

退火对 Al-Sb 多层薄膜的影响

贺剑雄, 武莉莉, 郝霞, 郑家贵, 冯良桓, 张静全

(四川大学材料科学与工程学院, 成都 610064)

摘要: 采用直流磁控溅射法制备 Al 和 Sb 交替层, 在真空环境下进行高温退火后得到了 AlSb 多晶薄膜. 通过 X 射线衍射 (XRD)、霍尔效应、暗电导率温度关系以及透反射光谱研究了薄膜的结构、电学和光学性质. 结果表明, 退火后形成的 AlSb 多晶薄膜呈立方相, 沿 (111) 择优取向, 且导电类型是 P 型, 载流子浓度为 10^{19}cm^{-3} , 吸收系数在可见光波段大于 10^4cm^{-1} . 样品在 580°C 退火后, 间接跃迁光能隙为 1.64 eV, 且升温电导激活能为 0.01 eV 和 0.11 eV. 此方法制备的 AlSb 多晶薄膜应用于 TCO/CdS/AlSb/ZnTe:Cu/Au 结构的太阳能电池中, 得到了 107 mV 的开路电压.

关键词: Al-Sb 薄膜; 磁控溅射法; 退火

中图分类号: TM914

文献标识码: A

Effect of Annealing on Al-Sb Multilayer Films

HE Jian-Xiong, WU Li-Li, HAO Xia, ZHENG Jia-Gui, FENG Liang-Huan, ZHANG Jing-Quan

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

Abstract: The metallic films of Al and Sb were deposited alternately on quartz glass substrates by magnetron sputtering method and then annealed at high-temperature in vacuum to obtain AlSb polycrystalline. The structural, electrical and optical properties of the films before and after annealing were studied with X-ray diffraction (XRD), Hall effect, the temperature dependence of the dark conductivity and UV-Vis transmission and reflection spectra. XRD results show that Al-Sb multilayers transform to AlSb polycrystalline cubic phase films with preferred orientation in (111) direction. The measurement results indicate that the annealed AlSb films are P-type semiconductor with the carrier density of 10^{19}cm^{-3} and the absorption coefficient is higher than 10^4cm^{-1} in the visible light. After annealed at 580°C , the indirect energy band-gap of the AlSb film is about 1.64 eV. During the temperature increasing process, the conductivity activation energy E_a is 0.01 and 0.11 eV. The open circuit voltage of 107 mV is achieved in TCO/CdS/AlSb/ZnTe:Cu/Au devices, which demonstrates the potential of AlSb as the absorber layer in solar cells.

Key words: Al-Sb film; magnetron sputtering; anneal

随着传统能源的供求日趋紧张, 对廉价、高效、长寿命的太阳能转换材料的研究越来越深入^[1]. AlSb 是具有闪锌矿结构的 III-V 族化合物半导体. Al 和 Sb 在地球上资源丰富, 在生产使用过程中无毒. 室温下, AlSb 的间接带隙为 1.62 eV, 与可见光光谱匹配很好, 适合作为太阳能电池中的光吸收层, 理论转换效率高达 28%^[2], 具有良好的应用前景.

Johnson^[3] 和姚菲菲等^[4] 采用共蒸发法在玻璃衬底上制备了 AlSb 薄膜, 研究了其电学和光学性质. Lal 等^[5] 用体 AlSb 化合物作为源材料, 采用热蒸发方法制备了 AlSb 薄膜. Richards 等^[6] 用闪蒸技术生长

了 AlSb 薄膜. Francombe 等^[7] 在真空蒸发制备的 AlSb 薄膜上观察到很强的光伏效应. Singh 等^[8] 研究了在单晶 KCl 衬底上采用热壁外延法 (HWE) 制备的 AlSb 薄膜的性质. Laroux 等^[9] 采用金属有机化学气相沉积 (MOCVD) 在绝缘衬底上生长了 AlSb 薄膜. AlSb 薄膜还可以采用液相外延法^[10] 和激光退火的方法制备^[11]. 已有不少研究报道了真空蒸发制备的双层 Al-Sb 薄膜经退火获得 AlSb 薄膜的光电性质^[12-14].

磁控溅射法在薄膜制备上可以较好地控制组分, 并且易于规模化量产. 陈卫东等^[15] 研究了磁控溅射法制备的 4 层 Al/Sb 交替薄膜在 Ar 气氛下退火得到

的 AlSb 多晶薄膜的结构和性质. 本工作采用直流磁控溅射法制备 Al-Sb 交替多层金属薄膜, 通过在真空下高温退火获得了 AlSb 多晶薄膜. 研究了退火对 Al-Sb 多层薄膜结构及性质的影响, 并将制备出的 AlSb 多晶薄膜应用于新型太阳能电池.

1 实验

1.1 样品的制备

采用直流磁控溅射法在石英玻璃上制备了 Al-Sb 多层薄膜. 使用纯度均为 99.999% 的 Al 和 Sb 作为靶材, 靶位置在圆柱形真空室壁的同一圆柱面上. 样品架处于真空室的中间位置, 与两个靶的距离相等, 并且在额定工作电压下可以绕靶匀速旋转, 如图 1 所示. 样品制备的本底真空为 5.6×10^{-3} Pa, 溅射的工作气体是高纯氩气, 气压为 0.35 Pa. Al 靶和 Sb 靶的溅射电压都为 350 V, 样品架的旋转工作电压为 30 V. 在上述实验条件下得到的 Al 靶和 Sb 靶的沉积速率大约为 6 nm/圈和 16 nm/圈. 分别调节 Al 和 Sb 亚层的厚度可以得到不同原子配比的 Al-Sb 多层薄膜. Al-Sb 多层薄膜的制备采用“衬底/Al-Sb/Al-Sb/.../Sb/Al”结构. 将制备好的样品在真空环境下进行高温退火处理, 使 Al 和 Sb 原子加速扩散, 从而形成 AlSb 相. 实验中样品制备参数、后处理条件以及元素组分比见表 1.

1.2 样品的测试

X 射线衍射测试 (X-ray diffraction, XRD) 在中国辽宁丹东方圆仪器有限公司生产的 DX-1000 X 射线衍射仪上进行, 使用 $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.154184 \text{ nm}$) 辐射测试, 扫描范围 2θ 为 $5^\circ \sim 65^\circ$, 扫描速度 $0.03^\circ/\text{s}$. 薄膜的厚度由台阶仪 (Ambios XP-2) 测量. 薄膜组分由 X 射线荧光 (XRF, Rigaku ZSX Primus II) 测量. Hall 效应由美国生产的 Keithley Hall Analyzer 测量. 薄膜的

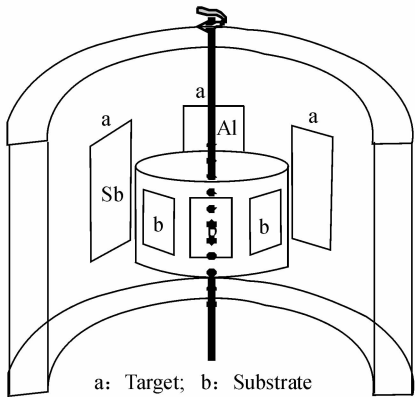


图 1 真空室示意图
Fig. 1 Illustrative diagram of the vacuum chamber

电导率-温度关系由自制的两探针法测量, 测量的温度范围是 $297 \sim 497 \text{ K}$. 样品的透、反射光谱由德国生产的 SPECORD 200PC 紫外-可见分光光度计测量.

2 结果与讨论

2.1 AlSb 多晶薄膜的制备

在直流磁控溅射法制备 AlSb 薄膜过程中, 溅射功率、气压、Al 和 Sb 亚层厚度、亚层数以及退火温度都直接影响薄膜中 Al 和 Sb 的相对含量. Al-Sb 多层薄膜的原子数比与膜厚的关系可表示为:

$$\frac{N_{\text{Al}}}{N_{\text{Sb}}} = \frac{d_{\text{Al}} \cdot \rho_{\text{Al}}}{d_{\text{Sb}} \cdot \rho_{\text{Sb}}} \times \frac{a_{\text{Sb}}}{a_{\text{Al}}} \tag{1}$$

其中, d_{Al} 和 d_{Sb} 分别为 Al 和 Sb 的总厚度; $\rho_{\text{Al}} = 2.7 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{\text{Sb}} = 6.69 \text{ g/cm}^3$ 为 Al 和 Sb 的密度; $a_{\text{Al}} = 26.98$, $a_{\text{Sb}} = 121.75$ 为 Al 和 Sb 的原子量. 由 (1) 式计算出 Al 和 Sb 的总厚度, 根据溅射产率来控制亚层数. 表 1 给出了 AlSb 的结构参数、退火条件以及 XRF 测量结果. 从表 1 看出, Al-Sb 多层薄膜在退火前后组分发生了变化, 退火后的样品都存在少量的 Sb 缺

表 1 Al-Sb 多层薄膜制备参数、退火条件以及 XRF 组分测量结果
Table 1 Layer numbers, annealing conditions and XRF measurement results of Al-Sb films

Sample	Composition/%		Layer number		Layer thickness/nm		Annealing temperature /℃
	Al	Sb	Al	Sb	Al	Sb	
H-5	50.14	49.86	20	20	12/6 ⁽¹⁾	16	As-deposited
H-51	51.98	48.02					540
H-52	52.92	47.08					560
H-53	51.29	48.71					580
H-61	55.06	44.94	10	10	12/6 ⁽¹⁾	16	540
H-63	52.95	47.05					580
H-71	48.18	51.82	30	30	12	16/32 ⁽²⁾	540
H-72	48.80	51.20					580

* (1) The thickness of Al layer is 6 nm for inner 5 layers and 12 nm for other 15 layers, respectively. (2) The thickness of Sb layer is 32 nm for inner 10 layers and 16 nm for other 20 layers, respectively.

失现象,与制备体 AlSb 材料时的情况相同^[16],都是由于 Sb 元素的饱和蒸汽压较高的缘故。

图 2 为 Al-Sb 多层薄膜退火前后的 XRD 测试结果。可以看出,退火前的 Al-Sb 多层薄膜(曲线 1)只有 Sb(003)和(006)的衍射峰。退火后,出现了 AlSb 的衍射峰,并且沿(111)择优取向,其主要 XRD 衍射峰与标准 PDF 卡片相对照,发现与 AlSb 立方晶系的相应衍射峰一致,同时 Sb 的衍射峰随着退火温度的升高而变弱。峰值位于 $2\theta=25.07^\circ$ 、 49.30° 、 51.65° 的衍射峰分别代表了 AlSb 立方相的(111)、(311)和(222)晶面。对比退火前后薄膜的结构知道,Al-Sb 多层薄膜退火后的主要成分是 AlSb,并且衍射峰尖锐、对称。随着退火温度的升高,Sb(003)和(006)衍射峰逐渐消失,说明较高的退火温度有助于 Al 和 Sb 更好的化合。当退火温度高于 600°C 时,薄膜开始出现局部脱落的现象,因此 Al-Sb 多层薄膜的退火温度应低于 600°C 。

根据 X 射线衍射理论,对于立方晶系,由晶面间距与晶格常数的关系式 $d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$ 及公式 $2d \sin \theta = \lambda$,计算出常温下 AlSb 薄膜的晶格常数为 0.61523nm ,比单晶体的理论数值(0.61355nm)略大。根据 Scherrer 公式 $D = K\lambda/b \cos \theta$,由衍射峰半高宽计算出曲线 2、3 和 4 对应的 AlSb 薄膜中晶粒的平均尺寸分别为 24 、 28 和 31nm ,小于共蒸发制备的 AlSb 薄膜的晶粒尺寸^[17]。

2.2 多层 Al-Sb 薄膜退火后的电学性质

多晶半导体薄膜的暗电导率和温度的关系满足下面的方程式：

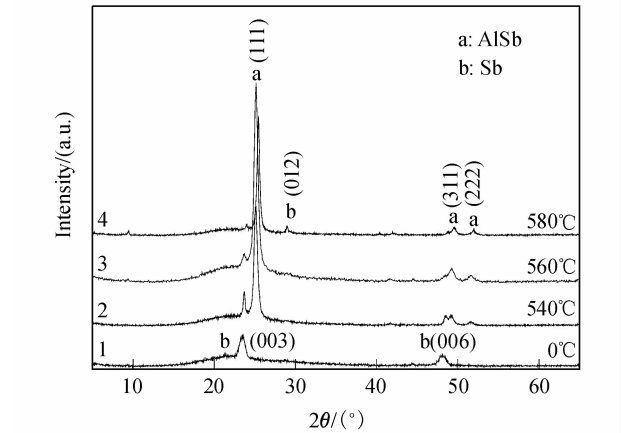


图 2 Al-Sb 薄膜退火前后的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of Al-Sb films before and after annealing
1) H-5, as-deposited; 2) H-51, annealed at 540°C ; 3) H-52, annealed at 560°C ; 4) H-53, annealed at 580°C

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \tag{2}$$

其中, σ 是暗电导率, σ_0 是常数, E_a 是电导激活能, k 是玻耳兹曼常数, T 是温度。对上式取对数。

在 $\ln \sigma \sim 1000/T$ 的曲线上,得到曲线的斜率即可计算出样品的电导激活能。测量了 Al-Sb 多层薄膜不同温度退火后的暗电导率随温度的变化曲线,作出 $\ln \sigma \sim 1000/T$ 的关系曲线,如图 3 所示。从图中看出,升温过程中,在低温阶段(室温 $\sim 140^\circ\text{C}$)暗电导率随温度的升高而缓慢升高;当温度继续升高时,暗电导率与温度呈指数关系上升,表现出与半导体相似的性质。

由图 3 可以得到, 540°C (H-71) 和 580°C (H-72) 退火的样品,在 140°C 以下的电导激活能都为 0.01eV ; 在 $140 \sim 175^\circ\text{C}$ 的电导激活能分别为 0.02 、 0.03eV 。 175°C 以上的电导激活能分别为 0.13 、 0.11eV 。比文献^[3,4,8,15,17]报道的数值小。

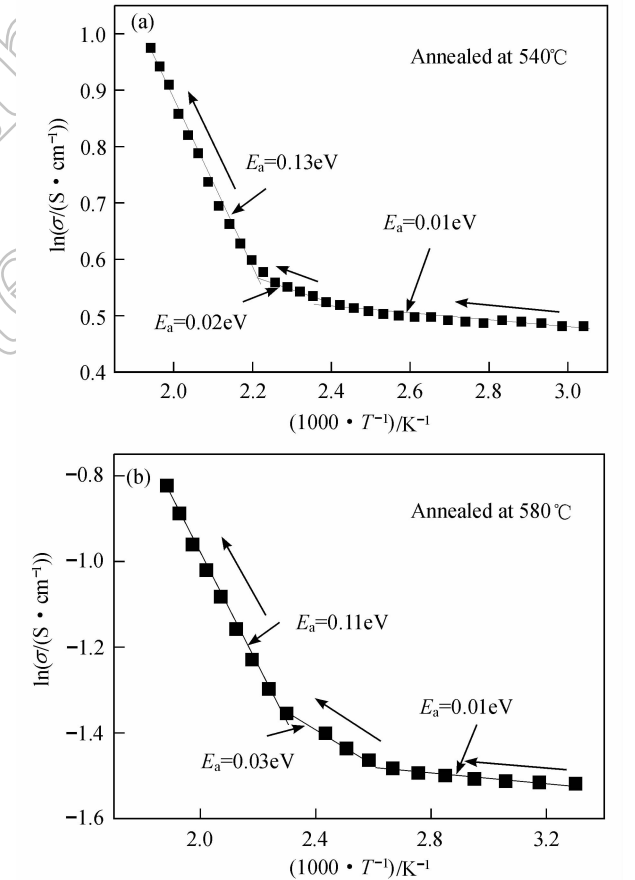


图 3 多层 Al-Sb 薄膜不同温度退火后的暗电导率温度关系曲线图
Fig. 3 Temperature dependence of dark conductivity of multilayer Al-Sb films
(a) H-71 annealed at 540°C ; (b) H-72 annealed at 580°C

在室温 300K 下测量了退火后的 Al-Sb 多层薄膜的 Hall 效应,结果显示为 P 型半导体,载流子浓度约为 10^{19} cm^{-3} , 迁移率为 $1.2 \sim 12.4 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$. Armantrout 和 Yee^[16]认为是在制备过程中,由于 Sb 的缺失使得 AlSb 呈 P 型半导体材料.

2.3 多层 Al-Sb 薄膜退火后的光学性质

图 4 为 Al-Sb 多层薄膜分别在 540℃ (H-61) 和 580℃ (H-63) 退火后的透过谱和反射谱. 从图中看出,退火后的样品在可见光范围内的透过率很低,540℃ 为 5% ~ 30%. 而 580℃ 退火后在 10% 以内. 对比 540 和 580℃ 退火样品的反射图谱可以看出,退火温度高的薄膜反射较弱. 薄膜的吸收系数 α 与透射系数 T 的关系由下面的公式表示:

$$T = (1 - R)^2 e^{-\alpha d} \tag{4}$$

式中, d 为薄膜厚度, R 为反射系数. 由公式(4)得到薄膜吸收系数与波长的关系曲线,如图 5 所示. 可以看出,退火后 AlSb 薄膜的吸收系数均大于 10^4 cm^{-1} , 而且 580℃ 退火比 540℃ 退火得到的薄膜吸收系数更

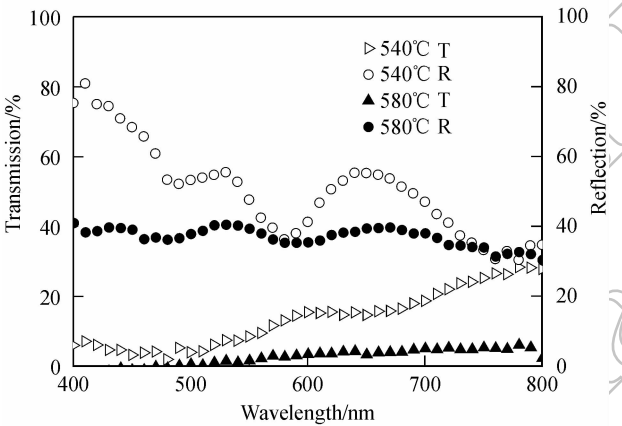


图 4 Al-Sb 薄膜在不同退火温度的透射(T)和反射(R)谱
Fig. 4 Transmission and reflection spectra of Al-Sb films annealed at different temperatures

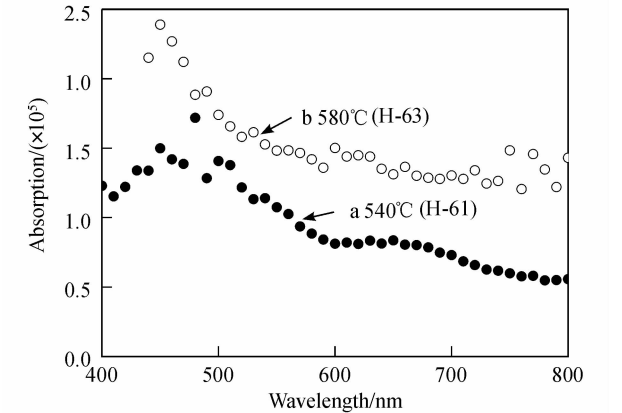


图 5 H-61 和 H-63 样品的吸收系数与波长的关系曲线
Fig. 5 Relationship of the absorption coefficient with wavelength for H-61 and H-63 samples

高. 这个结果与前面 XRD 的结果一致. 由于 540℃ 退火的 Al-Sb 薄膜还存在少量的 Sb 单质,所以会增加薄膜的反射率,减少光吸收;而 580℃ 退火的样品由于化合得到更多的 AlSb,因此反射率较低,吸收系数较高.

半导体材料的吸收系数与光能隙满足 Tauc 公式:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \tag{5}$$

式中, $h\nu$ 为光子能量, A 为常数, E_g 为光能隙, n 是与材料能带结构有关的常数. AlSb 是间接禁带半导体,一般取 $n=2$. 根据公式(5)作出 $(\alpha h\nu)^{1/2} \sim h\nu$ 关系曲线,如图 6 所示,外推曲线当 $(\alpha h\nu) = 0$ 时得到的横截距即为 E_g . 由此得到了 540 和 580℃ 退火样品的光能隙分别为 1.72 和 1.64eV,与共蒸发法^[3-4]制备的 AlSb 薄膜光能隙值相近,比磁控溅射法^[15]和热壁外延法(HWE)^[8]制备的薄膜光能隙值略大. 有文献[18]报道,多晶薄膜的光能隙与薄膜的平均晶粒尺寸有关,晶粒越小,光能隙越大. 对于退火温度较高的 Al-Sb 薄膜,AlSb 的晶粒较大,所以光能隙较低.

2.4 AlSb 薄膜的光伏应用

将退火后的 Al-Sb 多层薄膜作为 P 层,应用于 TCO/CdS/AlSb/ZnTe: Cu/Au 结构的太阳能电池. 其中,CdS 薄膜用化学水浴法制备,ZnTe: Cu 薄膜和 Au 用蒸发法制备,更详细的制备条件参见文献[19-20]. 图 7 是一个典型电池的光 I - V 曲线. 电池的开路电压达到了 107mV,电流为 0.024mA,效率为 0.024%,说明 AlSb 有可能用作太阳能电池吸收层.

3 结论

1) 采用直流磁控溅射法制备了 Al-Sb 多层薄膜,在真空环境退火后得到了 AlSb 多晶薄膜. 薄膜呈立方相结构,晶粒大小在 24 ~ 31nm 之间.

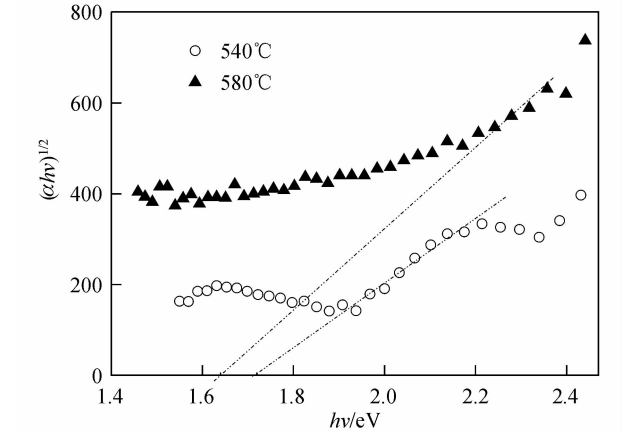


图 6 H-61 和 H-63 样品的 $(\alpha h\nu)^{1/2} \sim h\nu$ 关系曲线
Fig. 6 Relationship of $(\alpha h\nu)^{1/2}$ with $h\nu$ for H-61 and H-63 samples

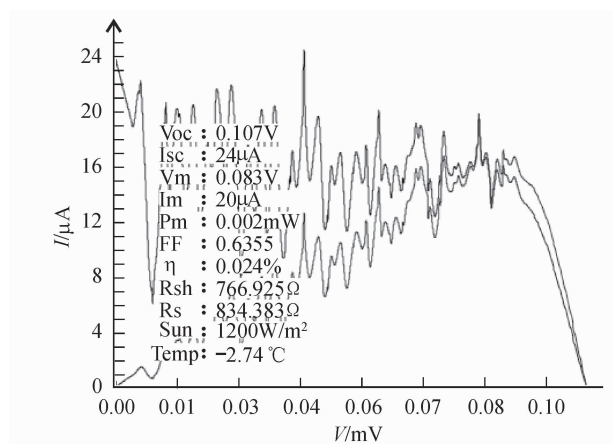


图7 AlSb 薄膜太阳能电池的光 I - V 曲线

Fig. 7 Light I - V curve of a AlSb thin films solar cell

2) 退火后得到的 AlSb 多晶薄膜是 P 型半导体,载流子浓度为 10^{19} cm^{-3} ,迁移率为 $1.2 \sim 12.4 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$. 在 175°C 以上的电导激活能为 $0.11 \sim 0.13 \text{ eV}$ 左右, 175°C 以下的电导激活能为 $0.01 \sim 0.03 \text{ eV}$. 光能隙范围为 $1.64 \sim 1.72 \text{ eV}$.

3) 将退火后的 Al-Sb 多层薄膜用在 TCO/CdS/AlSb/ZnTe; Cu/Au 结构的太阳能电池中,得到了 107 mV 的开路电压.

致谢 感谢四川大学朱居木教授对本文 XRD 测试提供的帮助.

参考文献:

- [1] 贺剑雄,郑家贵,李卫,等(HE Jian-Xiong, *et al*). 物理学报 (Acta Physica Sinica), 2007, **56**(9): 5548-5553.
- [2] 雷永泉,万群,石永康. 新能源材料. 天津:天津大学出版社, 2000:238.

- [3] Johnson J E. *J. Appl. Phys.*, 1965, **36**(10): 3193-3195.
- [4] 姚菲菲,雷智,冯良桓,等. 半导体学报, 2006, **27**(9): 1578-1581.
- [5] Lal K, Srivastava A K, Singh S, *et al.* *Journal of Materials Science Letters*, 2003, **22**(7): 515-518.
- [6] Richards J L, Hart P B, Gallone I M. *J. Appl. Phys.*, 1963, **34**(11): 3418-3420.
- [7] Francombe M H, Noreika A J, Zeitman S A. *Thin Solid Films*, 1976, **32**(2): 259-262.
- [8] Singh Taminder, Bedi T K. *Thin Solid Films*, 1998, **312**(1/2): 111-115.
- [9] Laroux M, Carli A T, Gibart P, *et al.* *J. Cryst. Growth*, 1980, **48**(3): 367-378.
- [10] Linnebach R, Benz K W. *J. Cryst. Growth*, 2006, **290**(1): 29-34.
- [11] Baufay L, Pigeolet A, Laude L D. *J. Appl. Phys.*, 1983, **54**(2): 660-665.
- [12] Mangal R K, Tripathi B, Singh M, *et al.* *Bull. Mater. Sci.*, 2007, **30**(1): 5-7.
- [13] Singh M, Arora J S, Vijay Y K, *et al.* *Bull. Mater. Sci.*, 2006, **29**(1): 17-20.
- [14] Nikam P S, Borse R Y, Pawar R R, *et al.* *Mater. Sci.*, 1997, **20**(7): 1015-1021.
- [15] 陈卫东,冯良桓,雷智,等. 半导体学报, 2006, **27**(3): 541-544.
- [16] Armantrout G A, Yee J H. AlSb as a Potential Photovoltaic Material. Second E. C. Photovoltaic Solar Energy Conference; Proceedings of the International Conference, Berlin (West), 1979: 960-967.
- [17] 宋慧瑾,贺剑雄,武莉莉,等(SONG Hui-Jin, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2009, **24**(3): 517-520.
- [18] 余柏林,祁琼,唐新峰,等(YU Bai-Lin, *et al*). 物理学报 (Acta Physica Sinica), 2005, **54**(12): 5763-5768.
- [19] 李卫,冯良桓,张静全,等. 中国科学 E 辑: 技术科学, 2007, **37**(7): 875-880.
- [20] 宋慧瑾,郑家贵,冯良桓,等(SONG Hui-Jing, *et al*). 物理学报 (Acta Physica Sinica), 2007, **56**(03): 1655-1661.