

## 刻蚀方式对金标准物质逸出功测量的影响

徐 鹏<sup>1</sup>, 赵志娟<sup>2</sup>, 刘忍肖<sup>1</sup>, 郭延军<sup>1</sup>, 章小余<sup>2</sup>

(1. 国家纳米科学中心, 北京 100190; 2. 中国科学院化学研究所, 北京 100190)

**摘要:** 为了避免设备未合适校准带来的测量误差, 在紫外光电子能谱(UPS)测试前进行标准物质逸出功(WF)的校准, 对获得准确可靠的 WF 参考值至关重要. 高纯金片(Au)性能稳定且具有清晰的费米边, 是用于 WF 以及费米能级校准较为便利的标准参考物质. 但是由于表面吸附及污染的存在, 需要对 Au 标准物质进行离子刻蚀处理. 采用不同的刻蚀方式对 WF 测量的影响进行研究, 结果表明, 栅格扫描刻蚀和定点刻蚀的方式不仅影响 UPS 测试谱图的质量, 且随着刻蚀结束后停留时间的增加, 分析室内的残余杂质分子会逐步吸附在 Au 表面, 引起其 WF 的降低. 同时由于定点刻蚀后表面不均匀性较大, 有效刻蚀区域 WF 的平均值与标准值的相对误差达到 10.48%. 为保证 UPS 测量结果的准确性, 建议在刻蚀完成后尽快进行 WF 测量. 虽然栅格扫描刻蚀所使用时间较长, 但是对样品的清洁效果以及测试的质量总体要优于定点刻蚀.

**关键词:** 紫外光电子能谱; 逸出功; 仪器校准; 离子刻蚀; 表面吸附

中图分类号: O657. 62

文献标志码: B

文章编号: 1006-3757(2024)06-0379-06

DOI: 10.16495/j.1006-3757.2024.06.005

CSTR: 32263.14.j.1006-3757.2024.06.005

## Effect of Etching Methods on Measurement of Work Function for Gold Reference Materials

XU Peng<sup>1</sup>, ZHAO Zhijuan<sup>2</sup>, LIU Renxiao<sup>1</sup>, GUO Yanjun<sup>1</sup>, ZHANG Xiaoyu<sup>2</sup>

(1. National Center for Nanoscience and Technology, Beijing 100190, China; 2. Institute of Chemistry Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

**Abstract:** To avoid measurement errors caused by improper calibration of the equipment, it is necessary to calibrate the work function (WF) of the reference material before performing an ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS) test to ensure that the WF reference values are accurate and reliable. High purity gold samples with stable chemical properties and clear Fermi edge, serve as standard reference material for calibrating WF and the Fermi level. However, Au reference materials are subject to surface adsorption and contamination and must be ion etching treatment. The effect of different etching methods on the WF measurement of Au reference materials in UPS measurement was studied. The results showed that the different sputtering methods, raster scan etching and fixed-point etching, not only affected the quality of UPS spectra but also led to a decrease in WF as residual impurities in the analysis chamber environment gradually adsorbed onto the Au surface with increasing dwell time after etching. Additionally, due to the greater surface inhomogeneity after fixed-point etching, the relative error between the mean value and the standard value of the WF in the effective etching reached 10.48%. To ensure the accuracy of UPS measurements, it is recommended that WF be measured as soon as possible after etching. Raster scan etching took more time than fixed-point etching, but sample cleaning effect and

收稿日期: 2024-08-20; 修订日期: 2024-10-17.

基金项目: 国家重点研发计划项目(2023YFF0717100) [National Key Research and Development Program of China (2023YFF0717100)]

作者简介: 徐鹏(1985-), 女, 高级工程师, 主要从事表面分析技术研究, E-mail: xup@nanocr.cn

通信作者: 赵志娟(1981-), 女, 高级工程师, 主要从事表面分析技术研究, E-mail: zhaozj@iccas.ac.cn.

spectral quality were generally better.

**Key words:** ultraviolet photoelectron spectroscopy; work function; instrument calibration; ion etching; surface adsorption

逸出功(WF)是研究固体材料表面特性的一个重要物理量,其数值大小与材料表面环境密切相关,如表面吸附、化学组成/结构、缺陷类型、厚度和污染等<sup>[1-4]</sup>.在电子器件及半导体相关研究领域,对材料 WF/能带结构的调控能够影响界面处的电荷注入/收集效率以及带电离子的发射特性<sup>[5-6]</sup>.因此在材料与工程领域,WF 通常被作为新材料(如石墨烯等)研究的一个重要特性<sup>[7]</sup>.

测量 WF 的方法有很多种<sup>[8]</sup>,其中基于光电效应的紫外光电子能谱(UPS)是最重要的一种方法. UPS 是以紫外光为激发源的电子能谱,一般常用的低能光子源为氦 I(HeI, 21.2 eV). 由于其光源能量较低,只能使价层电子电离,获得费米能级附近有关价电子的相关信息,因此被广泛用于研究固体样品表面的能级结构,获取导体和半导体材料的 WF、能级位置及态密度等信息. UPS 测量材料 WF 的原理如图 1 所示,当表面清洁的金属材料与仪器具有良好电接触时,金属材料的费米能级( $E_F$ )应与仪器本身的  $E_F$  对齐,紫外光激发出射电子的最小动能  $E_{k,\min}^{sp}$  为二次电子截止边(cutoff)处的能量,最大动能  $E_{k,\max}^{sp}$  为从  $E_F$  处发射电子的动能,通过公式(1),得到样品 WF 的数值  $\Phi_s$ :

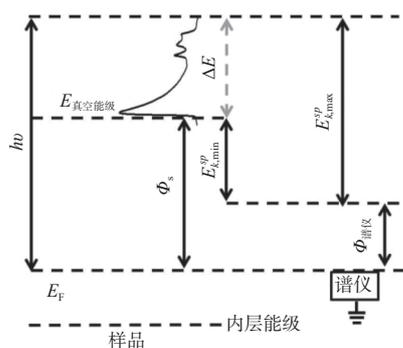


图 1 UPS 法测量 WF 的原理

Fig. 1 Principle of work function (WF) measurement by UPS

$$\Phi_s = hv - (E_{k,\max}^{sp} - E_{k,\min}^{sp}) \quad (1)$$

关于 UPS 测试流程及对典型材料的分析方法在文献中已有介绍<sup>[9]</sup>.但是受限于仪器状态、整体性能及材料的导电性和清洁程度,实际材料的 WF 测

量值可能会出现一些偏差,因此准确测量 WF 对于科研工作具有明确的指导意义.为了避免由于设备未进行 WF 校准带来的测量误差,通常采用清洁的高纯金片对仪器状态进行检测及校正.

高纯金片化学性质非常稳定,具有清晰的费米边<sup>[10-12]</sup>,是 UPS 仪器校准适用的标准参考物质,但是其表面吸附的污染物会影响 WF 的准确测量.为清除样品表面吸附的污染物,可进行  $Ar^+$  刻蚀处理<sup>[13-15]</sup>.本文通过对两块同样保存条件的高纯金片标准物质分别进行定点刻蚀和栅格扫描刻蚀处理,考察了不同刻蚀方式对 UPS 谱图以及 WF 测试结果的影响,采用线扫描方式对刻蚀区域附近样品表面清洁效果及表面均匀性进行检测,并对 UPS 测试方法给出了一些合理化建议.

## 1 试验部分

### 1.1 仪器与试剂

测试所使用仪器是 Thermofisher 公司的 ESCALAB250Xi 型 X 射线光电子能谱(XPS),配有 He 紫外光源,HeI 光子能量为 21.2 eV,分析室本底真空优于  $3 \times 10^{-7}$  Pa.

试验所用高纯金片由中国计量科学研究院提供,是用于光电子能谱校准用的标准物质.高纯金片用于 UPS 测试时,采用金属夹具固定于样品托上,在进样室预抽真空条件优于  $5 \times 10^{-6}$  Pa 后送入分析室测试.

### 1.2 试验方法

栅格扫描刻蚀条件:栅格扫描刻蚀面积  $4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ ,每个点位间距  $1\,000 \mu\text{m}$ ,氩离子枪能量  $3\,000 \text{ eV}$ ,离子束流密度为  $0.87 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ ,每个点位刻蚀  $150 \text{ s}$ ,刻蚀面积  $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ ,重复刻蚀,直至 XPS 检测 C1s 峰强度不大于主峰 5%.

定点刻蚀条件:受限于设备参数,刻蚀面积最大设定为  $3.28 \text{ mm} \times 3.28 \text{ mm}$ ,氩离子枪能量  $3\,000 \text{ eV}$ ,离子束流密度为  $1.29 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ ,刻蚀时间  $300 \text{ s}$ ,重复刻蚀,直至 XPS 检测 C1s 峰强度不大于主峰 5%.需要注意定点刻蚀并非扫描刻蚀模式.

在对样品进行刻蚀前需要核查仪器的离子枪对准情况,依据 GB/T 34326—2017<sup>[16]</sup>和仪器厂商提

供的操作指南, 进行 XPS 离子束对准的检查, 确保仪器溅射功能正常。

UPS 采集条件: UPS Len Mode 模式下, 光阑参数直接影响分析区域的尺寸和采集光电子的角度范围。本试验中选择视场光阑参数 32 000, 角光阑参数 32 000, 信号采集区域直径约 1.5 mm。动能范围 10 ~ 33 eV, 偏压为 -10 eV, 每 3 min 采集一次 UPS

数据, 循环采集 20 次。

UPS 线扫描设置: 在刻蚀中心区域累积采集 20 次 UPS 数据后, 以刻蚀中心点为 0 点, 在  $\pm 3\ 000\ \mu\text{m}$  范围内沿着 x 轴方向进行 UPS 线扫描, 步长  $300\ \mu\text{m}$ , 如图 2 所示共计 21 个数据点, 用于考察不同刻蚀方式下 Au 标准物质表面清洁程度和均匀性对材料 WF 测量的影响。

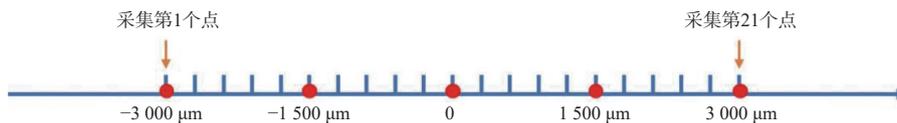


图 2 UPS 线扫描示意图

Fig. 2 Schematic of UPS line scan

## 2 结果与讨论

### 2.1 刻蚀目的及刻蚀方式选择

对于 UPS 测试来说, 一般不建议对样品进行刻蚀处理, 因为刻蚀会改变样品真实的表面状态, 甚至会破坏材料的化学结构, 从而直接影响材料 WF 的测量结果。但是对于多晶类型的金属标准物质 (如 Au), 由于制备存储等过程中不可避免会存在一些表面污染或氧化情况, 需要利用刻蚀对样品表面进行尽可能的清洁, 从而获得可靠准确的 WF 测量值作为 UPS 参考数据。理想的刻蚀效果如图 3 所示, 通过采集刻蚀前后 Au 标准物质中心点位的 C1s 和 O1s (有时候 C 容易刻蚀干净, 但是 O 还可能存在, 最好是观察 XPS 的价带谱有没有变化) 谱图并比较, 刻蚀后污染碳/氧的信号基本淹没在基线噪音中, 且 XPS 检测 C1s 峰强度不大于主峰 5%, 此时可以认为表面已经刻蚀干净。

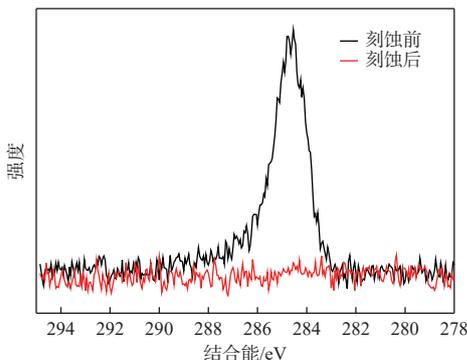


图 3 刻蚀前后 Au 标准物质表面 C1s 谱图

Fig. 3 C1s spectra of Au reference material before and after etching

一些光电子能谱仪器可以选择不同的刻蚀方式来清洁样品, 如定点刻蚀、栅格扫描刻蚀以及团簇离子刻蚀。其中, 团簇离子刻蚀由于仪器配置有限不在本工作的讨论范围之内。前两种刻蚀方式都是样品表面清洁的常用方法, 但是对于 UPS 测试来说, 不同的刻蚀方式会对样品表面的清洁效果以及刻蚀后表面均匀性、稳定性产生差异化的影响, 最终直接影响 WF 测量结果的准确性, 以下进行重点讨论。

### 2.2 不同方式刻蚀后 Au 标准物质表面 WF 测量值随放置时间的变化

栅格扫描刻蚀后 Au 标准物质的连续 20 次 UPS 采集数据如图 4 所示。可以直观看出, 栅格扫描刻蚀后 cutoff 边呈现理想的陡直峰型, 说明样品表面具有良好的均匀性。随着采集次数增加, 距离刻蚀结束时间越久, Au 的 cutoff 边逐渐向低动能端移动, 即  $E_{\text{cutoff}}$  的数值随时间增加而减小。结合每一次数据中  $E_{\text{F}}$  值, 得到 Au 标准物质表面 WF 随采集次数变化的情况, 如图 4 插图所示。20 次 UPS 采集时间约 1 h, 样品表面 WF 数值从 5.25 eV 降低至 5.10 eV, 减小了 0.15 eV。WF 的变化意味着样品表面状态发生了改变, 这与样品所处的环境密切相关, 表明栅格扫描刻蚀后随着停留时间增加, Au 表面对污染物的吸附逐渐累积, 导致 WF 减小。

图 5 显示的是定点刻蚀 Au 标准物质后连续 20 次的 UPS 数据。与栅格扫描刻蚀后的 UPS 谱相比, Au 标准物质的 cutoff 边在动能小于 5 eV 的位置出现了肩峰, 意味着在 UPS 测试区域内定点刻蚀方式更容易改变样品表面的均匀性。随着定点刻蚀

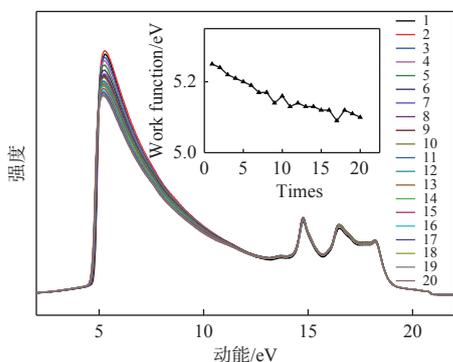


图 4 栅格扫描刻蚀后连续采集 20 次 Au 标准物质的 UPS 谱图及 WF(内插图)变化

Fig. 4 UPS spectra of Au reference material and WFs (insert plot) for 20 consecutive times after raster scan etching

后采集次数增加,即样品停留时间越长,其 cutoff 边同样表现出逐渐向低结合能端移动的变化规律,同时金片表面的 WF 从 5.01 eV 降低至 4.80 eV,减小了 0.21 eV. 值得注意的是,随着 UPS 持续测试次数累积, cutoff 边的肩峰相对强度持续增大,表明 Au 标准物质表面存在更快的对残余杂质分子的累积吸附,导致 WF 下降得更多.

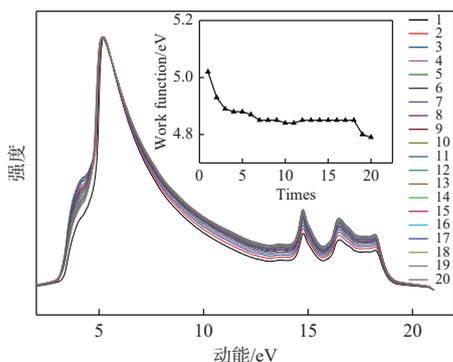


图 5 定点刻蚀后连续采集 20 次 Au 标准物质的 UPS 谱图及 WF(内插图)变化

Fig. 5 UPS spectra of Au reference material and WFs (insert plot) for 20 consecutive times after fixed-point etching

### 2.3 不同方式刻蚀后 Au 标准物质表面 WF 测量值在刻蚀区域内的分布

为了更直观地考察 Au 表面吸附污染的清洁效果对样品 WF 测量的影响,在累积测完 20 次 UPS 数据后,沿  $x$  轴方向进行 UPS 线扫描,采集位点及顺序见图 1. 对于两种刻蚀方式的处理,通过分析 Au 标准物质表面的 WF 在有效刻蚀区域内的分布

(如图 6 中方框所示)发现,从刻蚀中心到刻蚀边缘 WF 测量值都出现略微下降的趋势,对于栅格扫描刻蚀,在有效刻蚀区域内(距离中心点约 $\pm 2100 \mu\text{m}$ ) WF 测量值从 5.10 eV 变化为 5.00 eV,而对于定点刻蚀,其有效刻蚀区域内(距离中心点约 $\pm 1500 \mu\text{m}$ ) WF 测量值由 4.74 eV 下降为 4.60 eV. 可以看到,两种刻蚀方式下对应的有效刻蚀区域内,WF 变化的数值并没有明显差异,其在有效刻蚀区域内都可以获得良好的 WF 测量一致性.

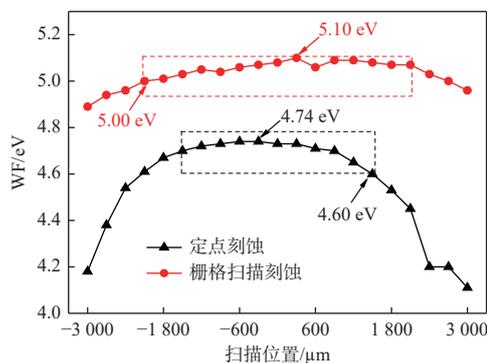


图 6 有效刻蚀区域内 Au 标准物质表面 WF 分布  
Fig. 6 WF distributions of Au reference materials in effective etching areas with two etching methods

对比两种刻蚀方式的效果,虽然定点刻蚀在有效范围内 WF 值降低约 0.14 eV,与栅格扫描刻蚀模式的 WF 变化值相近,但其有效刻蚀区域内 WF 的测量平均值已经降低为 4.70 eV,远离标准值 0.55 eV<sup>[10]</sup>,与标准值的相对误差达到 10.48%. 而栅格扫描刻蚀有效区域内 WF 的测量平均值为 5.06 eV,偏离标准值 0.19 eV,与标准值的相对误差为 3.62%. 即在相同时间内,定点刻蚀后 Au 标准物质表面污染碳的吸附更多,偏离标准值的程度更大. 由此可见,两种刻蚀方式引起 UPS 分析区域内样品表面均匀性的差异是影响 UPS 谱图与 WF 测试结果的关键. 综上所述,经两种刻蚀方式处理后, Au 标准物质的 WF 值随真空中放置时间以及刻蚀位置不同引起变化的数据整理在表 1 中.

结合两种刻蚀方式处理后 Au 标准物质表面 cutoff 边变化的情况,可以看出虽然栅格扫描刻蚀方式耗时较长,但其刻蚀面积大于 UPS 光斑面积(约  $1.5 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm}$ )2 倍以上,在分析区域内样品表面整体均匀性好,因此刻蚀后 UPS 谱图中 cutoff 边较为陡峭,UPS 第一次采集数据计算得到的 WF

表 1 两种刻蚀方式处理后真空吸附对 WF 的影响及有效刻蚀区域内 Au 标准物质表面 WF 的变化

Table 1 Effect of vacuum adsorption on WF and changes in WF of Au reference materials in effective etching areas after two etching methods

刻蚀方式	真空吸附影响/eV	与标准值的相对误差/%	有效刻蚀区域内平均值/eV	与标准值的相对误差/%
定点刻蚀	0.21	8.57	4.70	10.48
栅格扫描刻蚀	0.15	2.86	5.06	3.62

为 5.25 eV, 更接近 Au 的参考 WF 数值. 而定点刻蚀虽然更快捷, 但是根据图 5 和图 6 中材料表面刻蚀清洁程度和均匀性的影响结果可知, 其表面更容易出现不均匀性. 通常来说, 由于 UPS 的光斑尺寸较大, 考虑到仪器对中的状态, 一般分析面积要大于光斑面积 2 倍以上. 而定点刻蚀一方面存在清洁范围不够引起表面吸附污染的不均匀分布, 另一方面还存在离子束阴影效应产生的弧坑现象并由此导致表面粗糙度的不均匀分布. 此外, 刻蚀中心与边缘位置受氩离子溅射程度不同, 边缘残留的污染物较多, 增加了溅射区域的不均匀性. 这些因素综合导致 UPS 测试时 cutoff 边附近容易产生肩峰, 除了影响 UPS 谱图质量, 还会由于显著存在表面吸附污染而导致 WF 有较大偏移.

### 3 结论

两种刻蚀方式下 Au 标准物质表面 WF 数值随放置时间的延长都呈现逐渐减小的趋势, 这归因于样品表面的再吸附污染, 因此采用离子刻蚀方式进行样品表面清洁后, 建议立即进行 UPS 测试, 数据才能更准确. 由于刻蚀后表面对残余杂质分子的吸附程度不同, 经过放置, 定点刻蚀后 WF 与标准值的相对误差达到了 8.57%, 高于栅格扫描刻蚀的 2.86%. 此外, 相比较栅格扫描刻蚀, 定点刻蚀存在刻蚀区域内表面吸附污染的不均匀分布以及刻蚀弧坑的影响, 使得 cutoff 边附近容易出现干扰肩峰, 影响  $E_{\text{cutoff}}$  数据的准确性, 而且有效刻蚀区内 WF 与标准值的相对误差达到了 10.48%, 总体表现出 WF 数值下降更快的现象. 综上所述, 在需要对样品进行刻蚀处理的情况下, 建议采用栅格扫描刻蚀方式清洁样品表面后尽快进行 UPS 测试, 可以获得更好

的测试效果.

### 致谢

感谢赛默飞世尔科技(中国)有限公司的寿林高级工程师在实验方案制定和结果讨论过程中给予帮助!

### 参考文献:

- [ 1 ] Fukuda Y, Honda F, Rabalais J W. Chemisorption of NO and NH<sub>3</sub> on rhenium studied by UPS, XPS, TDS and work function measurements[J]. *Surface Science*, 1980, 99(2): 289-299.
- [ 2 ] Baer D R, Gordon R L, Hubbard C W. Work function and UPS study of Au and O on Re[J]. *Applied Surface Science*, 1990, 45(1): 71-83.
- [ 3 ] Marot L, Fleury J, Haas D, et al. *In situ* work function measurements of W, WO<sub>3</sub> nanostructured surfaces[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2022, 447: 128870-128876.
- [ 4 ] Mezzi A, Bolli E, Kaciulis S, et al. Multi-technique approach for work function exploration of Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films[J]. *Nanomaterials*, 2023, 13(8): 1430-1443.
- [ 5 ] Polumati G, Adepu V, Kolli C S R, et al. Band alignment study of 2D-2D heterointerface of MoSe<sub>2</sub> with Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> (transport layer) for flexible broadband photo-detection[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2023, 153: 107161-107170.
- [ 6 ] Zuaznabar-Gardona J C, Frago A. Band structure, work function and interfacial diagrams of oxygen-functionalized carbon nano-onions[J]. *Synthetic Metals*, 2020, 266: 116434-116441.
- [ 7 ] Baddorf A P, Rondinone A J, Hensley D K. Work function measurements of clean and modified carbon nanospikes[J]. *Carbon*, 2020, 168: 302-307.
- [ 8 ] Ramaswamy P, Devkota S, Pokharel R, et al. A study of dopant incorporation in Te-doped GaAsSb nanowires using a combination of XPS/UPS, and C-AFM/SKPM[J]. *Scientific Reports*, 2021, 11(1): 8329.
- [ 9 ] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 表面化学分析 电子能谱 紫外光电子能谱分析指南: GB/T 41072—2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021. [State Administration for Market Regulation, Standardization Administration of the People's Republic of China. Surface chemical analysis-electron spectroscopies-guidelines for ultraviolet photoelectron spectroscopy analysis: GB/T 41072 —2021[S].

- Beijing: Standards Press of China, 2021.]
- [ 10 ] Turetta N, Sedona F, Liscio A, et al. Au(111) surface contamination in ambient conditions: unravelling the dynamics of the work function in air[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2021, 8(10): 2100068-2100079.
- [ 11 ] Jooya H Z, McKay K S, Kim E, et al. Mechanisms for carbon adsorption on Au(110)-(2 × 1): a work function analysis[J]. *Surface Science*, 2018, 677: 232-238.
- [ 12 ] Masillamani A M, Osella S, Liscio A, et al. Light-induced reversible modification of the work function of a new perfluorinated biphenyl azobenzene chemisorbed on Au (111)[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(15): 8969-8977.
- [ 13 ] Park Y, Choong V, Gao Y, et al. Work function of indium tin oxide transparent conductor measured by photoelectron spectroscopy[J]. *Applied Physics Letters*, 1996, 68(19): 2699-2701.
- [ 14 ] Haasch R T, Lee T Y, Gall D, et al. Epitaxial VN(001) grown and analyzed *in situ* by XPS and UPS. II. analysis of Ar<sup>+</sup> sputter etched layers[J]. *Surface Science Spectra*, 2000, 7(3): 233-241.
- [ 15 ] Boronin A I, Bukhityarov V I, Vishnevskii A L, et al. XPS and UPS studies of oxygen adsorption over clean and carbon-modified silver surfaces[J]. *Surface Science*, 1988, 201(1-2): 195-210.
- [ 16 ] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 表面化学分析 深度剖析 AED 和 XPS 深度剖析时离子束对准方法及其束流密度测量方法: GB/T 34326—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017. [State Administration for Market Regulation, Standardization Administration of the People's Republic of China. Surface chemical analysis-depth profiling-methods for ion beam alignment and the associated measurement of current or current density for depth profiling in AES and XPS: GB/T 34326—2017 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2017.]

## 本刊变更主办单位的申明

根据《国家新闻出版署关于〈分析测试技术与仪器〉期刊变更主办单位的批复》(国新出审〔2024〕1247号),《分析测试技术与仪器》期刊(国内统一连续出版物号: CN62-1123/O6)主办单位由中国科学院兰州化学物理研究所、原中国科学院计划财务局、原中国科学院兰州分院分析测试中心变更为中国科学院兰州化学物理研究所. 其他登记事项不变.

《分析测试技术与仪器》编辑部会将上述变更信息尽快更新到期刊网站和其他合作网站. 从 2025 年第 31 卷第 1 期开始,《分析测试技术与仪器》纸质期刊的主办单位将适时更新.

特此公告.

《分析测试技术与仪器》编辑部  
2024 年 7 月 25 日