

AlSb 多晶薄膜材料的性能研究

宋慧瑾, 贺剑雄, 武莉莉, 郑家贵, 冯良桓, 雷智

(四川大学材料科学与工程学院, 成都 610064)

摘要: 采用共蒸法制备了新型 AlSb 多晶薄膜. 通过 XRF、XRD、Hall 测试及电导率温度关系等研究了 AlSb 多晶薄膜的组分、结构及性能. 分析表明, 刚沉积的 AlSb 薄膜为非晶相, 在 540℃ 以上退火转变为 AlSb 相, 转变的程度取决于退火的温度及 Al、Sb 的原子配比, 其中 $N_{\text{Al}}:N_{\text{Sb}}$ 为 47.2:52.8, 580℃ 退火后的薄膜多晶转变最为明显, 结晶度较高; 测试结果表明, 退火后的 AlSb 薄膜为 p 型间接带隙半导体, 载流子浓度为 10^{19}cm^{-3} , 吸收系数为 10^4 , 而且在升降温阶段电导率发生不可逆变化. 这种薄膜用于 TCO/CdS/AlSb 结构的太阳能电池器件中已经得到 200mV 左右的开路电压.

关键词: AlSb; 退火; 多晶薄膜; 共蒸发

中图分类号: TM914

文献标识码: A

Study on AlSb Polycrystalline Thin Films Material

SONG Hui-Jin, HE Jian-Xiong, WU Li-Li, ZHENG Jia-Gui, FENG Liang-Huan, LEI Zhi

(Institute of the Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: The structural, optical and electrical properties of AlSb polycrystalline thin films prepared by in co-evaporation vacuum were studied. The results show that the as-deposited AlSb thin films are amorphous phase. And the samples annealed above 540℃ present polycrystalline phases. The degree of transforming amorphous phase into polycrystalline phases depends on the annealing temperature and stoichiometrical composition. When the ratio of Al to Sb is 47.2:52.8, the films display more obvious polycrystalline phase after annealing at 580℃. Furthermore, some irreversible changes of the conductivity take place in the annealed films during temperature increasing and decreasing processes. During the temperature increasing process, conductance activation energy (E_a) is 0.132eV. During the temperature decreasing process, E_a is 0.044eV from 200℃ to 270℃ and 0.32eV below 200℃. AlSb polycrystalline thin films are p-doping, indirect band semiconductor with absorption coefficient higher than $8 \times 10^4\text{cm}^{-1}$. Open circuit voltage of TCO/CdS/AlSb photovoltaic device reaches 200mV.

Key words: AlSb; anneal; polycrystalline thin film; co-evaporation

随着对太阳能电池的研究和开发, 有关廉价、高效、长寿命的太阳能转换材料的研制越来越受到重视. 鉴于现有的太阳能电池和光伏材料不能满足未来廉价的、大规模使用的需求, 寻求新型光电转换材料的研究越来越重要. AlSb 是具有闪锌矿结构的 III-V 族化合物半导体, 其光学间接带隙宽度在 300K 以下是 1.62eV, 77K 以下是 1.75eV^[1-5], 直接带隙 2.218eV, 与太阳辐射中的可见光有很好的光谱匹配, 适合作太阳能电池的吸收层, 制作太阳能电池的理论转换效率可高达 27%^[6,7]. 此外, AlSb 很有希望应用于高温下晶

体管、p-n 结二极管以及高能光子探测器^[8].

由于 AlSb 多晶薄膜制备较难, 且容易潮解, 有关研究报道并不多. 区域提纯的 AlSb 是 p 型的, 掺 Se 或 Te 后可以将材料改成 n 型^[9]. Johnson^[10] 在 550℃ 衬底同时沉积 Al 和 Sb 元素得到了 AlSb 薄膜; Lal 和 Singh 采用单晶蒸发法^[11] 和热壁外延法^[12] 制备了 AlSb. Chen 等用磁控溅射法研究了 AlSb 多晶薄膜的制备及其性能^[13]; Singh 等用热蒸发法先镀一层 Al 膜再镀一层 Sb 膜, 退火后得到了 p 型 AlSb 薄膜^[14]. 共蒸发设备简单, 组分可控, 是一种有前途的制备方

法. 在共蒸发过程中,制备条件、组分及退火温度直接影响 AlSb 多晶薄膜的结构及其性能^[15],有关研究报告尚不多见.

本工作采用共蒸发制备了 AlSb 薄膜,通过高温退火得到了 AlSb 多晶薄膜. 通过 XRD、XRF、Hall 效应和光透过谱研究了 AlSb 薄膜的性质.

1 实验

1.1 AlSb 多晶薄膜制备

样品在自己设计和制造的双源共蒸发系统中沉积,如图 1 所示. 本底真空度为 2×10^{-3} Pa,两个蒸发源分别加热 Sb 粉末和 Al 丝,原料纯度均为 99.999%. Sb 粉末用钨舟加热,Al 丝则挂在钨丝舟上加热蒸发,衬底使用石英玻璃. 系统中有工件转动装置,以提高成膜的均匀性. 它们的沉积速率和累积厚度分别独立地各用一个石英晶体测厚仪在线测试. 薄膜的后处理是在真空状态暗场退火,退火时间为 30min. 样品的制备及后处理条件如表 1 所示.

1.2 样品表征

薄膜的厚度采用轮廓仪 (Ambios XP2, 美国) 测量;组分采用荧光光谱仪 (ZSX Primus II, 日本) 测试;结构采用 X 射线衍射仪 (DX-2600 型, 丹东) 自动进行测试,扫描范围 (2θ) $5^{\circ} \sim 70^{\circ}$,扫描速度 $0.06^{\circ}/s$.

表 1 样品的制备和后处理条件
Table 1 Preparation and post-treatment for the samples

Sample	($N_{Al} : N_{Sb}$)/%	Thickness /nm	Annealing temperature/ $^{\circ}C$
S-5-2	50.7:49.3	250	580
S-6-2	52.3:47.7	240	580
S-7-0	41.5:58.5	258	As-deposited
S-7-1	42.4:57.6	240	540
S-7-2	47.2:52.8	210	580
S-7-3	48.3:51.7	190	620

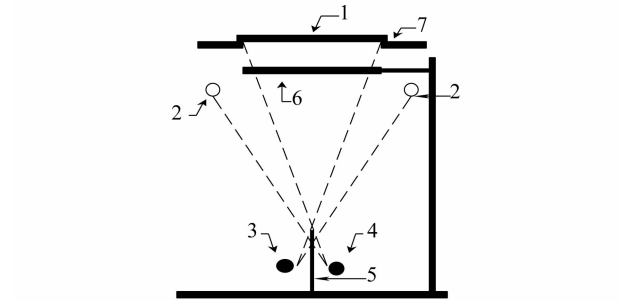


图 1 真空共蒸发系统示意图
Fig. 1 The schematic model of vacuum co-evaporation system
1. Substrate; 2. Detector of quartz wafer; 3. Sb source; 4. Al source; 5. Clapboard; 6. Baffle; 7. Rotational disk

使用 Cu 靶 $K\alpha$ 线,波长 0.154184nm. Hall 测试采用 Keithley hall Analyzer 进行测试;在 AlSb 薄膜上采用电子束蒸发镀上 Ni 电极,在真空暗场中测量电导率随温度的变化关系. Ni 电极的制备方法见文献[16]. 薄膜的透过谱采用紫外可见分光光度计 (UV-2100, 岛津) 测量,测量范围为 200 ~ 900nm;扫描步长为 0.5nm. 表面形貌采用原子力显微镜 (AFM, Atomic Force Microscope) (SPA800, 日本) 进行观察.

2 结果与讨论

文献[15]表明用共蒸发制备的 Al/Sb 薄膜低于 $500^{\circ}C$ 退火不生成 AlSb,因此本实验选用 540、580、 $620^{\circ}C$ 三个温度退火来研究薄膜的性能变化.

2.1 结构

图 2 给出了 S-7 系列样品在不同温度下退火后的 XRD 图谱. 薄膜退火前 (曲线 a) 只出现了类似非晶衍射的“馒头”峰,而未出现 Sb 和 Al 的衍射峰,说明薄膜刚沉积后,Sb 和 Al 元素以非晶共混合态存在. 退火后,非晶包消失. 其 XRD 的主要衍射峰与 AlSb 立方晶系的相应衍射峰一致. 从图中可看出,退火后样品的主要成分为 AlSb,且衍射峰尖锐、对称,表明晶粒内部的结晶性能良好. 在 540 和 $580^{\circ}C$ 退火后出现 AlSb (111) ($2\theta = 25.16^{\circ}$)、(222) ($2\theta = 41.67^{\circ}$) 晶面和微弱的 Sb(003)、(006)晶面衍射峰. 在 $620^{\circ}C$ 退火后又出现了 AlSb (220) ($2\theta = 51.43^{\circ}$) 和 Sb (012) 晶面的衍射峰. 而且,随着退火温度的升高,晶粒尺寸逐渐增大. 根据 Scherrer 公式 $D = K\lambda / b\cos\theta$,由衍射峰半高宽计算出薄膜中 AlSb 的晶粒尺寸分别为 33、38 和 57nm.

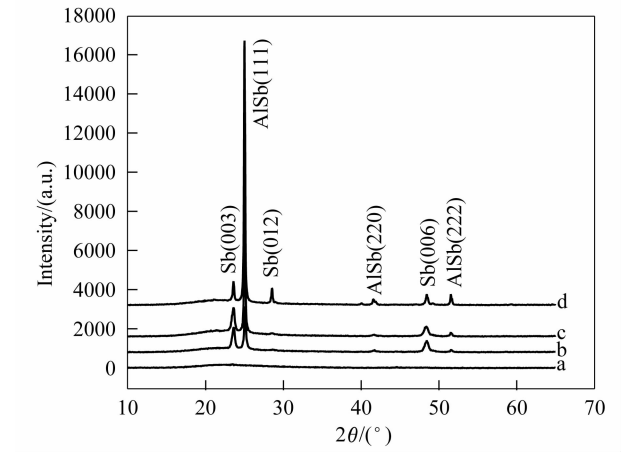


图 2 不同退火温度下 AlSb 薄膜的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of AlSb thin films annealed at different temperatures
a: S-7-0 as-deposited; b: S-7-1 annealed at $540^{\circ}C$; c: S-7-2, annealed at $580^{\circ}C$; d: S-7-3 annealed at $620^{\circ}C$

图3为不同Sb和Al原子配比的薄膜在580℃退火后样品的XRD图谱.从图中可以看出在Al和Sb原子配比为1:1或Al较多情况下,生成的AlSb都相对较少.而在富Sb情况下,生成的AlSb相对含量较多.而且不但出现了AlSb(111)晶面,还出现了AlSb(222)晶面.

2.2 电学性质

图4为AlSb薄膜S-7-2样品的暗态电阻率随温度的变化关系.其中a为升温曲线,b为降温曲线.从图中可以看出,升温过程中,在低温阶段(室温),电阻率随温度的升高而升高,在132℃达到最大值,这可能是由于晶格振动散射引起的.温度继续升高,电阻率随温度的升高而下降,到270℃电阻率下降了近1/3,表现出同本征半导体相似的性质.在降温过程中,电阻率随温度的降低呈指数关系下降.

由于电导率 σ 与温度 $T(K)$ 之间满足公式

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E_a}{1000k} \times \frac{1000}{T} \tag{1}$$

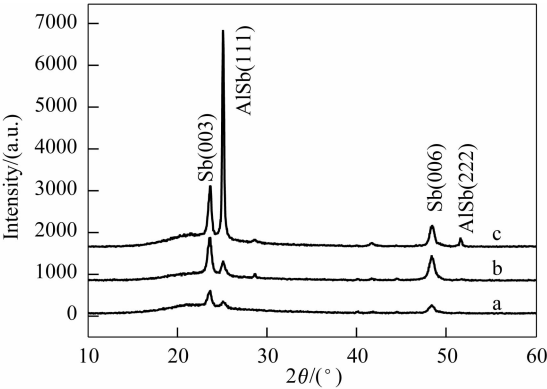


图3 不同组分的AlSb薄膜在580℃退火后的XRD图谱
Fig.3 XRD patterns of thin films with different atom ratios of Al to Sb annealed at 580℃

a: S-5-2 $N_{Al} : N_{Sb} = 50.73 : 49.3$; b: S-6-2 $N_{Al} : N_{Sb} = 52.3 : 47.7$; c: S-7-2 $N_{Al} : N_{Sb} = 47.2 : 52.8$

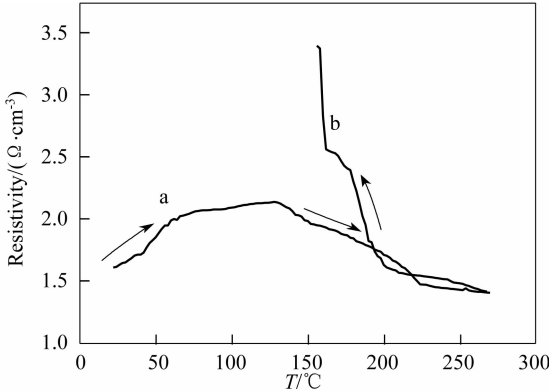


图4 AlSb薄膜S-7-2样品的暗电阻率随温度的变化关系
Fig.4 Temperature dependence of resistivity of S-7-2 sample
a: Temperature increasing process; b: Temperature decreasing process

式中 σ_0 是常数, E_a 是电导激活能, k 是波尔兹曼常数.

电导激活能通过 $\ln \sigma - 1000/T$ 曲线的斜率求得.

图5是S-7-2样品的暗电导率温度关系图.可以看出升温过程中,在132~270℃阶段,电导激活能大约为0.132eV.降温过程中,在270~200℃阶段,电导激活能为0.044eV;200℃以下,电导激活能为0.32eV.

为了进一步研究薄膜的电学性能,对样品进行了霍尔测量.样品厚度为250nm.表2列出了退火后有代表性的AlSb多晶薄膜的Hall参数.结果表明,AlSb薄膜退火后为p型半导体,载流子浓度为 10^{19} cm^{-3} .

把退火后的AlSb薄膜用于TCO/CdS/AlSb结构的器件中,得到了大于200mV的开路电压(V_{oc}).

2.3 光学性质

图6是样品的紫外-可见光的透过谱.薄膜厚度为250nm.从图中可以看出,样品的吸收边缓慢,所以AlSb多晶薄膜为间接带隙半导体.假设反射为零,由公式(2)计算出AlSb薄膜的吸收系数如图7所示.

$$\alpha \equiv \frac{1}{d} \times \ln \left(\frac{T}{(1-R)^2} \right) \tag{2}$$

α 为吸收系数; d 为样品厚度; T 为透过率; R 为反射率.

在可见光阶段,其吸收系数在 $8 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 以上.

用原子力显微镜观察了S-7-0和S-7-2样品的表面形貌,如图8.从中可看出刚沉积的AlSb薄膜颗粒分布稀疏,微粒大小为10nm左右,结合XRD结果,可

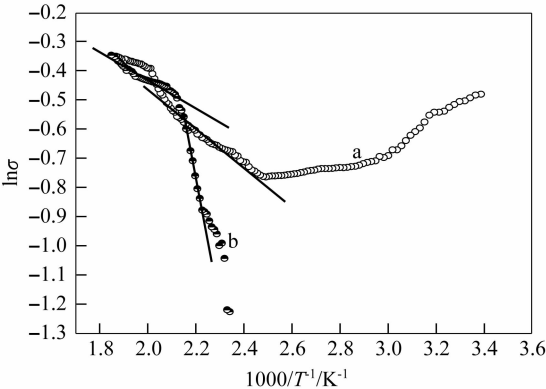


图5 AlSb薄膜S-7-2样品的暗电导率随温度的变化关系
Fig.5 Temperature dependence of dark conductivity of S-7-2 sample
a: Temperature increasing process; b: Temperature decreasing process

表2 AlSb薄膜S-7-2样品的Hall系数、载流子浓度和迁移率
Table 2 Hall coefficient, carrier concentration and mobility for S-7-2 AlSb sample

$N_{Al} : N_{Sb}$	Annealing temperature /°C	Hall coefficient /($\text{m}^3 \cdot \text{C}^{-1}$)	Mobility /($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}$)	Carrier concentration / cm^{-3}
47.2:52.8	580	0.1	35.8	6.5×10^{19}

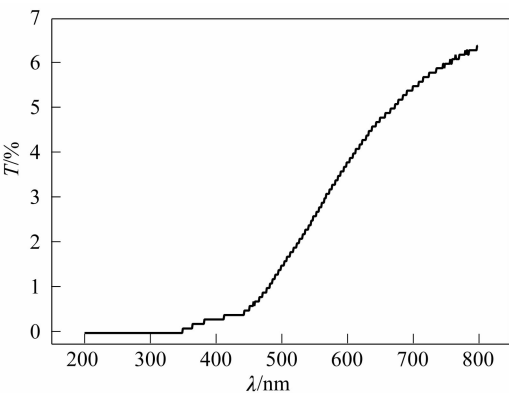


图 6 AlSb 薄膜 S-7-2 样品的紫外可见光透光谱
Fig. 6 UV and optical transmission spectrum of S-7-2 AlSb thin film

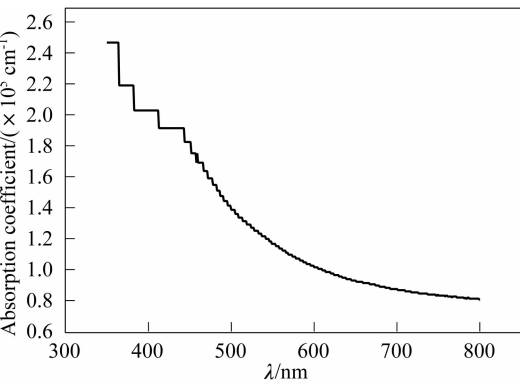


图 7 AlSb 薄膜 S-7-2 样品的吸收系数
Fig. 7 Absorption coefficient of S-7-2 AlSb thin film

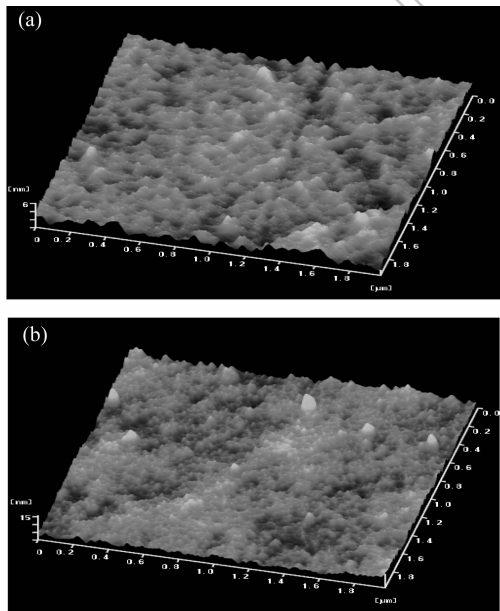


图 8 AlSb 薄膜的 AFM 形貌图
Fig. 8 AFM morphologies of AlSb thin films
a. S-7-0 sample b. S-7-2 sample

以认为这是薄膜结晶度较低的表现;同时,薄膜还存在有少量的空洞(阴影部分),其产生的原因可能是由于玻璃衬底清洗和样品安装一系列过程引起的污染所致.而在 580℃ 退火后,薄膜结晶程度明显增强,颗粒

分布较为紧密,并且晶粒变大,晶粒大小为 40nm 左右,与 XRD 分析结果一致,同时得到的薄膜更加均匀.

3 结论

- 1) 用共蒸发方法制备的 AlSb 薄膜退火前呈非晶相. 在 540℃ 以上退火转变为 AlSb 相,转变的程度取决于退火的温度及 Al、Sb 的原子配比,其中 $N_{\text{Al}}:N_{\text{Sb}}$ 为 47.2%:52.8%、580℃ 退火后的薄膜多晶转变最为明显,结晶度较高.
 - 2) AlSb 薄膜退火后,升温过程中,在 132 ~ 270℃ 阶段,电导激活能约为 0.132eV. 降温过程中,在 270 ~ 200℃ 阶段,电导激活能为 0.044eV;200℃ 以下,电导激活能为 0.32eV,且为 p 型半导体. 将退火后的 AlSb 薄膜用于 TCO/CdS/AlSb 结构的器件中,得到了大于 200mV 的开路电压(V_{oc}).
 - 3) AlSb 多晶薄膜是间接带隙半导体,且在可见光范围内吸收系数在 $8 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 以上.
 - 4) 580℃ 退火后 AlSb 薄膜致密均匀,晶粒大小在 40nm 左右. 用共蒸发法制备的 AlSb 薄膜适于制作太阳能电池材料.
- 致谢 感谢朱居木教授对本文 XRD 测试和数据分析所提供的帮助. 感谢四川大学分析测试中心对 AFM 形貌分析测试所提供的帮助.

参考文献:

[1] Lande L H, Salomon P M. *J. SMPTE*, 1970, **79**(7):615-620.
[2] Kutny V E, Rybka A V, Abyzov A S, *et al. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2001, **458**(1):448-454.
[3] Yee J H, Swierkowski S P, Sherohman J W. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 1977, **24** (4):1962-1967.
[4] Grunthaner F J, Lewis B, Stirn R J, *et al. Appl. Phys.*, 1976, **47** (9):4107-4112.
[5] Agaev Ya, Mikhailov A R. *Soviet Physics, Semiconductors (English Translation of Fizikai Tekhnika Poluprovodnikov)*, 1973, **6** (8): 1263-1266.
[6] Fonash S J. *Solar Cell Device Physics*. New York: Academic Press, 1981:129.
[7] 赵富鑫,魏彦章. 太阳能电池及其应用. 北京:国防工业出版社, 1985:85.
[8] Yu K M, Moll A J, Chan N, *et al. Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66** (18):2406-2408.
[9] Turner W J, Reese W E. *Phys. Rev.*, 1960, **117**(4):1003-1006.
[10] Johnson J E. *Appl. Phys.*, 1965, **36**(10):3193-3195
[11] Lal K, Srivastava A K, Singh S, *et al. Journal of Materials Science Letters*, 2003, **22**(7): 515-518.
[12] Singh T, Bedi R K. *Thin Solid Films*, 1998, **312**(1):111-115.
[13] Chen W D, Feng L H, Lei Z, *et al. International Journal of Modern Physics B*, 2008, **22**(14):2275-2283.
[14] Singh M, Arora J S, Vijay Y K, *et al. Bulletin of Materials Science*, 2006, **29**(1):17-20.
[15] 姚菲菲, 雷 智, 冯良桓, 等. 半导体学报, 2006, **27** (9):1578-1581.
[16] 宋慧瑾, 郑家贵, 冯良桓, 等. 物理学报, 2007, **56**(3):1655-1661.