

椭圆偏振光谱表征单晶硅衬底上生长的非晶硅和外延硅薄膜*

吴晨阳 谷锦华[†] 冯亚阳 薛源 卢景霄

(郑州大学物理工程学院材料物理教育部重点实验室, 郑州 450052)

(2011 年 11 月 13 日收到; 2012 年 1 月 15 日收到修改稿)

本文采用射频等离子体增强化学气相沉积 (rf-PECVD) 技术在单晶硅衬底上沉积了两个系列的硅薄膜. 通过对样品进行固定角度椭圆偏振测试, 结果表明第一个系列硅薄膜为非晶硅, 形成了突变的 a-Si:H/c-Si 异质结构, 此结构在 HIT 电池中有利于形成好的界面特性, 对于非晶硅薄膜采用通常的 Tauc-Lorentz 摇摆模型 (Genosc) 拟合结果很好; 第二个系列硅薄膜为外延硅, 对于外延硅薄膜, 随着膜厚增加晶化率降低, 当外延硅薄膜厚度为 46 nm 时开始非晶硅生长. 对于外延硅通常采用 EMA 模型 (即将硅薄膜体层看成由非晶硅和 c-Si 构成的混合层) 拟合结果较好, 当硅薄膜中出现非晶硅生长时, 将体层分成混合层和非晶硅两层, 采用三层模型拟合结果很好. 本文证实了椭圆光谱分析采用不同的模型可对单晶硅衬底上不同结构的硅薄膜进行有效表征.

关键词: 薄膜硅, 异质结, 椭圆偏振光谱

PACS: 78.66.Jg, 73.40.Lq, 07.60.Fs

1 引言

HIT(hetero-junction with intrinsic thin layer) 太阳能电池是在晶体硅上生长一层氢化非晶硅薄膜, 这种电池兼有薄膜电池的低成本和晶体硅高效率的优点. 因此, 近年来受到国内外的广泛关注. 采用本征硅薄膜对晶体硅表面钝化是 HIT 电池制备过程中的关键技术, 硅薄膜的结构直接影响晶体硅表面的钝化效果和 HIT 电池效率^[1,2]. 因此对 HIT 电池中硅薄膜结构进行有效表征具有十分重要的意义. 但是, 由于 HIT 电池中此层硅薄膜的厚度仅为 10—15 nm, 能够有效表征其结构的手段极其有限. 采用透射电镜 (TEM) 可观察到 HIT 电池中硅膜的剖面结构^[3]. 但是, 采用 TEM 制样较为复杂, 并且对样品造成破坏. 而椭圆偏振技术是一种无损测量手段, 具有极高的精度, 能够测量到几个 nm 厚的薄膜的结构信息^[4]. 因此, 椭圆偏振技术可以有

效表征 HIT 电池中硅薄膜的厚度和结构, 目前有关这方面的报道主要集中在研究非晶硅薄膜^[5-7]. 而在同质的晶体硅衬底上硅薄膜容易外延和晶化, 因此运用椭圆偏振技术准确表征不同结构 (外延硅和非晶硅) 的硅薄膜是控制硅薄膜结构、制备优质硅薄膜的前提.

本文采用射频等离子体增强化学气相沉积 (rf-PECVD) 技术在单晶硅衬底上沉积了两个厚度系列硅薄膜, 通过改变沉积参数制备出非晶硅膜和外延硅. 椭圆偏振技术测量了硅膜的介电常数的虚部 ε_2 , 对非晶硅和外延硅膜分别采用不同的模型, 准确给出了单晶硅衬底上硅薄膜的厚度、表面粗糙度和晶化率.

2 实验

采用 PECVD 技术通过改变沉积参数在 n 型单晶硅衬底上沉积非晶硅和外延硅系列薄膜. 单

* 国家高技术研究发展计划 (批准号: 2011AA050501) 资助的课题.

[†] E-mail: gujinh@zzu.edu.cn

晶硅衬底为 n 型 (100)CZ 抛光片, 电阻率为 2—5 $\Omega\cdot\text{cm}$. 单晶硅片采用标准的 RCA 清洗^[8], 放入沉积室之前, 用 1% 的 HF 溶液剥去氧化层^[9]. 第一系列样品沉积参数为: 衬底温度 200 $^{\circ}\text{C}$, 反应室气压 1 Torr (1 Torr = 1.33322×10^2 Pa), 气体总流量 75 ml/min, 硅烷浓度 ($[\text{SiH}_4]/[\text{SiH}_4]+[\text{H}_2]$)4%, 功率密度约 40 mW/cm^2 , 沉积时间分别为 7, 14, 21 和 30 min, 得到四个不同厚度的样品; 第二系列样品沉积参数为: 衬底温度 200 $^{\circ}\text{C}$, 反应室气压 2 Torr, 气体总流量 200 ml/min, 硅烷浓度 ($[\text{SiH}_4]/[\text{SiH}_4]+[\text{H}_2]$) 为 2%, 功率密度约 93 mW/cm^2 , 沉积时间分别为 12, 20 和 35 min, 得到三个不同厚度样品.

椭偏光谱测量采用美国 J. A. Woollam 公司生产的 VASE 型椭偏谱仪, 测量时入射角固定为 70 $^{\circ}$, 在光谱波段范围为 240—950 nm 内, 以 5 nm 为波长间隔, 测量得到薄膜的椭偏参数 ε_2 值, 使用 WVASE32 软件对数据进行分析处理.

3 结果与讨论

图 1 是第一系列样品椭偏光谱测量得到的介电常数的虚部 ε_2 值. 对于 a-Si:H, 其 ε_2 在 3.7 eV 附近有峰值, 而单晶硅则在 3.5 eV 和 4.2 eV 附近有两个峰值^[10]. 从图 1 看出四个样品的均在 3.7 eV 附近出现峰值, 因此该系列样品均为非晶硅薄膜, 在硅薄膜/单晶硅界面处形成了突变的 a-Si:H/c-Si 异质结结构, 此结构有利于降低单晶硅表面的缺陷, 提高硅薄膜对单晶硅表面钝化效果. 图 1(a) 和 (b) 在 3.3 eV 附近出现峰位, 这是由于这两个样品厚度较薄, 与单晶硅衬底的 ε_2 耦合作用而出现的, 这些与有关文献的报道结果是一致的^[11]. 此系列样品沉积参数采用高的硅烷浓度和较低的功率密度有利于形成非晶硅结构. 对于此系列样品采用两层模型进行拟合, 如图 2 所示. 在两层模型中将硅薄膜看成是由硅薄膜体层和表面粗糙层构成, 表面粗糙层看成由 50% 的硅薄膜和 50% 空洞组成, 表面粗糙

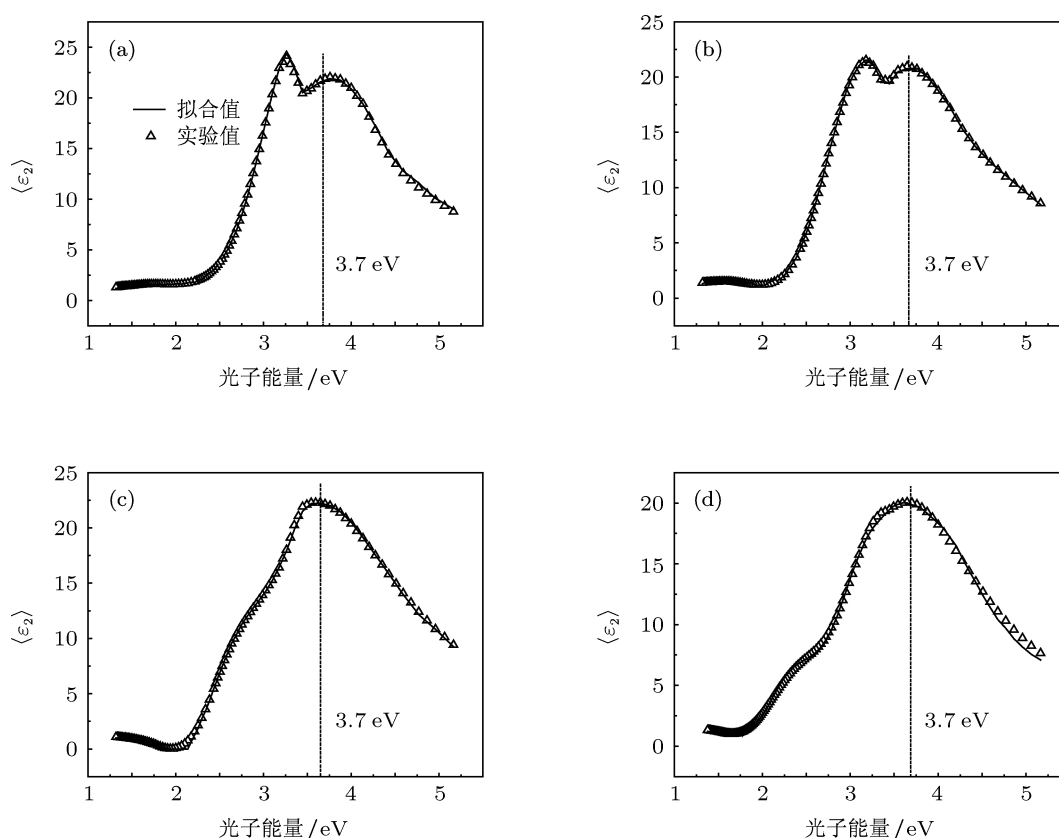


图 1 第一系列样品椭偏光谱测量得到的介电常数虚部 ε_2 (a) 7 min; (b) 14 min; (c) 21 min; (d) 30 min

层的介电常数采用有效介质模型 (EMA) 计算. 由于假设表面粗糙层内存在 50% 空洞, 硅薄膜厚度 $d = d_b + 0.5d_s$ (其中 d_b 是体层厚度, d_s 表面粗糙层厚度). 硅薄膜的光学常数采用通常的 Tauc-Lorentz 摇摆模型 (Genosc) 拟合^[10], Tauc-Lorentz 摇摆模型写为

$$\varepsilon_2 = \begin{cases} \frac{AE_0C(E - E_g)}{(E^2 - E_0^2) + C^2E^2} \times \frac{1}{E}, & E > E_g, \\ 0, & E \leq E_g. \end{cases}$$

$$\varepsilon_1 = \frac{2}{\pi} \int_{E_g}^{\infty} \frac{\xi \varepsilon_2(\xi)}{\xi^2 - E^2} d\xi.$$

对图 1 拟合得到 (a), (b), (c) 和 (d) 样品的厚度 d 分别为 10.7 nm, 18 nm, 31 nm 和 41.3 nm. 在 Tauc-Lorentz 摇摆模型中用到的参数 $A = 184.38$, $C = 2.2057$, $E_0 = 3.82$ eV, $E_g = 1.7465$ eV, 其中 A, C, E_0 和 E_g 分别是震荡系数、扩展系数、 ε_2 的峰值的位置和带隙宽度.

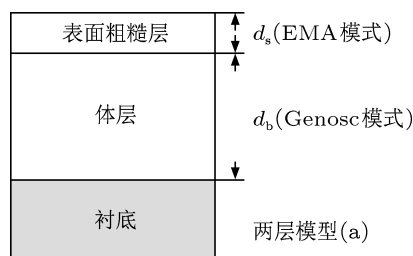


图 2 用于第一个系列样品的两层模型

图 3 是第二系列样品介电常数的虚部 ε_2 椭圆偏光谱实验测量值. 从图 3 看出第二个系列硅膜的 ε_2 值与第一个系列明显不同, 此系列样品的 ε_2 值在 3.5 eV 和 4.2 eV 附近均有峰位, 对应 c-Si 的 ε_2 峰值位置, 故可以判定该系列样品中硅膜有晶化, 即硅薄膜在单晶硅表面部分外延. 由于此系列硅薄膜的硅烷浓度低和功率密度较高, 因此硅薄膜容易晶化形成外延硅. 此时图 2 中的两层模型已不再适用, 我们需要建立新的模型, 如图 4(b) 所示, 将硅薄膜体层看成由非晶硅和 c-Si 构成的混合层, 硅薄膜的介电常数采用 EMA 模型. 采用模型 b 对第二个系列样品 (a) 和 (b) 拟合得到薄膜厚度分别为 20.3 nm 和 41 nm, 晶化率分别为约 55% 和 53%. 从图 3 中可以看出对于样品 (a) 和 (b) 采用模型 b 拟合结果与实验测量值符合很好, 而对样品 (c) 采

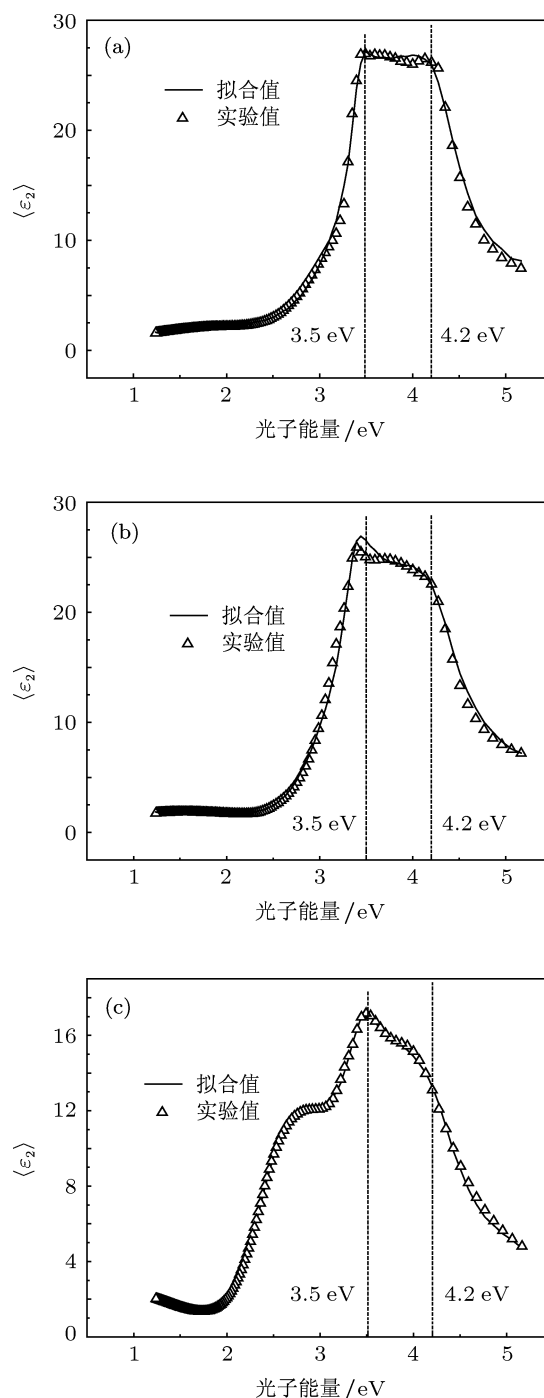


图 3 第二系列样品椭圆偏光谱测量得到的介电常数虚部 ε_2
(a) 12 min; (b) 20 min; (c) 35 min

用此模型拟合结果与实验值偏离较大. 可能的原因是硅薄膜在同质的单晶硅衬底上容易晶化, 因此界面处薄膜硅晶化率高, 随着逐渐远离界面晶化率下降, 当薄膜达到一定厚度之后趋于非晶生长^[11]. 由于硅薄膜结构的纵向不均匀性, 我们将硅薄膜体层分成体层 1 和体层 2, 体层 1 仍是由非晶硅和 c-Si 构成的混合层, 而体层 2 是由非晶硅

构成, 即如图 4(c) 所示的三层模型. 采用模型 c 对样品 (c) 拟合与测量值符合较好, 拟合薄膜厚度 d 为 62 nm, 其中 EMA 层厚度 $d_{b1} = 46$ nm, 非晶体

层厚度 $d_{b2} = 16$ nm, EMA 层的晶化率为 51%. 这说明外延硅薄膜厚度为 46 nm 后开始非晶硅生长.

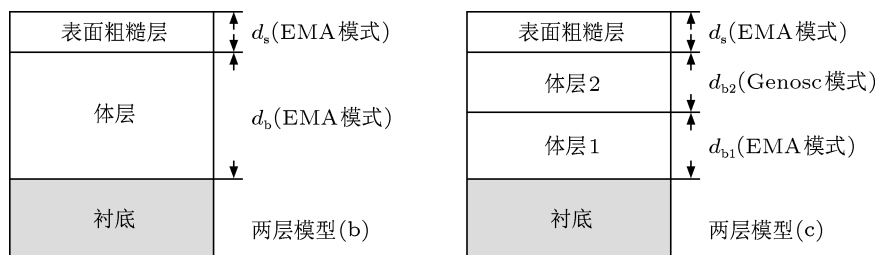


图 4 用于第二个系列样品的两层模型 (b) 和三层模型 (c)

4 结 论

采用 PECVD 沉积技术在单晶硅衬底上分别沉积了两个厚度系列的硅薄膜. 通过改变工艺参数, 在单晶硅表面沉积了非晶硅和外延硅薄膜. 对于非晶硅薄膜, 采用通常的 Tauc-Lorentz 摇摆模型 (Genosc) 拟合结果很好. 而对于外延硅薄膜, 通

常采用 EMA 模型 (即将硅薄膜体层看成由非晶硅和 c-Si 构成的混合层) 拟合结果较好, 当硅薄膜中出现非晶硅时, 将体层分成混合层和非晶硅两层, 采用三层模型拟合结果很好. 在本文实验中拟合结果表明外延硅薄膜厚度为 46 nm 时开始非晶硅生长.

- [1] Fujiwara H, Kondo M 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 032112
- [2] Wang T H, Iwaniko E, Page M R, Levi D H, Yan Y, Branz H M, Wang Q 2006 *Thin. Solid Films* **501** 284
- [3] Fujiwara H, Kondo M 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 013503
- [4] Gao X Y, Feng H L, Ma J M, Zhang Z Y 2010 *Chin. Phys. B* **19** 090701
- [5] Gielis J J, Oever P J van 2008 *Phys. Rev. B* **77** 205329
- [6] Wang T H, Wang Q 2004 *19th European Photovoltaic Energy*

Conference, 7–11 June Paris, France

- [7] Watanabe K, Matsuki N 2010 *Appl. Phys. Express* **3** 116604
- [8] Kern W, Electrochem J 1990 *Soc.* **137** 1987
- [9] Tucci M, Rosa R De, Roca F 2001 *Solar Energy Mater. Solar Cells* **69** 175
- [10] Jellison G E, Modine F A 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 371
- [11] Wolf S D, Kondo M 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 042111

The characterization of hydrogenated amorphous silicon and epitaxial silicon thin films grown on crystalline silicon substrates by using spectroscopic ellipsometry*

Wu Chen-Yang Gu Jin-Hua[†] Feng Ya-Yang Xue Yuan Lu Jing-Xiao

(Key Laboratory of Materials Physics of Ministry of Education, School of Physical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

(Received 13 November 2011; revised manuscript received 15 January 2012)

Abstract

Two series of silicon films on c-Si substrates with different thicknesses are deposited by radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition (rf-PECVD). The structures of samples are investigated by spectroscopic ellipsometry (SE) with fixed angle. The results show that the films are all amorphous for the first series of samples. In such a case an abrupt a-Si:H/c-Si heterojunction is formed which is beneficial for the passivation of the interface of HIT solar cell. For amorphous silicon films, the fitting result is acceptable by using Tauc-Lorentz Genosc model. For the second series, the films are of epitaxial Si at the initial deposition stages, the amorphous fraction increases with the increase of thickness. When the film thickness reaches a critical value of 46 nm, a transition to pure amorphous phase occurs. The epitaxial film shows excellent fitting by using the effective medium approximation (EMA) model under the assumption of the mixture of c-Si phases and a-Si:H. However, we obtain better fitting result by using a three-layer model, whose bulk layer is divided into EMA layer and a-Si layer after the transition to pure amorphous phase. This study indicates that the SE analysis, operated in different models, is effective to characterize different structures of silicon films on c-Si substrate.

Keywords: thin film silicon, heterojunction solar cell, spectroscopic ellipsometry

PACS: 78.66.Jg, 73.40.Lq, 07.60.Fs

* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (863 Program) (Grant No. 2011AA050501).

[†] E-mail: gujinh@zzu.edu.cn.