

SiO₂/SiO 界面能级位移光电子能谱的研究*

陈立春 刘先明^① 邓振波 徐叙琰

(天津理工学院材料物理研究所, 天津 300191; ^① 中国科学技术大学表面分析开放实验室, 合肥 230026)

关键词 光电子能谱 界面 能带位移

我们在薄膜电致发光(TFEL)器件中使用予热层、加速层及发光层分层优化的方案, 予热层除提供电子外, SiO₂/SiO 界面的能级位移将决定薄膜场致发光器件中予热能否奏效. 尽管半导体界面能级位移的研究已相当成熟, 对于较好的研究体系, 界面能级位移的研究结果误差不过 0.2~0.3 eV^[1], 但像 SiO₂/SiO 界面能级位移的研究很少, 因为 SiO₂, SiO 是非晶, 它们的组分又比较复杂, SiO₂ 和 SiO 之间界面的偶极矩难以确定, 因而利用计算方法确定这种能带位移是不可能的. 这一数据只能通过直接的实验获得. 利用电子束蒸发的方法制备了样品, 然后将样品送入光电子能量分析器中的分析室中, 利用该分析室中的 Ar⁺ 枪对样品进行剥离, 每隔一定时间测量样品表面的芯态光电子能谱(XPS)和价带光电子能谱(UPS), 直至样品已被剥离过了 SiO₂/SiO 界面. 由于 SiO₂ 和 SiO 的界面能级位移较大, 这在一定程度上弥补了由选则溅射引起的影响^[2].

1 样品的制备和测量

UPS 和 XPS 的激发源分别是 He I ($h\nu=21.2$ eV), Al K α ($h\nu=1486.6$ eV). 接收系统是 ESCABLAB MK II 型光电子能量分析器, 该分析器的测量室中配有 Ar⁺ 枪, Ar⁺ 的能量为 3 keV, Ar⁺ 束流为 40 nA, Ar⁺ 束的光斑面积大于整个样品. 利用 Ar⁺ 对样品进行剥离处理, 测量不同深度的 XPS 和 UPS 谱.

样品是利用热电子束加热方法制备的, 薄膜沉积在 Si 单晶的(111)面上, SiO 的厚度为 5.0 nm, SiO₂ 的厚度为 2.0 nm, 沉积室的真空度为 $P=2\times 10^{-4}$ Pa, 衬底真空度为 275℃ 在样品底面的 Si 片上再沉积一层 Al, 以增加样品与分析器中样品架间的电导. 样品和样品架间的接触为欧姆接触, 所以仪器的费米能级可以用来标定所有光电子能谱的零点结合能. SiO₂ 和 SiO 是非常薄的, 样品表面和样品基片间的电导很大, 这样可减少 Ar⁺ 离子剥离时在样品表面产生的电荷积累, 减少选测溅射的影响^[2].

2 结果与分析

2.1 样品界面位置的确定

若样品是原位制备的, 样品中薄层间的界面位置是很容易确定的. 但如果样品是非原位

1993-11-06 收稿, 1994-09-26 收修改稿

* 中国科学技术大学表面分析开放实验室和国家自然科学基金, 天津市 21 世纪青年科学基金资助项目

沉积的,其界面的确定就复杂得多.在后一种情况下通常采用剥离法,即用 Ar^+ 剥离样品表面,每隔一定时间测一次 XPS 或俄歇光电子谱(AES).界面位置是根据不同膜层的元素组分比确定,而元素的组分则由 XPS 或 AES 中相应的元素的光电子谱积分而得.

我们样品的结构是 $\text{SiO}_2/\text{SiO}/\text{Si}$, 用于剥离样品表面的 Ar^+ 束斑面积大于 1 cm^2 , 覆盖整个样品.每当用 Ar^+ 剥离样品 30 min 测量一次价带电子谱(UPS)和壳层电子谱(XPS),直至样品的第二层薄膜出现.不同剥离时间的壳层电子能谱如图 1 所示.利用 Si, O 的 XPS 谱进行积分得出 $\text{SiO}_2/\text{SiO}/\text{Si}$ 样品的组分随其膜厚的变化,其结果如图 2 所示,图 2 中的结果是归一化的.从图 2 可以看出 O/Si 的比值从第一次剥离时的 3 变化到第九次剥离的 1,从图中可以看出这个比值的变化是渐近的,这极有可能是由于氧扩散引起的.我们注意到在第七次剥离时氧的含量明显地增大.我们认定该剥离层的位置是 SiO_2/SiO 界面位置.其原因是这样的,我们沉积 SiO 或 SiO_2 时,真空度一般是在 $2 \times 10^{-4}\text{ Pa}$, 氧在这样的真空度下也可沉积^[7].在沉积 SiO_2 和 SiO 之间有一个时间间隔大约 10 min 左右,在这个时间间隔里足可以单层氧原子^[8].这层氧原子也会扩散,但在界面处的氧含量将高于界面附近的薄膜.从图 2 还可看出由于氧的扩散使界面区域增大.

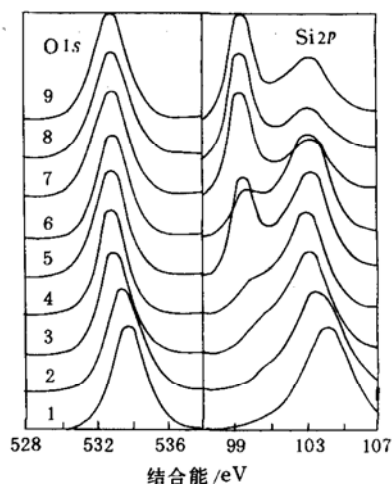


图1 样品中 O 1s 和 Si 2p 的壳层电子能谱(XPS)
随 Ar^+ 溅射次数的关系
XPS 激发源为 Al K α ($h\nu = 1486.6\text{ eV}$)

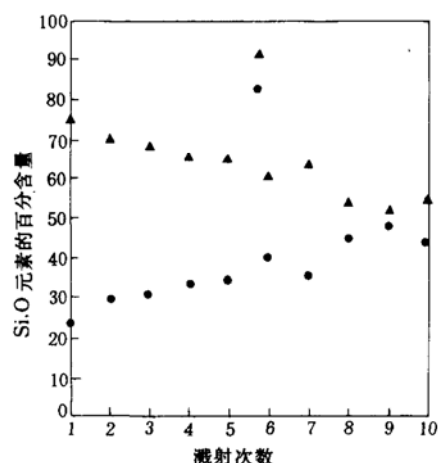


图2 $\text{SiO}_2/\text{SiO}/\text{Si}$ 样品中 Si, O 元素的百分含量与溅射次数的关系
每次溅射条件为 Ar^+ 能量 3 keV, 束流 40 nA, 时间 15 min. Si, O 元素的百分比是根据所测的壳层电子能谱而得, ▲ 为 O, ● 为 Si

2.2 薄膜结构

从图 1 中可以看出 O 1s 的 XPS 谱, 该峰值随着剥离层深度的不同, 逐渐向低结合能方向移动, 但这种移动在第七次和第九次剥离之间是很小的. O 1s 可以用来监视由于 SiO_2 覆盖引起的能带位移, 因为 O 在 SiO_x ($0 \leq x \leq 2$) 占据类似的化学环境, 在 O 1s 中的展开项中第一项没有化学位移^[9]. 这样从图 1 可以得到由于 SiO_2 覆盖引起的能带位移为 0.9 eV. Si 2p 壳层电子能谱是比较复杂的, 如图 1 所示. 它的能谱重心随着剥离时间的增加而向低结合能方向移动, 同时在低结合能方向又出现一些新的峰. 文献报道了在 SiO_2 ($0 \leq x \leq 2$) 中, Si 2p 的 XPS

谱是 5 个峰的叠加而成. 这 5 个峰对应于 5 种可能的四面体结构 $\text{Si}-(\text{Si}_x\text{O}_{4-x})$ 的 $\text{Si } 2p$ 的 XPS 谱峰^[4]. $\text{Si } 2p$ 的 XPS 谱峰从低结合能 99.5 eV 到结合能 104.0 eV, 对应于其四面体从 Si-Si_4 到 Si-O_4 四面体; 且其能量间隔是相同的^[4], 根据这一结果可知, 在最初剥离的前三层中, 薄膜主要是由 Si-O_4 组成, 但也有少量其他成分, 在第 4 次剥离以后的膜层中, $\text{Si } 2p$ 的 XPS 谱峰向低结合能方向移动, 并由 5 种成分叠加而成, 且在 3 次的剥离层中相应于 Si-Si_4 四面体的 $\text{Si } 2p$ 占较大的比重. 根据这一测量结果可知 $\text{SiO}_2/\text{SiO}/\text{Si}$ 样品的薄膜的组分较为复杂, 在样品表面其组分主要是 Si-O_4 四面体组成, 呈现 SiO_2 结构. 在以后剥离的薄膜中, 薄膜是由 5 种四面体组成的混合结构, 随着剥离时间的增大, 对应于 Si-Si_4 四面体的 $\text{Si } 2p$ 峰增大, 即在这些膜层中其基本结构为 $\text{Si}-(\text{Si}_n\text{O}_{4-n})$ ($n=1, 2, 3$) 的混合结构.

2.3 SiO_2/SiO 界面的价带电子能谱

图 3 给出了样品每一次剥离后的价电子能谱. 可以看出随着剥层深度的增加, 价电子谱的顶端趋近费米能级. 首先我们看一下价带谱峰的归属, SiO_2 的价带电子谱有 3 个峰和一个“前沿”, 这 3 个分别标定为 O-I, O-II 和 O-III, 前沿标为 LE (leading edge). O-I 位于 $E_F-7.5$ eV, 相应于 $\text{O } 2p$ 非成键电子状态, O-II 和 O-III 对应于 O 和 Si $3p$, $\text{Si } 3s$ 成键的 $\text{O } 2p$ 电子, 具有较强的极性. LE 位于 $E_F-2.4$ eV, 是 Si $3p$ 的孤立电子成键状态. 从图 3 我们注意到, 随着剥层的加深 LE 强度增大, 且能量位置向低结合能方向移动. O-I 峰位置随着剥层的加深, 也向低结合能方向移动, 且峰强也随之降低. 从文献[3, 4]中我们了解到 SiO_x 的导电是通过 $\text{Si}-(\text{Si}_n\text{O}_{4-n})$ 四面体进行. 当 $x \leq 1.5$ 时, 导电主要通过 Si-Si_4 四面体进行. 当 $x \geq 1.5$ 时, 导电主要通过 Si-O_4 四面体进行. 从我们的实验也可以看出, 在 SiO_2 薄膜的最外表面 LE 的强度很弱, 而 O-I 很强, 说明 SiO_2 的价带是由 O-I 的电子能带组成. 在 SiO 薄膜中 LE 变强, O-I 变弱, 说明该薄膜中的价带定是由 Si $3p$ 电子能带组成, 这一结果与文献[5]中的结论一

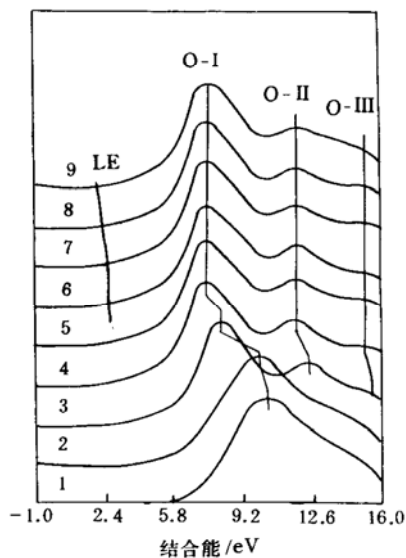


图 3 样品的价电子能谱(UPS)随 Ar^+ 溅射次数的变化
UPS 激发源为 He II ($h\nu=21.1$ eV)

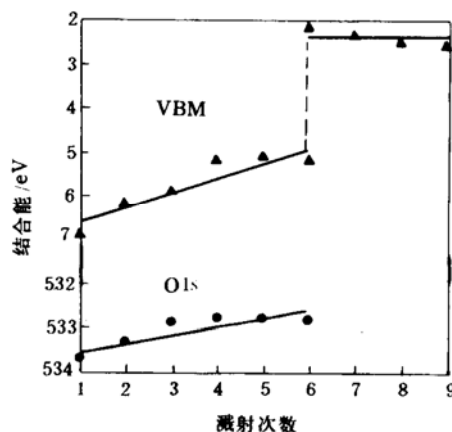


图 4 样品的价带顶(VBM)及 O 1s 壳层电子能级位置随溅射次数的关系

致. 因而在界面以外的 SiO_2 薄膜中取 O-I 的切线与基线的交点作为 SiO_2 薄膜的价带顶 (VBM), 在 SiO 薄膜中取 LE 与基线的交点为 SiO 薄膜的价带顶. $\text{SiO}_2/\text{SiO}/\text{Si}$ 样品的价带顶及 $\text{O}1s$ 谱随剥离深度的变化如图 4 所示. 从图 4 可以看出, SiO_2/SiO 界面能级位移为 2.0eV , 由于覆盖引起的能带弯曲为 0.9eV , 另外我们还注意到 SiO_2 部分 VBM 的弯曲比由 $\text{O}1s$ 监测的能带弯曲大, 其原因是 O/Si 比值在 SiO_2 膜层内逐渐变化引起其价带顶位置移动. 由于组分变化引起的能带弯曲为 0.9eV .

3 结论

在 SiO_2/SiO 界面附近, 由于扩散的原因使 O/Si 比值在界面附近的没有变化, 同时 SiO_2 和 SiO 薄膜内存在 5 种 Si 氧化物的四面体结构, SiO_2/SiO 界面处的能级位移为 2.0eV , 由于组分变化引起的 SiO_2 膜内的能级位移为 0.9eV , 覆盖引起的能级位移也为 0.9eV .

参 考 文 献

- 1 Margaritondo G, Perfetti P. Heterojunction Band Discontinuities. Amsterdam: North Holland, 1987, 72~90
- 2 Mizutani T. Preferential sputtering of oxygen from SiO_2 by low energy ion beam and neutral beam bombardment. Jap J Appl Phys, 1991, 30(4A):L628~631
- 3 Hasegawa S, He L, Inokuma T *et al.* Analysis of photoemission in amorphous SiO_x and SiN_x alloys in terms of a charge transfer model. Phys Rev B, 1992, 46(19):12478~12484
- 4 Fischer B, Pollak R A, Distefano T H *et al.* Electronic structure of SiO_2 , $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}\text{O}_2$, and GeO_2 from photoemission spectroscopy. Phys Rev B, 1977, 15(6):3193~3199
- 5 Distefano T H, Eastman D E. Photoemission measurement of the valence levels of amorphous SiO_2 . Phys Rev Lett, 1977, 27(23):1560~1562
- 6 Maosheng M, Mingrong J. Studies of oxygen adsorption and initial oxidation on single crystal Mn_5S_3 (111) surface. Vacuum Science and Technology (China), 1992, 12(2~3):255~257
- 7 Young P L, Bevelo A J, Devid W L. Studies of the initial oxidation of Fe-Si alloys. Surface Science, 1987, 188: 267~287