

# 用共蒸发法制备 AlSb 多晶薄膜\*

姚菲菲 雷 智 冯良桓<sup>†</sup> 张静全 李 卫 武莉莉 蔡 伟 蔡亚平 郑家贵 黎 兵

(四川大学材料科学系, 成都 610064)

**摘要:** 采用元素共蒸发法结合退火处理制成了 AlSb 多晶薄膜. 利用 X 射线衍射、透射光谱、暗电导温度关系等方法研究了薄膜的结构、光学和电学性质. 发现 540 °C 退火后得到的 AlSb 多晶薄膜呈立方相结构, 间接跃迁光能隙为 1.62 eV, 电导激活能约为 0.33 eV. 研究表明, AlSb 薄膜有可能成为新型太阳能电池的重要材料.

**关键词:** AlSb; 退火; 多晶薄膜

**PACC:** 7280E; 7360F

**中图分类号:** TN304.2<sup>†</sup>3

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2006)09-1578-04

## 1 引言

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工作越来越重要. AlSb 是具有闪锌矿结构的 III-V 族化合物半导体, 其光学间接带隙和直接带隙分别为 1.62 eV 和 2.218 eV, 与太阳辐射中的可见光有很好的光谱匹配, 非常适合用作太阳能电池中的光吸收层, 制造成太阳能电池的理论转换效率可高达 27%<sup>[1]</sup>. 另外, 地球上的 Al、Sb 资源丰富, 而且在生产和使用过程中无毒, 有很好的环境相容性, 因此, AlSb 是一种具有潜在应用前景的无毒、环保的新型光电转换材料. 但是迄今将 AlSb 薄膜用于太阳能电池的实验研究文献尚未看到.

目前对 AlSb 材料的研究报道并不多. 区域提纯的 AlSb 往往是 p 型的, 掺 Se 或 Te 后可以将材料改成 n 型<sup>[2]</sup>. AlSb 薄膜的制备方法有: 共蒸发法<sup>[3]</sup>、AlSb 单晶蒸发法<sup>[4]</sup>、热壁外延法<sup>[5]</sup>、磁控溅射法<sup>[6]</sup>等. 共蒸发和热壁外延法都需要在真空条件下对衬底均匀加高温 (约 550 °C). 这些方法意味着, 赋予 Al 和 Sb 原子较高的能量或采用高温过程对 Al 和 Sb 形成共价键是必要的. 上述方法中, 单晶蒸发法需要高纯度单晶, 而制备高纯 AlSb 晶体很困难. 磁控溅射法由于 Al、Sb 原子的溅射速率相差 2 至 3 倍, 它们的密度相差近 2.5 倍, 因此溅射 AlSb 薄膜所用的合金靶难于制造. 对此, 我们采用元素共蒸发法在室温下沉积 Al、Sb, 再通过高温退火工艺制取

AlSb 多晶薄膜, 并研究了退火温度对薄膜结构及性质的影响. 结果表明, 此方法制备出的 AlSb 薄膜, 可望成为新的太阳能电池材料, 进而开发出新型的 AlSb 太阳能电池.

## 2 实验

### 2.1 AlSb 薄膜的制备

实验样品是由我们自行设计的 DM-400 型共蒸发系统制备的, 系统原理图如图 1 所示. 本底真空度为  $2 \times 10^{-4}$  Pa, 两个独立的蒸发源分别加热 Sb 粉末和 Al 丝, 原料纯度均为 99.999%. 蒸发 Sb 粉末用钨舟加热, Al 丝则挂在钨丝舟上加温蒸发, 衬底使用普通玻璃. 为了研究退火前的膜是否属于非晶结构, 沉积了样品 S-20a 和 S-20b, 前者衬底用玻璃, 后者用 Si 单晶片, 二者其他的制备条件完全相同. 用

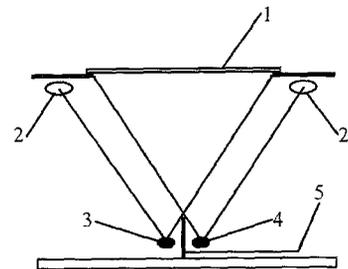


图 1 共蒸发系统示意图 1: 衬底; 2: 石英晶片探头; 3, 4: 蒸发源; 5: 挡板

Fig. 1 Schematic model of vacuum co-evaporation 1: substrate; 2: detector of quartz wafer; 3, 4: sources; 5: partition plate

\* 国家高技术研究发展计划资助项目 (批准号: 2003AA513010)

<sup>†</sup> 通信作者. Email: lh.feng@263.net

两台 LHC-2 膜厚监控仪对两个蒸发源分别进行薄膜厚度和沉积速率的在线监控,使 Al 和 Sb 的原子比尽量接近化学计量比,二者的沉积速率分别为 0.15~0.3nm/s 和 0.2~0.6nm/s.在氮气保护下进行薄膜退火,时间 30min.实验中样品制备及后处理条件见表 1,原子比和膜厚由监控仪测出,监控膜厚与台阶仪测量结果误差在 10%以内.

表 1 样品制备及后处理条件

Table 1 Conditions for preparation and post-treatment of samples

样品号	Al Sb 化学配比	膜厚/nm	退火温度/
S-05	52.5 47.5	50	460
S-06	50.8 49.2	100	460
S-11	50 50	200	540
S-14	57 43	200	540
S-20a	54.4 45.6	200	540
S-20b	54.4 45.6	200	540

### 2.2 测试分析

采用丹东仪器厂生产的 Y-4Q X 射线衍射仪进行 X 射线衍射测试,使用 CuK 辐射,扫描范围(2θ):10°~90°,扫描速度:0.06°/s.采用日本岛津公司生产的 UV-2100 紫外分光光度计测量薄膜透过谱,并计算光能隙.在 AlSb 薄膜上用电子束蒸发法镀 Ni 电极,真空中测量薄膜暗电导率随温度的变化,测试时的升温速率约为 10 °/min.采用美国 Ambios 公司生产的 XP-2 探针式台阶仪精确测量膜厚的变化.

## 3 结果与讨论

### 3.1 结构

退火过程中我们发现薄膜有减薄的现象,50nm 的膜(S-05)在 460 °退火 30min 后,变得很薄,台阶仪已无法精确测出厚度.200nm 的膜(S-11,S-14,S-20a)在 540 °退火后减薄了约 40nm.具体的机理还有待进一步研究.

图 2 给出了退火前后的 XRD 曲线.薄膜退火前(曲线 b)出现了 Sb 的(003),(012),(104)及(006)衍射峰和类似于非晶衍射峰的“馒头”峰,没有 AlSb 相的衍射峰出现.退火前 Si 衬底上薄膜的 XRD 曲线(曲线 c)并无“馒头”峰出现,只有 Si(111)和 Sb 的几个衍射峰出现.说明样品在退火前不是非晶态,“馒头”峰表现的应该是玻璃衬底(曲线 a)的信息.退火前无 AlSb 生成或含量太少,Al 和 Sb 元素以共混状态存在.

低于 500 °退火的样品(曲线 d),只有 Sb 的几个衍射峰和“馒头”峰出现,无 AlSb 的衍射峰,表明

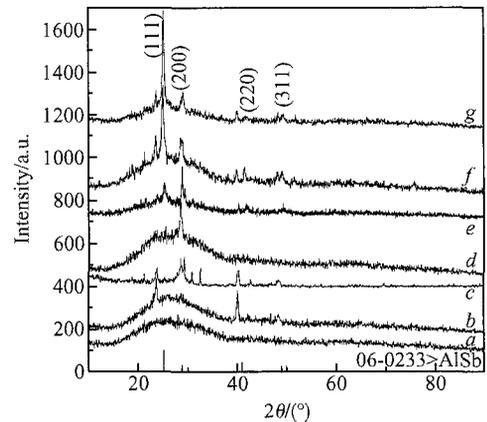


图 2 退火前后薄膜的 XRD 谱 a:glass;b:S-20a,退火前;c:S-20b,退火前;d:S-06,460 °退火;e:S-11,540 °退火;f:S-14,540 °退火;g:S-20a,540 °退火

Fig.2 XRD patterns of thin films a: glass; b: S-20a, as-deposited; c: S-20b, as-deposited; d: S-06, annealed at 460 °; e: S-11, annealed at 540 °; f: S-14, annealed at 540 °; g: S-20a, annealed at 540 °

低温退火可能也没有生成 AlSb.高于 500 °退火的样品(曲线 e, f, g),其 XRD 的主要衍射峰与标准 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 的衍射峰变弱.峰值 2θ=25.16°,29.13°,41.67°和 41.30°分别代表了 AlSb 立方相的(111),(200),(220)和(311)晶面.从图中可看出,样品 S-14(曲线 f)和 S-20a(曲线 g)的主要成分都是 AlSb,只含有微量的 Sb 元素,且衍射峰尖锐、对称,表明晶粒内部的结晶性能良好.样品 S-11(曲线 e)与 S-14 和 S-20a 的 XRD 谱相比较,AlSb 的衍射峰较弱,而 Sb 的衍射峰较强,说明 S-11 经退火后薄膜的成分中 Sb 的含量高于样品 S-14 和 S-20a.由于 AlSb(200)与 Sb(012)的晶面间距相差不大(0.003nm),所以在 2θ=29°时,衍射峰出现重叠和变宽的现象.无论退火前后,XRD 曲线都没有发现 Al 的明显衍射峰.但从退火前的 XRD 曲线没有发现 AlSb 的衍射峰,且其暗电导温度关系呈现金属的特征推测,退火前应该有单质 Al 存在.之所以没有观察到 Al 的衍射峰,是它比 Sb 的衍射峰要弱得多的缘故.

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  $d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$ ,计算出常温下 AlSb 膜的晶格常数为 0.61246nm,比单晶体的理论数值(0.61355nm)略小,最邻近原子间距为 0.2652nm.根据 Scherrer 公式  $D = K / \lambda \cos \theta$ ,由(111)衍射峰半高宽计算出薄膜中晶粒的平均尺寸,大小在 20~30nm 之间.

### 3.2 光学性质

我们对退火前后的薄膜进行了紫外可见透射光谱的测量和分析. 发现退火前的样品即使很薄 (S-05) 时也无光透过, 退火后的样品透过率在 6.5% 以内, 测试结果见图 3. 样品的吸收边较缓慢, 是间接禁带半导体. 根据公式  $h = A(h - E_g)^m$ , 式中  $m$  是取决于跃迁特征的常数, 对于间接跃迁,  $m = 2$ . 图 4 是样品的  $(h)^{1/2} - h$  关系曲线, 由曲线直线部分的横截距得到样品 S-11 和 S-14 的光能隙分别为 1.70eV 和 1.62eV. 此结果比 Taminder 等人<sup>[5]</sup>用热壁外延法制得的 AlSb 薄膜的光能隙值大 0.2eV 左右, 与 Johnson 等人<sup>[3]</sup>用共蒸发法制备薄膜所测得的光能隙值相近.

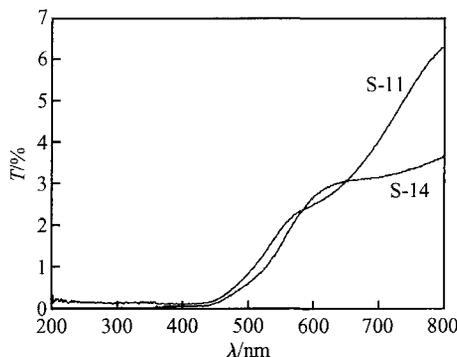


图 3 AlSb 薄膜的透过谱图

Fig. 3 Optical transmission spectra of AlSb thin films

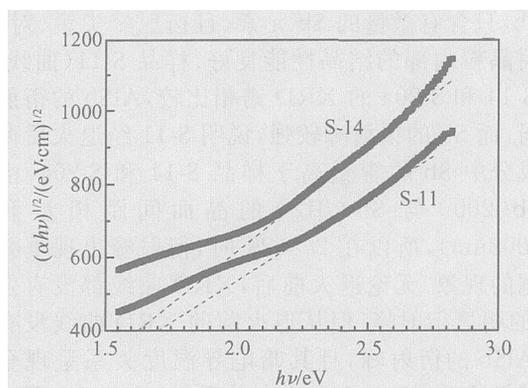


图 4 薄膜的  $(h)^{1/2} - h$  曲线

Fig. 4  $(h)^{1/2} - h$  profile of thin films

### 3.3 电学性质

用热探针方法, 判断出样品 S-20a 退火后为 p 型半导体. 测量了此样品退火前后的暗电导-温度关系, 作出  $\ln \sigma - 1/T$  的关系曲线, 见图 5. 退火前薄膜的电导率随温度的上升而缓慢下降, 无半导体性质, 呈现金属性质, 这也说明刚沉积的薄膜中可能没有 AlSb 生成, 是 Al 和 Sb 的合金膜. 退火后的薄膜与退火前相比, 室温电阻率增加了近 6 个数量级, 暗电

导温度关系呈现出半导体的性质, 由曲线的斜率求得电导激活能约为 0.33eV, 与文献报道<sup>[5~7]</sup>数值相近.

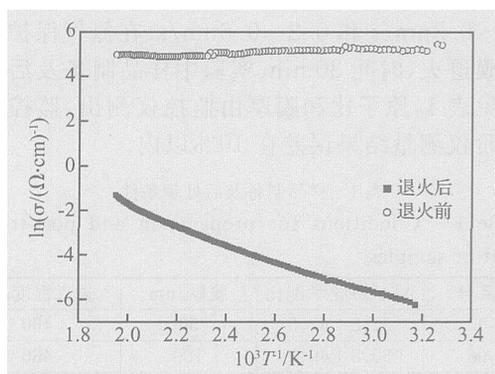


图 5 S-20a 的电导率与温度关系

Fig. 5 Temperature dependence of conductivity of sample S-20a

## 4 结论

用共蒸发工艺结合退火处理制备了 AlSb 多晶薄膜. 衬底处于室温, 大幅度降低了共蒸发设备成本, 同时在沉积过程中不会因衬底温度不均匀影响到薄膜的均匀性. 退火设备容易实现大面积均匀加热, 简单、价廉. 所以此方法的优点是设备简单、价格便宜, 可以制备出大面积的均匀薄膜, 适合工业化生产. 相关技术已经申请专利.

采用 XRD 研究了退火前后薄膜结构的变化, 结果表明退火后得到的多晶薄膜呈面心立方相结构, 晶粒大小在 20~30nm 之间. 采用紫外可见透射光谱研究了薄膜的光学性质, 退火后含微量 Sb 的 AlSb 薄膜透过率低于 6.5%, 光能隙为 1.62eV. 采用暗电导温度关系分析薄膜电学性质, 薄膜退火后呈现半导体性质, 电导激活能约 0.33eV.

## 参考文献

- [1] Lei Yongquan, Wan Qun, Shi Yongkang, et al. New energy materials. Tianjin: Publishing House of Tianjin University, 2000:238(in Chinese) [雷永泉, 万群, 石永康, 等. 新能源材料. 天津: 天津大学出版社, 2000:238]
- [2] Turner W J, Reese W E. Infrared absorption in n-type aluminium antimonide. Phys Rev, 1960, 117(4): 1003
- [3] Johnson J E. Aluminium antimonide thin films by coevaporation of the elements. J Appl Phys, 1965, 36(10): 3193
- [4] Lal K, Srivastava A K, Singh S, et al. Effect of process conditions on microstructural development during thermal evaporation of AlSb thin films. Journal of Materials Science Letters, 2003, 22: 515
- [5] Singh T, Bedi R K. Growth and properties of aluminium antimonide films produced by hot wall epitaxy on single-crystal KCl. Thin Solid Films, 1998, 312: 111

[ 6 ] Chen Weidong, Feng Lianghuan, Lei Zhi, et al. Growth of AlSb polycrystalline films by magnetron sputtering and annealing. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2006, 27(3):541 (in Chinese) [陈卫东, 冯良桓, 雷智, 等. 用磁控溅射和退火方

法制备 AlSb 多晶薄膜. *半导体学报*, 2006, 27(3):541]  
[ 7 ] Blunt R F, Frederikse H P R. Electrical and optical properties of intermetallic compounds. *Aluminum Antimonide*. *Phys Rev*, 1954:578

## Preparation of AlSb Polycrystalline Thin Films by Co-Evaporation\*

Yao Feifei, Lei Zhi, Feng Lianghuan<sup>†</sup>, Zhang Jingquan, Li Wei, Wu Lili,  
Cai Wei, Cai Yaping, Zheng Jiagui, and Li Bing

(*Department of Materials Science, Sichuan University, Chengdu 610064, China*)

**Abstract:** AlSb polycrystalline thin films are prepared by vacuum co-evaporation and post-annealing. The structural, optical, and electrical properties of the films are studied. X-ray diffraction results show that the films annealed at 540 °C are polycrystalline AlSb with a single-phase fcc structure. Optical transmission measurements indicate an indirect optical band gap of 1.62 eV. The activation energy of conductivity is 0.33 eV, as derived from the relation of dark conductivity versus temperature. These results show that AlSb thin films could become important materials for novel solar cells.

**Key words:** AlSb; anneal; polycrystalline thin films

**PACC:** 7280E; 7360F

**Article ID:** 0253-4177(2006)09-1578-04

\* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (No. 2003AA513010)

<sup>†</sup> Corresponding author. Email: lh.feng@263.net