

纳米 Al/Al₂O₃ 多层膜的光电子谱与电性能^{*}

薛钰芝¹ Martin A Green²

(1 大连铁道学院, 大连 116028)

(2 澳大利亚新南威尔士大学光伏工程研究中心, 新南威尔士)

摘要:用热蒸发和自然氧化法制备纳米量级 Al/Al₂O₃ 多层膜. 检测 XPS 光电子能谱和 UPS 谱线, 得到 $E_i(k_f^{\parallel})$ 关系曲线, 并发现薄膜具有负阻特性.

关键词: Al/Al₂O₃ 多层膜; 电子能谱; 电性能

PACC: 8280P

中图分类号: O484.4

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2003)S0-0065-05

1 引言

制备与检测 Al/Al₂O₃ 多层膜或超晶格对于将其运用在信息和光伏工程领域具有很大的意义. Al/Al₂O₃ 多层膜的研究成为纳米结构新型太阳能电池材料, 即第三代光伏技术研发的组成部分.

近年来 French 等人^[1]运用真空紫外反射谱(VUV reflectance spectroscopy)、同步辐射及电子能量损失谱(EELS)等方法研究室温和高温下固体 Al₂O₃ 的电子结构与光学特性. Mullins 等人^[2]用偏置 X 射线光电子能谱(bias-reference XPS)研究腐蚀及阳极化处理形成的表面氧化铝层的能态、费米能级及化学位移, 并与整块氧化铝进行比较.

有许多阐述 Al 表面氧化的文献^[1], 但是尚未见 Al/Al₂O₃ 多层膜的电子结构及电性能方面的研究报道. 本文制备了 Al/Al₂O₃ 多层膜. 在文献^[3]的基础上, 介绍运用 X 光电子能谱(XPS)及紫外光电子能谱(UPS)对以上样品的价带谱线的检测与分析, 以及低温下电性能的检测结果.

2 样品制备

我们运用热蒸发沉积铝, 加热氧化法或自然氧化法制取 Al/Al₂O₃ 纳米多层膜. 真空镀膜机的本底

真空为 4×10^{-4} Pa. 用一个石英晶振仪在线检测沉积膜的厚度. 我们在清洁的玻璃基底上制备出 Al/Al₂O₃ 多层膜及薄膜样品. 表 1 列出了 8 种典型的多层膜样品.

表 1 典型多层膜样品

Table 1 Samples of multilayers

No.	样品名称	简单加工过程
1	AH09	7.4nm Al 加热氧化(Al ₂ O ₃)
2	A09	7.4nm Al 自然氧化(Al ₂ O ₃)
3	A25Z	9.9nm Al 自然氧化(Al ₂ O ₃)
4	A30-OA	2 对层 Al 和自然氧化(Al ₂ O ₃)
5	A25Z-OA	2 对层 Al 和自然氧化(Al ₂ O ₃)
6	A2430A	3 对 Al 和自然氧化(Al ₂ O ₃)
7	A2340A	4 对 Al 和自然氧化(Al ₂ O ₃)
8	A2250A	5 对 Al 和自然氧化(Al ₂ O ₃)

3 实验和结果

3.1 XPS 光电子能谱实验

XPS 光电子能谱可研究内层电子能级的结合能以及价电子能态^[4]. 我们用 VG Scientific ESCA 的 AB 2201-XL 型 XPS 电子能谱仪进行检测. XPS 实验用 AlK α X 射线源 ($E = 1486.6\text{eV}$, $\Delta E = 0.3\text{eV}$). 用半球型能量分析器检测光电子能谱. 为了修正荷电效应, 我们用 C1s 峰谱线(结合能位置 285eV)作为标准谱线.

* 澳大利亚科研基金资助项目

我们检测了 Al/Al₂O₃ 多层膜的 Al₂p 峰和 O₁s 峰. 首先对样品 A09 进行宽程扫描, 得到总的谱图, 如图 1 所示. 图中可见 O、Al、C 峰的位置. 据对 XPS

谱图的研究, 纯 Al 的谱峰与 Al₂O₃ 的 Al 峰位置不同, 分别在 73eV 和 75eV 处. 由此可以对 Al/Al₂O₃ 多层膜进行定性和定量的分析.

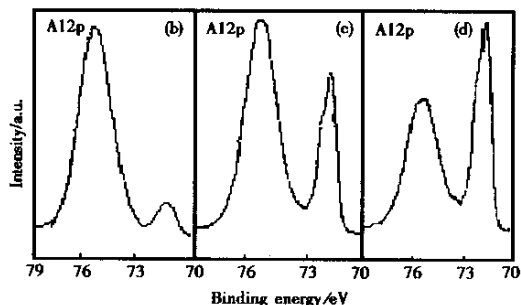
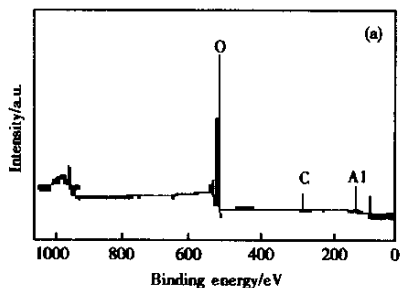


图 1 样品 A09 的宽程扫描 XPS 谱图(a)以及样品 AH09(b)、样品 A09(c)和样品 A25Z(d)的 Al₂p(Al)谱峰和 Al₂p(OX)谱峰
Fig.1 XPS spectrum of sample A09 (a) and peaks of Al₂p(Al) and Al₂p(OX) spectra for samples AH09 (b), A09(c), and A25Z(d)

3.1.1 三种 Al/Al₂O₃ 单对层膜的 XPS 谱比较

在表 1 中, 样品 AH09、A09 及 A25Z 均用热蒸发沉积铝层, 其厚度分别为 7.4、7.4 和 9.9nm. 然后, AH09 用加热氧化法形成氧化铝, A09 和 A25Z 用自然氧化法形成氧化铝膜层. XPS 谱中 O₁s 峰的位置在 531.4~532.5eV. 表征纯铝的 Al₂p(Al) 峰位置为 71.9~73.1eV, 而表征 Al₂O₃ 的 Al₂p(OX) 峰位置在 74.9~75.3eV. 图 1(b)、(c)、(d) 分别为以上三种样品的两个铝峰的图形. 在图 1(b) 中, Al₂p(Al) 峰的高度大大低于 Al₂p(OX) 峰, 这说明样品 AH09 的氧化比样品 A09 严重得多, 从 AH09 的表观看, 呈现白色, 几乎全部氧化了. 图 1(c) 的谱型正好与文献[2]的自然氧化铝的 XPS 谱峰形相似, 并具有半金属或半导体的特征. 图 1(d) 中的 Al₂p(Al) 峰较高, 这是由于沉积的铝层为 9.9nm, 比样品 A09 和 A25Z 都厚的缘故.

3.1.2 深层 XPS 能谱实验

为了进行多层膜深层的成分分析, 我们用 Ar 离子束(束流 0.9μA, 束能 5kV)刻蚀 2 对层的 Al/Al₂O₃ 多层膜样品 A30-OA, 并同时检测其 XPS 谱峰图. 图 2 为 O₂s 峰、Al₂p(Al) 和 Al₂p(OX) 谱峰的强度随刻蚀时间变化的三条曲线. 图中可见到明显的多层膜组分的周期性变化特征. 其中 O₂s 峰和 Al₂p(OX) 谱峰的变化规律相似, 而 Al₂p(Al) 谱峰正好相反. 此外, 从图中亦可估算出 Ar 离子束的溅射速率. 若 Al₂O₃ 的层厚为 2.0nm, 2 个 Al 层厚分

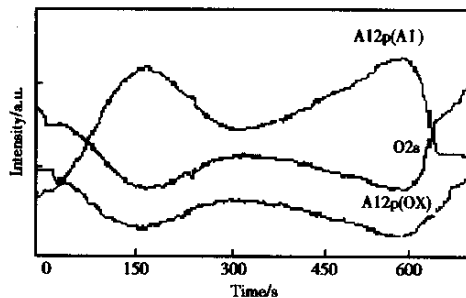


图 2 样品 A30-OA(2 个对层)的 Al₂p(Al)、Al₂p(OX) 和 O₂s 谱峰相对强度随 Ar 离子束溅射时间的变化曲线

Fig. 2 Relative intensity versus Ar ion sputtering time for sample A30-OA

别为 11.3nm 和 10.3nm, 则平均溅射速率为 0.09nm/s. 很明显, 氩离子束对 Al₂O₃ 的溅射速率比 Al 的要低.

3.2 紫外光电子能谱(UPS)实验

UPS 是用紫外光能量范围的光子激发样品外壳层的电子, 分析外壳层轨道结构、能带结构及表面态等情况的光电子能谱. 它最直接的应用领域是测定固体中的价态密度, 即 UPS 所测得的实际上是价带中的全部态密度. UPS 对电子的输运效应、角度的各向异性以及表面相等的反应很灵敏^[4].

通常, 光电子谱图是光电子终态和检测系统影

响的记录,若检测系统影响已知,我们就可由光电子终态通过光电子发射的过程和光子参量探知光电子初态的状况.因此在光电子谱中测得真空中的动能 E_f 和 θ 角,便可计算 k_f^{\parallel} ,并画出样品的能带结构,即 $E_i(k_f^{\parallel})$ 曲线.

为检测样品发射光电子的方向,要求样品相对分析器作转动扫描.我们运用 VG Scientific ESCA AB 2201-XL 型电子能谱仪进行 UPS 实验.真空紫外光源采用 He I (22.22eV) 光源,其线宽为 0.01eV.我们对样品 A2430A(Al/Al₂O₃ 三层膜)进行检测.运用能谱仪上的可转动样品架,在入射紫外光束一定的情况下,转动样品架方位,测得不同方向发射的光电子谱线,如图 3 所示.图中标明了极角 θ .图中横轴的 0 点为费米能级,可以看到各谱线有两个峰,分别在 6eV 和 13eV 附近,同 XPS 的结果相符.随着极角 θ 的变化,价带的谱线形状变化明显.在 6eV 附近的 O2p 能级处,强度随着极角 θ 的

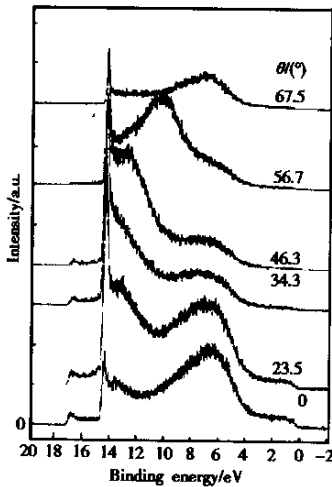


图 3 样品 A2430A 的 UPS 谱线

Fig. 3 UPS spectra for sample A2430A

增加而减小,UPS 谱线的位置有 0.5~1eV 的移动,而在 13eV 附近的 Al3p 能级处,UPS 谱线的位置有 0.3~3eV 的移动,强度亦随着极角 θ 的增加而减小.对于不同的极角 θ ,发射的光电子强度不同,在 0°时的光电子发射最强,这时的谱线应当反映出价态密度的情况.

4 电特性(I - V)的检测

为了进一步研究 Al/Al₂O₃ 多层膜及薄膜样品

的电特性,我们运用测定半导体专用的 3 点式方法检测,用恒流源供电^[5].表 2 为实验的 2 个 Al/Al₂O₃ 双层膜样品.我们采用 3 点式测量 Al/Al₂O₃ 双层膜的 I - V 特性曲线.在检测中,我们采用了金属片与双层膜的第一层和第二层面接触,测得该结构的 I - V 曲线.首先在室温下对以上样品的 I - V 关系进行检测,发现基本上呈现线性变化,可估算出电阻值.图 4(a)为电阻值随氧化时间的变化曲线,图 4(b)为室温下样品 So3 的 I - V 曲线.可见随着氧化时间的加长,电阻增大,符合常规.

表 2 Al/Al₂O₃ 双层膜样品简单加工过程

Table 2 Process for 2 bilayers of Al/Al₂O₃

No.	样品名称	简单加工过程
1	So3	2 对层 Al 和自然氧化 Al ₂ O ₃ (13.8nm, 2h 氧化, 26.6nm, 18 天氧化)
2	So4	2 对层 Al 和自然氧化 Al ₂ O ₃ (14.6nm, 23 天氧化, 5.4nm, 15 天氧化)

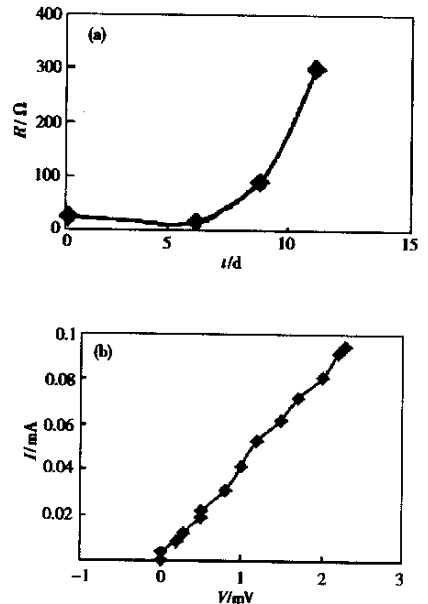


图 4 (a)室温下 Al/Al₂O₃ 双层膜样品的电阻值随氧化时间变化;(b)室温下 Al/Al₂O₃ 双层膜样品的 I - V 曲线

Fig. 4 (a) Resistances for samples of Table 2 at room temperature; (b) I - V curve for Al/Al₂O₃ bilayer sample So3

然后,我们在低温(加液氮 77K)下对以上样品进行检测(无光条件下),发现反常现象:在电流为零时,样品仍然测到电压.特别是,氧化层最薄的样品 So3 测到的电位差最大(-0.8V).而返回到室温

时,又恢复了 I 与 V 成线性变化的常规特性. 图 5 为测得的曲线. 这种现象的出现,可试解释如下:

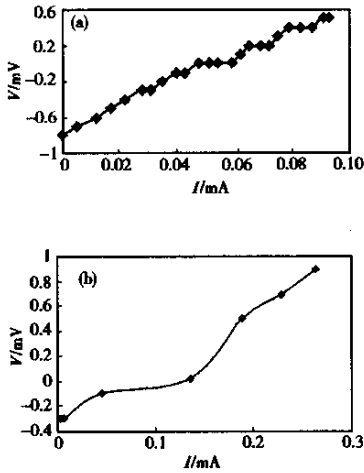


图 5 低温(77K)下 Al/Al₂O₃ 双层膜样品的 I - V 曲线 (a) So3;(b)So4

Fig. 5 I - V curves for Al/Al₂O₃ bilayer samples (a)So3;(b)So4

(1)由文献[3]可知,该膜层为半金属性,当膜的厚度足够小时,量子尺寸效应将明显化,此时边界的电子波函数为 $\psi=0$,态密度成为厚度的函数. 引起费米能的减小,使功函数减小. 在低温下,薄层的电子更容易发生迁移.

(2)样品为纳米量级的量子阱结构. 其能带结构如图 6 所示. 在低温下,热激发现象很少,在 Al 金属层中的粒子几乎呈电中性,而这少量的粒子将会由

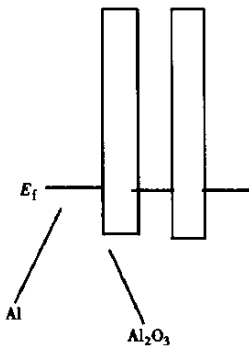


图 6 Al/Al₂O₃ 纳米量级双层膜的能带结构

Fig. 6 Structure of energy band for Al/Al₂O₃ bilayer sample

于隧穿效应使电子及空穴分别加在相隔 Al₂O₃ 的 Al 层上,形成膜层结构的电位差^[6,7]. 由此可见,Al/

Al₂O₃ 纳米量级双层膜低温下显示出类似负阻的特性. 这个发现可能有较大的意义. 我们将进一步深入研究其各种特性(如光电特性等).

5 结论

(1)本文首先对 Al/Al₂O₃ 纳米量级多层膜样品的价带进行了 XPS 检测. 表 1 的 8 个样品价带谱线的谱形相似,亦说明了价带态密度的分布大致相似.

(2)通过对 Al/Al₂O₃ 双层膜样品在不同极角下 UPS 光电子谱线的测定,根据初、终态能量及表面波矢量的基本关系式,计算得到该膜层的价带 $E_i(k_i^{\parallel})$ 曲线.

(3)对 Al/Al₂O₃ 双层膜样品在室温及低温(77K)下的 I - V 关系进行检测,发现在室温下呈现线性变化;而在低温下 I - V 曲线有反常现象:电流为零时有电位差,显示出类似负阻的特性. 经分析认为是由于量子尺寸效应及隧穿效应所致. 我们将对此作进一步研究.

致谢 在此要感谢在澳大利亚新南威尔士大学光伏工程研究中心 James Xie 博士,表面分析实验室 Bill Gong 博士、Andras Hartmann 博士及 Paul Murnroe 博士在实验中给予技术上的协助,以及 Juis. Yang、Jianhua Zhao 和 Aihua Wang 博士的鼓励与帮助.

参考文献

[1] French R H, Coble R L, Kasowski R V, et al. Physica B, 1988,150:47

[2] Mullins W M, Averbach B L. Surface properties of silicon and aluminium oxide powders. Surf Sci, 1988,206:41

[3] Xue Yuzhi, Green M A. Surface and interface studies of Al/Al₂O₃ multilayers. Vacuum Science and Technology, 2002, 22(1):73 [薛钰芝, Green M A. Al/Al₂O₃ 多层膜的表面和界面的分析研究. 真空科学与技术学报, 2002, 22(1):73]

[4] Briggles D. X-ray and ultraviolet optical electron spectroscopy. Trans by Gui Linlin, et al. Beijing: Peking University Press, 1984:337 [Briggles D. X 射线和紫外光电子能谱. 桂琳琳, 等译. 北京:北京大学出版社, 1984, 337]

[5] Chen Zhiming, Wang Jiannong. Basic material physics for semiconductor devices. Beijing: Science Press, 1999:234 [陈治明, 王建农. 半导体器件的材料物理学基础. 北京:科学出版社, 1999:234]

- [6] Xue Zengquan, Wu Quande, Li Hao. Films' physics. Beijing: Publishing Company of Electron Industry, 1991; 396 [薛增泉, 吴全德, 李浩. 薄膜物理. 北京: 电子工业出版社, 1991: 396]
- [7] Neugebauer C A, Webb M B. J Appl Phys, 1962, 33:74

Optical Electron Spectroscopy and Electronic Properties for Multilayers of Al/Al₂O₃ *

Xue Yuzhi¹ and Martin A Green²

(1 Dalian Railway Institute, Dalian 116028, China)

(2 Photovoltaics Special Research Centre of New South Wales, New South Wales, Australia)

Abstract: Al/Al₂O₃ multilayers with nanometer scale are fabricated by thermal evaporation and natural oxidization techniques. The detection of X-ray and photoelectron spectroscopy (XPS) and ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS) is performed, and the curve of $E_i(k_i^{\parallel})$ is got. The properties of the negative resistance for the multilayers are found.

Key words: multilayers of Al/Al₂O₃; electron spectroscopy; electronic properties

PACC: 8280P

Article ID: 0253-4177(2003)S0-0065-05

* Project supported by Australian Research Foundation