 功函数(图 6(b)),得到 E_{SE} =5.71 eV,减去费米能级偏差0.05 eV后,功函数为5.66 eV.随着薄膜厚度逐渐增加(图 6(c)~图 6(f)),其功函数也随之增加,当厚度达到 100 Å时,其功函数趋于稳定,这与图 4中 100 Å后只存在 Mo^{6+} 相对应,说明不同厚度的 Si/MoO₃薄膜其界面能级在一定范围内可由厚度调控^[22].



图6 (a)不同厚度的MoO₃薄膜的UPS谱图,(b)Si/5MoO₃的UPS二次电子截止边谱图,(c)和(f)UPS价带谱图
 Fig. 6 (a) UPS spectra of MoO₃ film with different thickness, (b)secondary electron cutoff UPS spectrum of Si/5MoO₃ and (c-f) UPS valence band spectra

半导体材料的价带顶(VBM)位置(相对于费米 能级)可通过UPS谱图的高动能端(低结合能端)得 知,即沿谱图起始边陡直上升部分线性外推与基线 的交点对应的横坐标数值^[23].以Si/5MoO₃为例 (如图6(d)所示),作图得到VBM(相对于费米能 级)为3.36 eV,其余厚度的薄膜按照此方法得到的

-14 -	二次电子截止边/eV	功函数/eV	价带顶位置/eV	
件而			费米能级	真空能级
Si	4.67	4.62	0.25	4.87
Si/0. 5MoO ₃	4.67	4.62	0.36	7.62
Si/1MoO ₃	4.77	4.72	0.41	7.96
Si/2MoO ₃	5.02	4.97	3.35	8.32
$Si/5MoO_3$	5.71	5.66	3.36	9.02
$Si/10MoO_3$	6.21	6.16	3.12	9.28
$Si/20MoO_3$	6.49	6.44	2.89	9.33
$Si/50MoO_3$	6.72	6.67	2.73	9.40
$Si/100MoO_3$	6.86	6.81	2.68	9.49
Si/150MoO ₃	6.86	6.81	2.69	9.50
Si/200MoO ₃	6.88	6.83	2.69	9.52
Si/500MoO ₃	6.87	6.82	2.69	9.51
$Si/1000MoO_3$	6.87	6.82	2.68	9.50

表 3 Si/*x*MoO₃薄膜的UPS测量的相关数值 Table 3 The related values of Si/*x*MoO₃ film measured by UPS

Si/xMoO₃的VBM(相对于费米能级和真空能级)列 于表 3. 从图 6(d)和图 6(e)可看出,厚度较薄时 Mo⁶⁺被还原生成低价态 Mo,费米能级以上出现与 之相应的缺陷态^[24],这与 XPS结论相对应. 从图 7 可观察到价带弯曲,当 MoO₃薄膜变厚时,VBM 接 近本征值(约2.7 eV,相对于费米能级). 对于界面 附近的 MoO₃,观察到 VBM 向下弯曲,这表明随着 费米能级越接近导带底 CBM,该区域的电子含量 越高.



- **图7** Si/xMoO₃薄膜的界面能级结构示意图(费米能级为参考点,并设置为0 eV,VBM(相对于费米能级)等于 $E_{\rm F}$ 与 $E_{\rm VBM}$ 的差值)
- Fig. 7 Energy level structure schematics of $Si/xMoO_3$ film(note that the Fermi level is used as the reference energy and is set at 0 eV, VBM (relative to the Fermi level) is the difference between E_F and E_{VBM})

4 结 语

利用多功能光电子能谱仪在硅片上蒸镀 MoO₃ 及进行原位 XPS 和 UPS 表征,用晶振确定蒸镀速率 后,通过逐渐增加蒸镀时间控制不同理论厚度的 Si/ MoO₃薄膜.当理论厚度不超过 20 Å时,Mo存在 Mo⁰,Mo⁴⁺,Mo⁵⁺和 Mo⁶⁺四种价态;当理论厚度达到 150 Å时,XPS 未检测到 Si 信号证实 MoO₃ 膜将 Si 完全覆盖.厚度较薄时,由 UPS 表征的价带谱图也 证实了与 XPS 结果相对应的缺陷态,且界面附近 MoO₃的 VBM 向下弯曲;当理论厚度达到 100 Å时, 薄膜的功函数达到 6.81 eV 后趋于稳定,因此可在 100 Å厚度范围内通过控制蒸镀薄膜厚度来调控 Si/MoO₃界面能级.综上所述,可通过控制薄膜厚 度调控及优化界面能级,并利用 XPS 和 UPS 进行界 面分析,此方法可拓展应用到众多复杂的界面研究 领域中,从而揭示材料性能提高的内在机制.

参考文献:

- KROEMER H, CHIEN W Y, HARRIS J S, et al. Measurement of isotype heterojunction barriers by C-V profiling[J]. Appl Phys Lett, 1980, 36(4): 295-297.
- [2] STERN F. Doping considerations for heterojunctions[J]. Appl Phys Lett, 1983, 43(10): 974-976.
- [3] DINGLE R, WIEGMANN W, HENRY C H. Quantum states of confined carriers in very thin Al_xGa_{1-x}As-GaAs-Al_xGa_{1-x}As heterostructures [J]. Phys Rev Lett, 1974, 33(14): 827-830.
- [4] SCHWÖBEL A, JAEGERMANN W, HAUSBRAND R. Interfacial energy level alignment and energy level diagrams for all-solid Li-ion cells: Impact of Li-ion transfer and double layer formation[J]. Solid State Ionics: 2016, 288: 224-228.
- [5] 卢学坤,王迅.半导体异质结界面能带排列的实验研究[J].物理学进展,1991,11(4):456-482.
- [6] PERFETTI P, DENLEY D, MILLS K A, et al. Angle-resolved photoemission measurements of band discontinuities in the GaAs-Ge heterojunction [J]. Appl Phys Lett, 1978, 33(7): 667-670.
- [7] CHEN Q, GRANGER M, LISTER T, et al. Morphological and microstructural sability of boron-

doped diamond thin film electrodes in an acidic chloride medium at high anodic current densities [J]. J Electrochem Soc, 1997, 144(11): 3806-3812.

- [8] YANG X, DING H, ZHANG D, et al. Hydrothermal synthesis of MoO₃ nanobelt-graphene composites [J]. CrystResTechnol, 2011, 46(11):1195-1201.
- [9] MAI L, YANG F, ZHAO Y, et al. Molybdenum oxide nanowires: Synthesis & properties [J]. Mater Today, 2011, 14(7-8): 346-353
- [10] ZHENG Z, CHEN J, WANG Y, et al. Highly confined and tunable hyperbolic phonon polaritons in van der waals semiconducting transition metal oxides [J]. Adv Mater, 2018, 30:1705318.
- [11] MEYER J, KIDAMBI P R, BAYER B C, et al. Metal oxide induced charge transfer doping and band alignment of graphene electrodes for efficient organic light emitting diodes[J].Sci Rep,2014(4):5380.
- [12] ZHANG Q, ZHANG X, WEI B. Highly efficient ultraviolet organic light-emitting diodes and interface study using impedance spectroscopy[J]. Optik, 2015, 126(18):1595-1597.
- [13] 陈建,谢方艳,李展平,等.表面分析技术[M].广州: 中山大学出版社,2020.
- [14] EINSTEIN A. Concerning an heuristic point of view toward the emission and transformation of light [J]. Ann Phys, 1905, 17:132.
- [15] 周逸凡,杨慕紫,佘峰权,等.X射线光电子能谱在固态锂离子电池界面研究中的应用[J].物理学报,2021,70(17):178801.
- [16] 陈瑜, 龚力, 杜相, 等. XPS与UPS测量几种材料功 函数的比较[J]. 分析测试学报, 2018, 37(7): 796-803.
- [17] UEMATSU M, KAGESHIMA H, TAKAHASHI
 Y. Modeling of Si self-diffusion in SiO₂: Effect of the Si/SiO₂ interface including time-dependent diffusivity
 [J]. Appl Phys Lett, 2004, 84(6):876.
- [18] BALTRUSAITIS J, MENDOZA-SANCHEZ B, FERNANDEZ V, et al. Generalized molybdenum oxide surface chemical state XPS determination via informed amorphous sample model[J]. Appl Surf Sci, 2015, 326:151-161.
- [19] CHOI J G, THOMPSON L T. XPS study of asprepared and reduced molybdenum oxides [J].

ApplSurfSci, 1996, 93:143-149.

- [20] KUNG H, LI P, LEE J, et al. Reaction and energy levels at oxide-oxide heterojunction interfaces [J]. Adv Mater Interfaces, 2019(6):1901456.
- [21] CHEN Y, LU C, XU L, et al. Single-crytalline orthorhombic molybdenum oxide nanobelts: Synthesis and photocatalytic properties [J]. Cryst Eng Comm, 2010, 12(11): 3740-3747.
- [22] SHI J, HUAN Y, HONG M, et al. Chemical vapor deposition grown largescale atomically thin platinum

diselenide with semimetal semiconductor transition [J]. ACS Nano, 2019, 13:8442-8451.

- [23] KWON K C, CHOI S, HONG K, et al. Wafer-scale transferable molybdenum disulfide thin-film catalysts for photoelectrochemical hydrogen production [J]. Energy Environ Sci, 2016(9):2240-2248.
- [24] GREINER M, CHAI L, HELANDER M, et al. Metal/metal-oxide interfaces: How metal contacts affect the work function and band structure of MoO₃
 [J]. Adv Funct Mater, 2013, 23(2):215-226.

Study of semiconductor interface energy level structure by photoelectron spectroscopy

YANG Muzi¹, ZHOU Yifan¹, SHE Fengquan^{1,2}, GAO Aosong^{1,2}, GONG Li¹, ZHANG Xiaoqi¹, CHEN Jian¹, XIE Fangyan^{1*}
(1. Instrumental Analysis & Research Center, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China; 2. School of Chemistry, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Interface energy level tailoring is one of the key issues in the study of optimizing material performance, and the interface issues are also a hot spot in current research. In this paper, MoO_3 films of various thickness were vapor-deposited on silicon wafers, the surface composition and interface energy level of Si/MoO₃ film were analyzed by XPS and UPS measurements. It was also introduced how to obtain work function and valence band maximum through UPS data, and to acquire information on interface chemistry and interface interaction from XPS spectra. The AFM measurement confirmed that the actual thickness of the vapor-deposited film is similar to the theoretical thickness measured using the crystal oscillator. The XPS results revealed that the film was not completely MoO_3 when the thickness of the film is less than 50 Å, and Si signal can still be detected when the film thickness is less than 150 Å. The UPS results revealed that work function of the film tends to be stable with value of 6.81 eV as film thickness up to 100 Å. These results indicated that the interface energy level of Si/MoO₃ can be adjusted by controlling the thickness of evaporated MoO_3 , further to improve the materials performance of materials. In summary, photoelectron spectroscopy is an effective and convenient characterization method for investigating interface issues.

Key words: MoO₃; XPS; UPS; work function; interface energy level