

用磁控溅射和退火方法制备 AlSb 多晶薄膜*

陈卫东 冯良桓[†] 雷 智 张静全 武莉莉 蔡 伟 蔡亚平 姚菲菲
李 卫 黎 兵 郑家贵

(四川大学材料科学与工程学院, 成都 610064)

摘要: 采用磁控溅射法在玻璃衬底上制备 Al/Sb 预制多层薄膜, 然后将 Al/Sb 预制多层薄膜在退火炉中退火得到 AlSb 多晶薄膜. 用 X 射线衍射 (XRD) 法测薄膜结构; 用扫描电镜 (SEM) 测薄膜 Al/Sb 成分比, 结果表明 AlSb 多晶薄膜具有单一的晶相、均匀的结构, 以及粒径大约 20nm 的晶粒. 根据电导率 (\ln) 与温度 (T) 的关系得到电导激活能为 0.21 和 0.32eV, 为制备出适用于太阳能电池的 AlSb 多晶薄膜奠定了一定的技术基础.

关键词: AlSb 多晶薄膜; 磁控溅射; 退火; 太阳能电池

PACC: 8115C

中图分类号: TN03

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2006)03-0541-04

1 引言

AlSb 薄膜是闪锌矿结构的化合物半导体材料, 它在室温下的禁带宽度是 1.6eV. AlSb 很有希望成为在高温下应用的晶体管和 p-n 结二极管的半导体材料. 另外, AlSb 还可以应用于高能光子探测器^[1]. 理论计算表明由于它的禁带宽度 (1.6eV) 可以与太阳光较好的匹配, 理论转换效率和 CdTe, GaAs 相近^[2,3], 是比 Si 更为优越的光电转换材料. 铝和锑在地球上储量丰富, 且无毒, 是很有前景的光电转换材料. 迄今为止, 人们已采用多种方法制备 AlSb 薄膜, 如蒸发法^[4]、分子束外延 (MBE) 法^[5]、激光法^[6] 和热壁外延法 (HWE)^[7] 等. Fracombe 等人^[8] 已经观察到 AlSb 薄膜很强的光伏响应. 但实际上, AlSb 薄膜至今并未在太阳能电池研究中得到关注, 国内外还未见 AlSb 薄膜在太阳能电池中的应用报道.

溅射的方法在制备薄膜上具有易于控制组分、工艺兼容性好的优点^[9]; 同时该方法还适于大面积生产. 本文为探索 AlSb 薄膜在太阳能电池中的应用, 采用磁控溅射的方法在玻璃衬底上制备 Al/Sb 多层薄膜, 然后用退火的方法将 Al/Sb 多层薄膜转变成 AlSb 多晶薄膜, 研究了 AlSb 薄膜的结构及光学、电学性质. 目的是寻找制备适用于太阳能电池的 AlSb 多晶薄膜的有效途径.

2 实验

2.1 薄膜的制备

2.1.1 两靶磁控溅射 Al/Sb 预制多层薄膜

采用 JS500-6/D 型磁控溅射镀膜机, 其溅射室如图 1 所示, 三靶的位置在同一圆柱面上, 样品衬底到三个靶的距离相等, 均为 10cm. 本实验采用了两

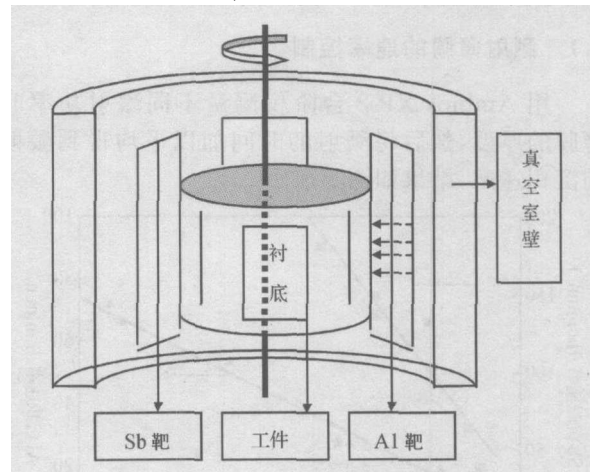


图 1 JS500-6/D 型磁控溅射室示意图

Fig. 1 Schematic diagram of JS500-6/D sputtering room

个靶位, 纯度都为 99.999% 的 Al 靶和 Sb 靶, 尺寸均为 100mm × 200mm. 具体实验条件如下: 本底真空约为 2.8×10^{-3} Pa, 溅射气压约为 0.35 Pa, Al 靶

* 国家高技术研究发展计划资助项目 (批准号: 2003AA513010)

[†] 通信作者. Email: lh.feng@263.net

2005-07-22 收到, 2005-11-26 定稿

的溅射电压为 320V, 电流为 1.0A, 溅射时间为 60s; Sb 靶的溅射电压为 310V, 电流为 0.5A, 溅射时间为 30s. 按照上述条件先在玻璃衬底上沉积一层 Al 薄膜, 然后再在其上沉积一层 Sb 薄膜, 这样先后分别共沉积 4 层 Al 薄膜和 4 层 Sb 薄膜, 得到富 Al 的 Al/Sb 预制多层薄膜.

2.1.2 退火制备 AlSb 薄膜

将 Al/Sb 预制多层薄膜放在管式炉的石英管中. 具体退火条件为: Ar 气氛, 流量 1L/min, 560 , 退火 30min.

2.2 样品的表征

用 Ambios XP-2 台阶仪测量薄膜的厚度; 薄膜的晶体结构用丹东仪器厂生产的 Y-4Q X 射线衍射仪测量, 测量时采用 CuK 辐射测试, X 射线的波长为 0.154184nm. 用日立 S-450 型扫描电镜 (SEM) 的 X 射线能量色散谱仪 (EDS) 测量 AlSb 薄膜中的 Al/Sb 配比. 薄膜的透过谱用岛津公司生产的 UV-2100 型紫外可见分光光度计测量, 测量范围 200~900nm; 扫描步长为 0.5nm. 在 AlSb 薄膜上真空蒸镀“共面”Ni 电极, 在真空暗场中测量薄膜电导率随温度的变化.

3 结果与讨论

3.1 溅射薄膜的速率控制

用 Ambios XP-2 台阶仪测量不同溅射功率时薄膜的厚度, 然后将溅射的时间加以平均得到溅射的沉积速率, 结果如图 2 所示.

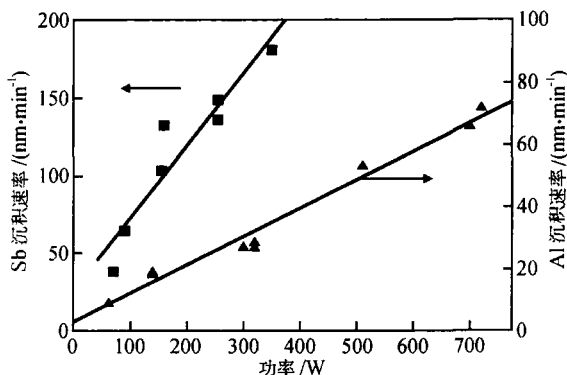


图 2 Al, Sb 沉积速率与溅射功率关系 Al 的溅射功率范围在 62~720W; Sb 的溅射功率范围在 70~350W

Fig. 2 Al, Sb deposition rate as a function of sputtering power Al sputtering power: 62~720W; Sb sputtering power: 70~350W

由图 2 可以看出, Al, Sb 的溅射沉积速率与电源的功率基本成线性关系, 在研究溅射沉积速率的

基础上, 结合计算 Al/Sb 预制薄膜中 Al, Sb 的原子数有:

$$N_{Al} / N_{Sb} = (R_{Al} \times t_{Al} \times \text{Al 的密度} / \text{Al 原子量}) / (R_{Sb} \times t_{Sb} \times \text{Sb 的密度} / \text{Sb 原子量})$$

其中 Al 的密度为 2.70g/cm³, Al 原子量为 26.98; Sb 的密度为 6.68g/cm³, Sb 原子量为 121.75; R 为溅射的沉积速率; t 为溅射时间.

为了使薄膜中 Al, Sb 的原子数比 $N_{Al} / N_{Sb} = 1$, 我们选择了制备 Al/Sb 预制薄膜的条件 (见表 1). 按照该条件制备的 Al/Sb 预制薄膜中 Al 和 Sb 的原子数之比 $N_{Al} / N_{Sb} = 1.08 / 1.0$, 使富 Al 的 AlSb 薄膜具有 n 型半导体性质, Johnson^[10] 认为是 Sb 空位提供的施主.

表 1 制备 Al/Sb 预制薄膜的条件和层数

Table 1 Conditions and number of layers for Al/Sb prefabricated film

本底真空度 ~ 2.8 × 10 ⁻³ Pa, 溅射时的真空度 ~ 0.35 Pa				总厚度/nm
Al		Sb		
溅射电压 320V, 电流 1.0A		溅射电压 310V, 电流 0.5A		~ 350
每层厚度/nm	层数	每层厚度/nm	层数	
32	4	54	4	

3.2 Al/Sb 比例与 XRD 结果

用日立 S-450 型扫描电镜 (SEM) 的 X 射线能量色散谱仪 (EDS) 对退火后得到的 AlSb 薄膜的化学成分进行了分析. 结果表明 AlSb 薄膜中的 Al 和 Sb 的原子数之比大约保持在实验中生长 Al/Sb 预制薄膜中 Al 和 Sb 的比例控制范围内, 如图 3 所示.

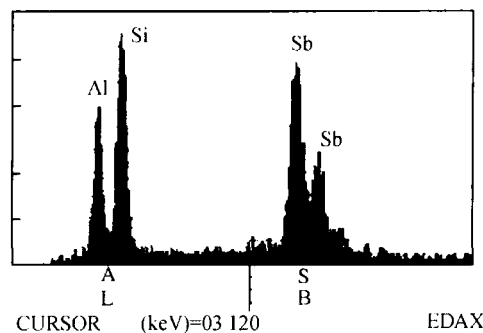


图 3 AlSb 薄膜的 X 射线能谱 Fig. 3 EDS for AlSb film

图 4 分别给出了按照上述条件制备的 Al/Sb 预制薄膜和退火后得到的 AlSb 薄膜的 XRD 图谱. 图中 a 曲线的 23.8°, 48.52° 和 75.88° 峰代表 Sb 的结构, 38.5° 的峰代表 Al 的结构; b 曲线的 25.12°, 28.96°, 41.56°, 49.18°, 51.52°, 66.4° 和 76° 峰代表 AlSb 相的闪锌矿结构. 对于立方晶系, 晶面指数和面间距存在如下关系: $d_{hkl} = a' / \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$, 再结合公式 $2 d_{hkl} \sin \theta = \lambda$, 得 $a = 0.614 \text{ nm}$. 根据谢乐公式 D

$= K / b \cos \theta$, 由 X 射线衍射峰半高宽计算出 AlSb 薄膜晶粒的平均尺寸约 20nm. 图 4 中 *b* 曲线的 18.76 峰代表 AlSb 潮解相 $Al_5Sb_3O_{16}H_2$ 的出现, 可以发现退火后得到的 AlSb 薄膜中的晶相主要是化合物 AlSb 相. 另外, 观察退火后得到的 AlSb 薄膜表面现象发现, 从退火炉中取出两天后出现明显的黑色粉末物.

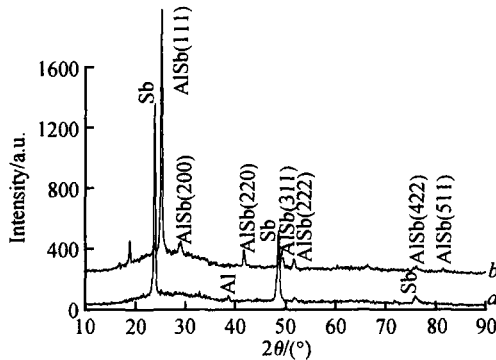


图 4 *a* 曲线为退火前 Al/Sb 预制薄膜的 XRD 图谱; *b* 曲线为退火后 Al/Sb 预制薄膜的 XRD 图谱
Fig. 4 Curve *a* is XRD profiles for Al/Sb prefabricated films; Curve *b* is XRD profiles for Al/Sb prefabricated films annealed

3.3 AlSb 的电学性质

图 5 是测量 AlSb 薄膜电导率随温度变化的关系图. 由图 5 可见从室温开始升温到 321 K 之前电导率随温度的变化缓慢上升, 相应的电导激活能为 0.21eV; 从 321 K 到 513 K, 电导率开始随温度的升高明显地上升, 相应的电导激活能为 0.321eV, 这与 Francombe^[10] 使用蒸发沉积的数据一致.

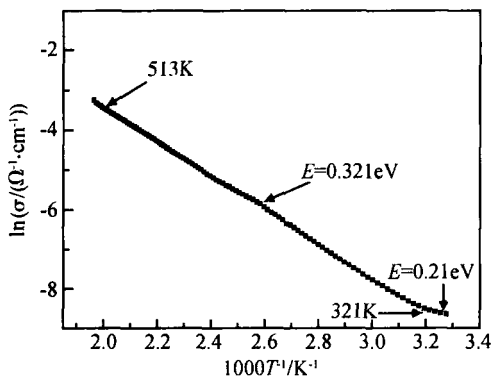


图 5 AlSb 薄膜的电导率与温度关系
Fig. 5 Temperature dependence of conductivity for AlSb film

3.4 AlSb 薄膜的能隙

对 AlSb 薄膜进行紫外可见光谱的测量和分析. 由透射光谱可获得吸收系数 α 和光子能量 $h\nu$ 的

关系, 并作出样品的 $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$ 曲线, 曲线直线部分的横截距给出该样品的光能隙, 如图 6 所示, E_g 大约为 1.56eV.

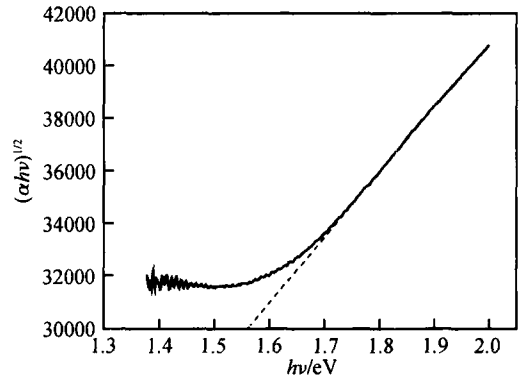


图 6 AlSb 薄膜的 $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$ 曲线
Fig. 6 $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$ profile of AlSb film

4 结论

用磁控溅射和退火的方法制备了 AlSb 薄膜, 并通过 XRD, SEM, 透射光谱和电导率与温度的关系等方法对薄膜的成分和质量进行了分析. 结果表明: (1) 用两靶磁控溅射的方法可以有效地控制 Al, Sb 的比例并制备出均匀的 Al/Sb 预制多层薄膜. (2) 用退火的方法可以将 Al/Sb 预制多层薄膜转变得到 AlSb 多晶薄膜. 在 Al/Sb 的组分为 1.08 的条件下, 退火得到的 AlSb 多晶薄膜为 n 型, 室温电阻率为 $8.7 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$, 电导激活能为 0.321eV. (3) AlSb 多晶薄膜的光能隙宽度在 1.56eV 左右.

致谢 作者感谢朱居木教授对本工作的帮助.

参考文献

- [1] Yu K M, Moll A J, Chan N, et al. Substitutionality of Ge atoms in ion implanted AlSb. Appl Phys Lett, 1995, 66:2406
- [2] Fonash S J. Solar cell device physics. New York: Academic Press, 1981:129
- [3] Zhao Fuxin, Wei Yanzhang. Solar cell and its application. Beijing: National Defence Industry Press, 1985:85 (in Chinese) [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]
- [4] Lal K, Srivastava A K, Singh S et al. Effect of process conditions on microstructural development during thermal evaporation of AlSb thin films. J Mater Sci Lett, 2003, 22:515
- [5] Dasilva F W O, Raisin C, Nonaouara M, et al. Auger and electron energy loss spectroscopies study of the oxidation of AlSb (001) thin films grown by molecular beam epitaxy. Thin Solid Films, 1991, 200:33
- [6] Baufay L, Pigeolet A, Laude L D. Possibility of self-epitaxial growth of laser irradiated AlSb films. J Appl Phys, 1983, 54 (2) :660

- [7] Singh T, Bedi R D. Growth and properties of aluminium antimonide films produced by hot wall epitaxy on single-crystal KCl. *Thin Solid Films*, 1998, 312:111
- [8] Francombe M H, Noreika A J, Zeitman S A, et al. Growth and properties of vacuum deposited films of AlSb, AlAs and AlP. *Thin Solid Films*, 1976, 32:259
- [9] Cao Xin, Luo Jinsheng, Chen Tangsheng, et al. Study of d. c. reactive sputtering deposition AlN films used for GaAs MESFET passivation. *Chinese Journal of Semiconductors*, 1999, 20(8):644 (in Chinese) [曹昕, 罗晋生, 陈堂胜, 等. 直流磁控溅射制备用于 GaAs MESFET 钝化的 AlN 的工艺研究. *半导体学报*, 1999, 20(8):644]
- [10] Johnson J E. Aluminium antimonide thin films by coevaporation of the elements. *J Appl Phys*, 1965, 36:3193

Growth of AlSb Polycrystalline Films by Magnetron Sputtering and Annealing*

Chen Weidong, Feng Lianghuan[†], Lei Zhi, Zhang Jingquan, Wu Lili, Cai Wei, Cai Yaping, Yao Feifei, Li Wei, Li Bing, and Zheng Jiagui

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

Abstract: AlSb thin films are prepared using two-stage processes. Al and Sb are deposited onto a glass substrate by magnetron sputtering to produce Al/Sb prefabricated films. The prefabricated films become polycrystalline after being annealed at 560 in argon atmosphere. Different film structures and compositions are characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. It is found that the polycrystalline AlSb films are uniformly packed with a grain size of about 20nm. Conductance activation energies of 0.21 and 0.32eV are obtained from the dark conductivity temperature curves. This will be useful for future fabrication of AlSb solar cells.

Key words: AlSb polycrystalline thin films; magnetron sputtering; annealing; solar cell

PACC: 8115C

Article ID: 0253-4177(2006)03-0541-04

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

[†] Corresponding author. Email: lh.feng@263.net

Received 22 July 2005, revised manuscript received 26 November 2005

© 2006 Chinese Institute of Electronics