

外加磁场对磁控溅射制备氮化硅陷光薄膜的影响*

江强 毛秀娟 周细应[†] 裴文龙 邵佳佳 陈明

(上海工程技术大学材料工程学院, 上海 201620)

(2012年9月23日收到; 2013年1月25日收到修改稿)

在基底与靶材之间放置磁性强弱不同的永久磁铁来研究外加磁场对磁控溅射制备氮化硅陷光薄膜的影响. 通过 X 射线衍射、原子力显微镜 (AFM) 以及紫外分光光度计分别测试了外加磁场前后所制备薄膜的组织结构、表面形貌和光学性能. 结果表明, 外加磁场后, 氮化硅薄膜依然呈现非晶结构; 但是表面形貌发生明显改变, 中心磁场 1.50 T 下, 薄膜表面为特殊锥状尖峰结构“类金字塔”的突起, 而且这些突起颗粒垂直于基底表面; 在可见光及近红外范围内, 中心磁场 1.50 T 下的薄膜样品平均透射率最大, 平均透射率达到 90% 以上, 比未加磁场的样品提高了近 1 倍, 具有很好的陷光特性.

关键词: 外加磁场, 磁控溅射, 氮化硅薄膜, 陷光效应

PACS: 81.15.Cd, 75.75.Kw, 42.25.Bs

DOI: 10.7498/aps.62.118103

1 引言

陷光技术是提高太阳能电池光吸收及减少材料厚度进而降低成本的有效手段之一. 大量的研究表明, 在太阳能电池中引入陷光结构有利于提高太阳能电池的短路电流和转换效率. 在太阳能电池表面制备具有陷光结构的薄膜, 增加光在其中的光程而增加光吸收, 也可在入射光全波段内实现无选择性的增透效果^[1]. 张维佳等^[2]以 NaOH/异丙醇为反应液, 刻蚀硅基底的绒面制备实验, 得到具有完整规则的“金字塔”结构的纳米硅薄膜太阳能电池, 电池效率比无绒面结构电池提高 2.4%, 但存在废液处理、溶液浓度稳定性控制以及异丙醇易挥发等问题, 且得到形貌均匀的陷光结构有一定难度. Rensselaer 工艺学院研究者^[3]将特殊涂层逐层叠加成特定结构, 提高了减反射效果, 但面临工艺设备昂贵、工艺程序复杂等问题. Solanki 等^[4]提出的多孔层制备技术可以精确控制厚度, 也有效地提高了太阳能电池的效率, 但依然没有摆脱化学药剂废液处理等问题. 磁控溅射技术由于其自身的优点, 在实验和生产中得到了广泛的

应用^[5,6].

磁场下气相沉积作为一种物理蒸发手段容易在原子范围内调控薄膜的生长过程, 外加磁场的引入促进原子和分子有规则地进行排列和迁移, 而影响到材料的组织和性能. 刘洪祥等^[7]利用弱磁场对 SnO₂ 薄膜性能的影响, 大大提高所制薄膜的电性能. Asai 等^[8]在强磁场中研究了 Zn 和 Bi 在不同基底上的沉积生长行为. 氮化硅薄膜具有化学稳定性高、绝缘性好、光学性能良好等特性, 在微电子工业、元器件钝化、太阳能电池等方面具有广泛的应用. 近年来, 非晶结构的氮化硅薄膜作为太阳能电池的减反射膜和钝化层正逐渐引起人们的关注^[9]. 目前, 有关氮化硅薄膜制备及条件对薄膜性能的影响研究有较多的报道, 但大都集中在氮化硅薄膜的化学成分比、折射率以及光电性能与工艺参数之间的关系等^[10].

本文主要研究外加磁场对磁控溅射制备氮化硅陷光薄膜的影响, 并对所制备的薄膜检测分析, 讨论磁场对氮化硅薄膜生长过程的影响, 同时运用数学模型来验证氮化硅薄膜表面的特殊锥状尖峰类“金字塔结构”的陷光效果.

* 上海工程技术大学研究生科研创新项目 (批准号: 2011yjs18) 和上海高校一流学科建设计划 (批准号: YLJX12-2) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: zhouxuying@smail.cn

2 实验

采用型号为 FJL560D2 型超高真空磁控离子溅射镀膜仪在石英玻璃基底 ($4\text{cm} \times 8\text{cm} \times 1\text{mm}$) 上沉积氮化硅薄膜 (氮化硅靶材: $60\text{mm} \times 3.5\text{mm}$ 、纯度 99.999%). 沉积前依次用丙酮、无水酒精超声振荡清洗 30 min, 再用去离子水冲洗晾干后放入镀膜设备中. 抽高真空至本地真空度 $2.0 \times 10^{-4}\text{Pa}$, 充入高纯 Ar 气. 实验用磁控溅射装置的示意图如图 1 所示, 为了避免微粒物落到基底上, 采用基底在上靶材在下的结构, 即由下向上溅射; 靶-基之间先后放置磁性不同的柱形稀土永磁铁 (中心磁感应强度约 0.35 T, 0.64 T, 0.92 T, 1.23 T 和 1.50 T), 磁场方向为竖直向上方向. 溅射时工作气压为 1.0 Pa、溅射功率为 160 W、溅射时间为 45 min. 薄膜样品的表面形貌由上海爱建 AJ-IIIa 型原子力显微镜扫描观察, 采用“轻敲模式”, 薄膜的组织结构分析是使用荷兰帕纳科公司生产的 X'Pert Pro XRD 装置, X 射线电压为 40 kV; 光学性能是采用美国 Agilent 8453 型紫外-可见分光光度计检测.

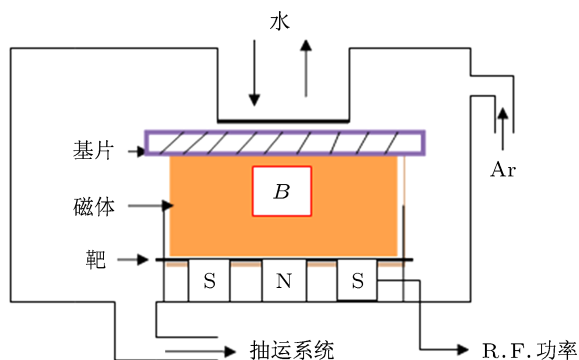


图 1 实验装置示意图

3 结果与讨论

3.1 薄膜的结构分析

图 2 是在中心磁场为 0, 0.35 T 和 1.50 T 环境下所制备薄膜的 XRD 图谱. 其中谱线 1 表示的是加 1.50 T 磁场, 谱线 2 代表的是加 0.35 T 磁场, 谱线 3 则是未加磁场. 图 2 的三条谱线均在 22° 附近具有非常宽的馒头峰, 未显示晶相的衍射峰, 因此, 薄膜均处于非晶或微晶状态. 虽然加入磁场, 馒头峰的峰宽变化并不明显, 依然未能改变其结构类型

或者对薄膜的晶体类型影响不大, 然而非晶态的氮化硅薄膜是太阳能电池减反膜的关键材料, 因为晶粒界面会引起光电散射而导致透射率降低, 并且杂质很容易沿晶粒界面移动而对电池性能产生不利的影响. 可见采用射频磁控溅射法制备氮化硅薄膜用作太阳能电池减反膜更具有优势 [9].

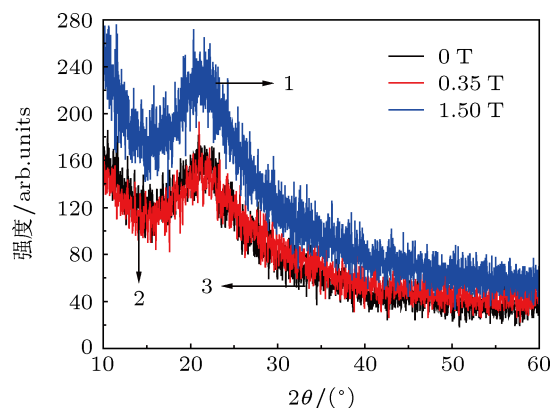


图 2 不同磁场条件下制备薄膜的 XRD 图谱

3.2 薄膜表面形貌的 AFM 观察

为了验证外加磁场对薄膜表面形貌影响较大的观点, 对所制备样品表面作了 AFM 观察分析, 结果如图 3, 图 4 和图 5 所示. 从图 3 和图 4 可以明显看出薄膜表面颗粒聚集状态, 呈现特殊锥状尖峰类金字塔结构, 1.50 T 磁场环境中制备的薄膜质量更为良好. 从平面图也可以看出 1.50 T 磁场环境下制备的薄膜的颗粒更大, 其颗粒高度差约为 12.20 nm, 均方根粗糙度为 1.569 nm, 所扫描区域内颗粒的平均直径约为 18.633 nm.

由图 3, 图 4 和图 5 的对比中发现: 在溅射参数一致时, 未加磁场制备的薄膜颗粒大小不一、平整度较差, 且平铺在表面; 外加不同大小的磁场后, 薄膜的颗粒的大小、颗粒的均匀度及排列次序性均得到了良好的改观. 颗粒大都呈特殊锥状尖峰结构突起, 而且这些突起颗粒垂直于基底表面. 此外, 1.50 T 的磁场比 0.35 T 的磁场更能强化薄膜颗粒的饱满度. 当然, 陷光效果的好与坏更依赖于陷光结构的完善程度及其覆盖率.

沉积过程中外加磁场有助于颗粒的长大并有规则的排列, 且强磁场下影响的更大. 这也验证了前文中提到的磁场改变原子和分子的排列、匹配和迁移等行为, 从而对表面形貌产生较大的影响.

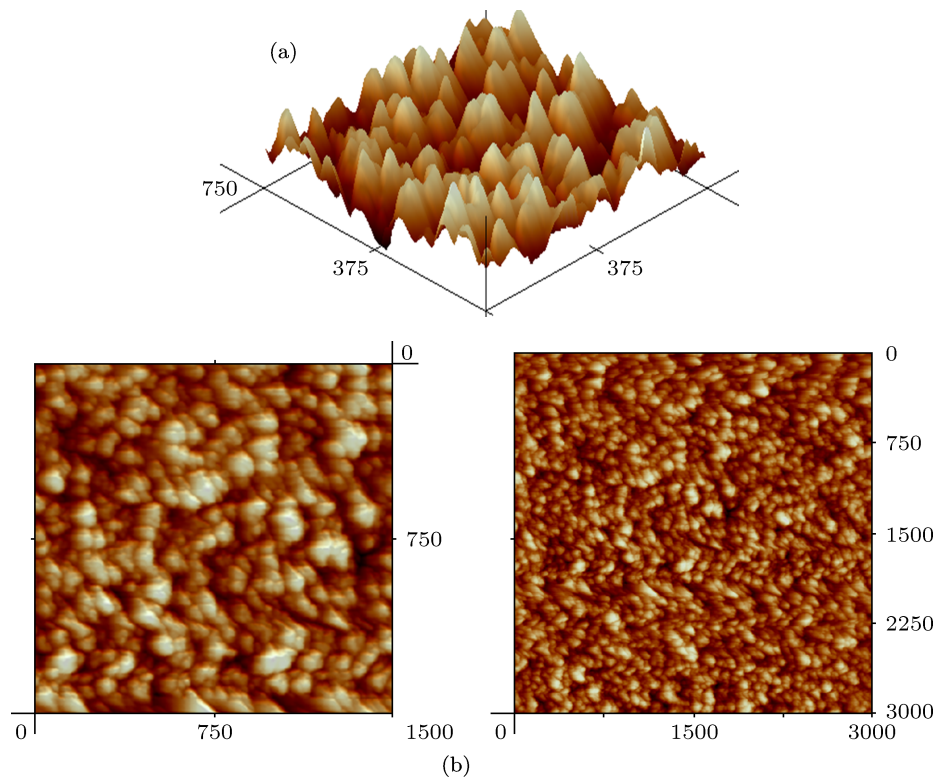


图3 1.50 T下薄膜表面 AFM 三维图和二维图 (a) 1.50 T下薄膜表面 AFM 三维图; (b) 1.50 T下薄膜表面 AFM 二维图

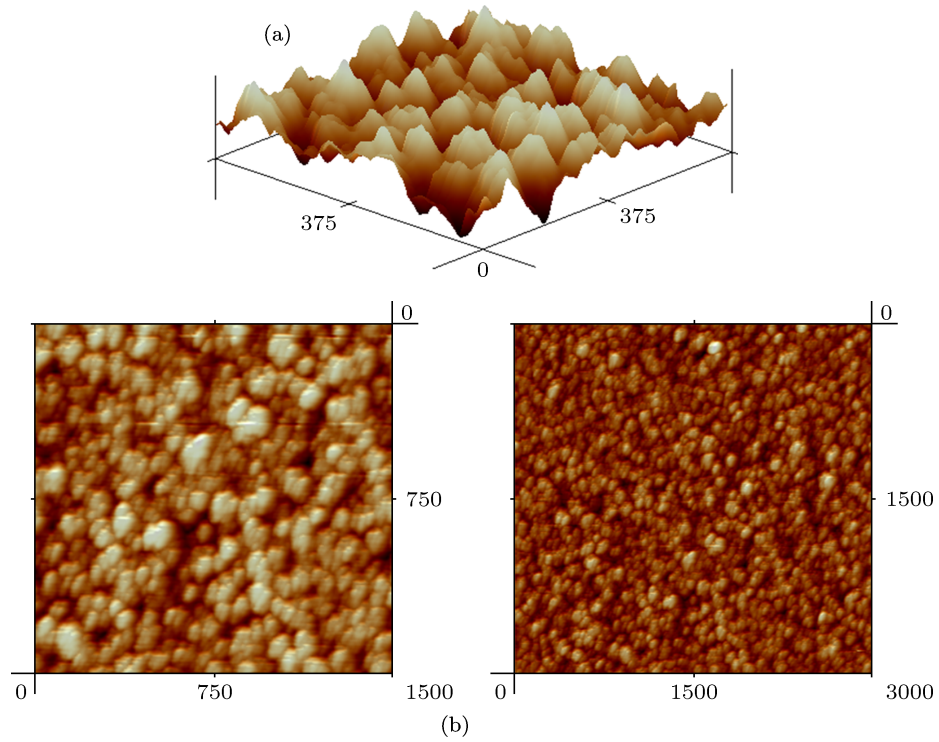


图4 0.35 T下薄膜表面 AFM 三维图和二维图 (a) 0.35 T下薄膜表面 AFM 三维图; (b) 0.35 T下薄膜表面 AFM 二维图

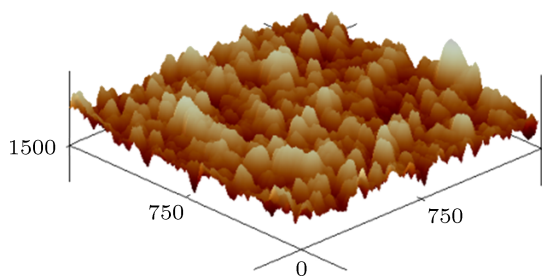


图5 0 T下薄膜表面 AFM 三维图

3.3 薄膜的光学性能

图6为本组实验样品在波长为200—1100 nm范围内薄膜的透射率与波长的关系图。由图6可看出, 1.50 T 磁场下制备的薄膜透射率在整个波长范围内最高, 其中可见光范围内的透射率平均在90%左右, 同时 0.35 T 磁场下制备的样品透射率在可见光波长范围内平均也达到70%; 然而未加磁场的样品平均透射率只有1.50 T下的一半。由此说明: 外加磁场的引入确实影响了薄膜的性能, 这主要是由于薄膜表面形貌的改变而引起, 即外加磁场后所获得的氮化硅薄膜确实具有良好的陷光特性, 尤其是强磁场的引入。此外, 随着外加磁场的不断增大, 薄膜的透射率也逐步增加, 但不等于说透射率会无限制地增加, 可以预测到, 磁场超过1.50 T后, 薄膜透射率的增幅不会太大。结合前文的分析, 得出结论: 外加磁场的引入, 可以有效地提高氮化硅薄膜的透射率, 且磁场在1.50 T上下比较适宜。

4 讨论

4.1 磁场的分布及磁场中的粒子运动的分析^[11]

由实验结果来看, 外加磁场的引入是薄膜表面形貌和性能改变的主要原因。在此, 分析空间磁场分布尤为重要。在实验装置中, 外加磁场围绕中心轴线对称的, 为此建立图7所示的三维坐标系, 运

用磁荷理论对磁场进行模拟并计算磁铁上表面中任意一个面元($rdrd\theta$)磁荷在空间任意处(x,y,z)产生的磁场强度。

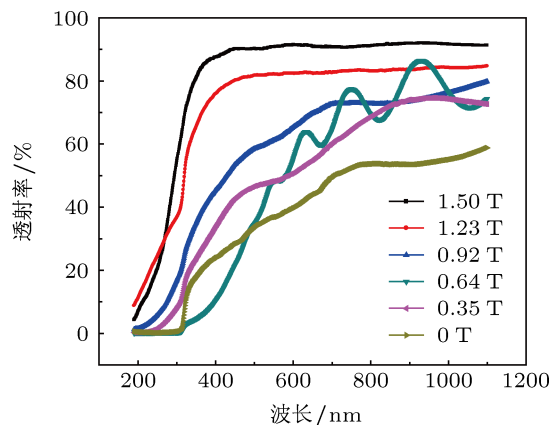


图6 不同磁场条件下制备薄膜的透射率

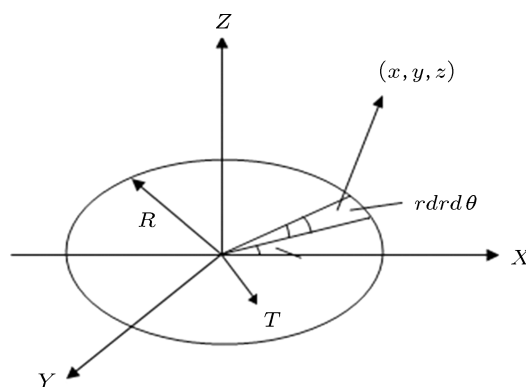


图7 磁场模型坐标图

根据磁荷理论, 并参考图7可得

$$H = \frac{1}{4\pi\mu_0} \cdot \frac{\sigma_r dr d\theta}{r^2} r. \quad (1)$$

(1) 式的含义是磁铁上表面的一个微小面元磁荷在点(x,y,z)处的磁场强度, 式中的 r 代表从 $rdrd\theta$ 到该点的位移, σ 代表磁铁表面的磁荷密度。由此, 可对整个上表面进行积分得

$$H_x = \frac{1}{4\pi\mu_0} \int_0^{2\pi} \int_0^R \frac{\sigma(x - r \cos \theta) r d\theta dr}{(\sqrt{(x - r \cos \theta)^2 + (y - r \sin \theta)^2 + z^2})^3}. \quad (2)$$

$$H_z = \frac{1}{4\pi\mu_0} \int_0^{2\pi} \int_0^R \frac{\sigma_z r d\theta dr}{(\sqrt{(x - r \cos \theta)^2 + (y - r \sin \theta)^2 + z^2})^3}, \quad (3)$$

H_x, H_z 分别表示 (1) 式在对整个上表面磁荷积分后在 X 和 Z 方向上的分量. 运用

$$\begin{aligned} & \iint_{D(x,y)} f(x,y) dx dy \\ &= \iint_{D(x,y)} f(x(u,v), y(u,v)) \cdot \left| \frac{\partial(x,y)}{\partial(u,v)} \right| du dv, \end{aligned} \quad (4)$$

可得

$$H_x = \frac{\sigma}{4\pi\mu_0} \left(\ln \frac{\sqrt{(x+R)^2 + z^2 + R^2} - R}{\sqrt{(x+R)^2 + z^2 + R^2} + R} - \ln \frac{\sqrt{(x-R)^2 + z^2 + R^2} - R}{\sqrt{(x-R)^2 + z^2 + R^2} + R} \right), \quad (5)$$

$$H_z = \begin{cases} \frac{\sigma}{4\pi\mu_0} (A - B), & (x \geq R), \\ \frac{\sigma}{4\pi\mu_0} (A + B + \pi), & (-R < x < R), \\ \frac{\sigma}{4\pi\mu_0} (B - A), & (x \leq -R), \end{cases} \quad (6)$$

其中

$$A = \arcsin \frac{(R^2 - z^2)[(x+R)^2 + z^2] - 2R^2z^2}{[(x+R)^2 + z^2](R^2 + z^2)},$$

$$B = \arcsin \frac{(R^2 - z^2)[(x-R)^2 + z^2] - 2R^2z^2}{[(x-R)^2 + z^2](R^2 + z^2)}.$$

H_x, H_z 分别表示为整个磁铁上表面的磁荷在空间任意点 (x, y, z) 处的磁场强度在 X 和 Z 方向的分量. 当 y 为 0 时, 空间任意点 (x, y, z) 就是在平面 XOZ 内, H_x, H_z 就反映在平面 XOZ 内任意点的磁场强度. 由于外加磁铁呈圆柱形, 空间磁场分布为环绕中心轴线轴对称, 整个空间任意点的磁场强度也就可以计算出来. 根据分析, 并运用磁力线永不相交原则, 对磁铁的上下表面磁场分布进行模拟, 结果如图 8 所示.

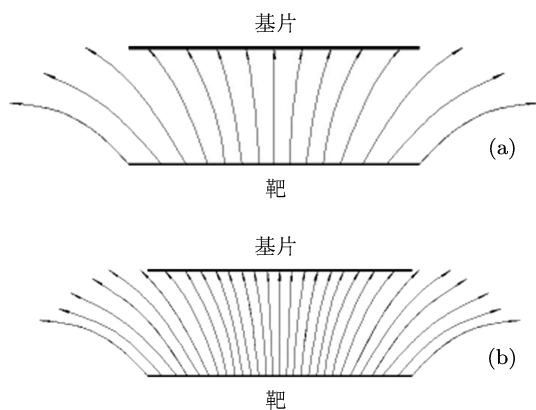


图 8 模拟磁场分布图; (a) 0.35 T; (b) 1.50 T

根据空间缓变的梯度磁场中带电粒子运动的理论^[12], 带电粒子在向强磁场方向运动的过程中, 不论粒子带何种电荷, 都会受到一个由磁场梯度引起的作用力, 方向为指向弱磁方向. 而溅射靶材原子具有磁矩 μ , 在 (5) 和 (6) 式所表示的空间磁场中受到大小为 $F = \mu_0\mu\Delta H_0 = \mu\Delta B_0$ 的作用力, 其中 ΔB_0 为偶极子中心 O 点处的磁场强度梯度. 这些作用力对带电粒子或者原子不做功, 只能改变运动粒子的横向、纵向的动量分量之间的相互转移, 进而引起成膜粒子从靶材表面运动到基片的过程中, 纵向 (Z 方向) 的动量分量不停地转移到横向 (平行膜面方向) 的回旋动量分量. 因此, 到达基片的粒子具有较大的迁移能力, 同时对薄膜的破坏作用小^[13]. 再根据薄膜生长规律, 气相原子的高的迁移能力, 便于粒子运动分布平整, 从统计学的观点看, 聚集状态符合正态分布效应的岛状结构, 即“类金字塔”结构. 此外, 外加磁场后, 二次电子较长时间被约束, 并围绕磁力线垂直于靶材的方向作螺旋型运动, 电子的运动路径被大大增长了, 与其他粒子的碰撞概率也大大提高了, 在溅射空间中的离子密度随之提高. 所以靶材附近离子浓度比较高, 自然地溅射出更多的靶材粒子沉积到基片上. 磁场越强, 单位时间内飞溅出的粒子就越多, 沉积的粒子就更容易聚集为岛状形态.

5 数学模型的建立与分析

大量的研究表明, 金字塔结构确实具有很好的陷光特性. 图 9(a) 为顶角为 90° 的二维金字塔陷光结构图. 当一束光垂直射到金字塔的某个侧面后, 入射光在表面的 A 点发生第一次反射和折射, 从 A 点的反射出的光线又作为 B 点的入射光线并在 B 点发生第二次反射和折射. 这样, 原来的入射光就等于被吸收了两次, 增加了光程, 减少了反射. 当顶角为 60° 时, 如图 9(b) 所示, 同样的一束光在这样的金字塔结构表面发生了三次反射和折射, 分别是图中的 A, B, C 三点; 当顶角为 30° 时, 同样的一束光就会在图 9(c) 中的 A, B, C, D, E 五点处发生五次反射和折射. 可以证明, 金字塔的顶角越小, 入射光线发生的反射和折射次数就越多, 对入射光线的吸收也就越高, 反射的也就越少, 减反射效果会更佳^[14]. 但实际上, 由于重力和重心的作用, 金字塔的顶角不能无限小. 在刻蚀单晶硅时, 限于单晶硅的晶体结构, 经过计算每个金字塔的顶角最低只能

为 $70^{\circ}32'$ ^[15]. 运用磁控溅射方法, 外加磁场来控制氮化硅薄膜直接在硅基片的生长无需考虑单晶硅的晶体结构的限制. 这也体现出磁控溅射法有别于刻蚀等方法的优势.

理想的陷光结构应该是体积较小、大小均匀、覆盖率高的金字塔结构. “金字塔”尺寸太小起不到陷光的作用, 太大则易因重力原因面出现崩塌, 导致表面结构受损, 同时对后期的制备电池表面电极带来不利的影响. 所以大小均匀、适度的“金字塔”形状是最有利于减反射效果. 本实验中, 1.50 T 下

试样的陷光结构体积较小, 平均每个颗粒的直径为 18.6 nm, 颗粒的高度高度差 12.20 nm, 将颗粒形状近似看作等腰三角形后, 计算出顶角为 $71^{\circ}36'$, 介于 60° 与 90° 之间, 而 0.35 T 下试样颗粒近似后的顶角为 $89^{\circ}42'$. 由上文分析可知, 1.50 T 下的薄膜对光线的反射次数比 0.35 T 下的多, 因而透射率更高. 结合薄膜 AFM 图像看, 而未加磁场的薄膜表面陷光结构不太理想, 不如外加磁场后的薄膜更符合理想陷光结构的要求, 因而透射率比较低.

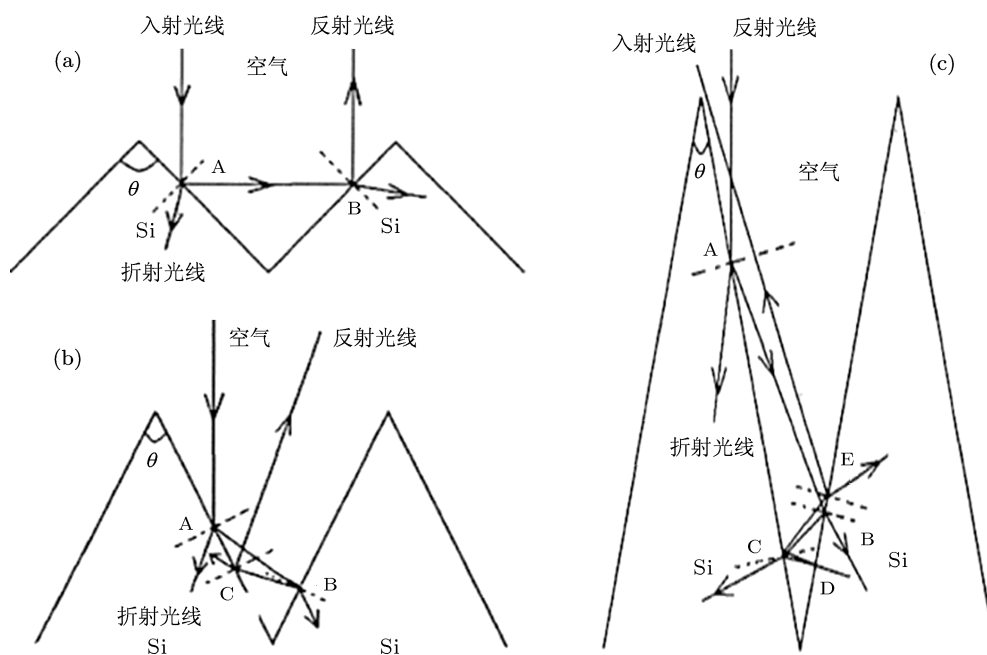


图9 二维金字塔陷光结构图^[14] (a) 两次反射、顶角 90° ; (b) 三次反射、顶角 60° ; (c) 五次反射、顶角 90°

6 结论

在基底石英玻璃表面附近外加磁场, 实现对磁控溅射制备氮化硅陷光薄膜的控制. 通过分析得出如下结论: 外加磁性强弱不同的磁场, 氮化硅薄膜的非晶结构没有实质性的变化; 但是, 薄膜的表面

形貌发生了较大的变化, 尤其是强磁场下更为明显. 由于外加磁场的引入, 促进原子和分子有规则地进行排列和迁移, 薄膜形貌出现了较为理想的类金字塔陷光结构, 透射率较未加磁场的有了明显地提高, 具有良好的陷光特性.

- [1] Bao J Y, Guo Z Y, Xi X X, Jeffrey Y, Subhendu G 2010 *Phys. Status solidi. A* **207** 671
- [2] Jia S L, Zhang W J, Liu H, Zhang X Q, Guo W, Wu J 2009 *Electronic Components and Materials* **28** 32 (in Chinese) [贾士亮, 张维佳, 刘浩, 张心强, 郭卫, 吴惊 2009 电子元件与材料 **28** 32]
- [3] Kuo M L, Poxson D J, Kim Y S 2008 *Opt. Lett.* **33** 2527
- [4] Solanki C S, Bilyalov R R, Poortmans J 2004 *Electrochem. Soc.* **151**

307

- [5] Wu Z G, Zhang W W, Bai L F, Wang J, Yan P X 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1687 (in Chinese) [吴志国, 张伟伟, 白利峰, 王君, 闫鹏勋 2005 物理学报 **54** 1687]
- [6] Zhang D H, Wang Q P, Xue Z Y 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1484 (in Chinese) [张德恒, 王卿璞, 薛忠营 2003 物理学报 **52** 1484]
- [7] Liu H X, Wei H L, Liu Y H, Liu Z L 2001 *Function Mater.* **32** 603 (in

- Chinese) [刘洪祥, 魏合林, 刘艳红, 刘祖黎 2001 功能材料 **32** 603]
- [8] Tahashi M, Sassa K, Asai S 2002 *Materials Transactions* **43** 2813
- [9] Kessels W M M, Hong J, Van Assche F J H 2002 *American Vacuum Society* **20** 1704
- [10] Yu W, Liu L H, Hou H H, Ding X C, Han L, Fu G S 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 0687 (in Chinese) [于威, 刘丽辉, 侯海虹, 丁学成, 韩理, 傅广生 2003 物理学报 **52** 0687]
- [11] Zhao X M, Di G Q 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 0306 (in Chinese) [赵新民, 狄国庆 2004 物理学报 **53** 0306]
- [12] Ma T C, Hu X W, Chen Y H 1988 *Plasma physics principle* (Hefei: University of Science and Technology of China Press) P100 (in Chinese) [马腾才, 胡希伟, 陈银华 1988 等离子体物理原理 (合肥: 中国科技大学出版社) 第 100 页]
- [13] Zhu Y, Di G Q, Zhao D T 2001 *Journal of Functional Materials and Devices* **7** 0384 (in Chinese) [朱炎, 狄国庆, 赵登涛 2001 功能材料与器件学报 **7** 0384]
- [14] Cao Y L 2011 *M.S. Dissertation* (Dalian: Dalian University of Technology) (in Chinese) [曹英丽 2011 硕士学位论文 (大连: 大连理工大学)]
- [15] Hua X S, Zhang Y J, Wang H W 2009 *Solar Energy Materials and Solar Cells* **10** 27

Influence of applied magnetic field on properties of silicon nitride thin film with light trapping structure prepared by R.F. magnetron sputtering*

Jiang Qiang Mao Xiu-Juan Zhou Xi-Ying[†] Chang Wen-Long
Shao Jia-Jia Chen Ming

(School of Material Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China)

(Received 23 September 2012; revised manuscript received 25 January 2013)

Abstract

In the applied magnetic field different magnetic intensities in the permanent magnet were introduced between the substrate and target, so as to study their influence on the properties of silicon thin films with light trapping structure prepared by R.F. magnetron sputtering. The microstructures, surface morphology and optical properties of the films were characterized by X-ray diffraction, atomic force microscope (AFM) and ultraviolet spectrophotometer separately. Results show that the silicon nitride thin films are still in amorphous state although an magnetic field was applied on them; however, when the magnetic field in the center is of 1.5 T, the surface morphology of the films has dramatically changed to a special peak structure, i.e. pyramid-like protuberances which are perpendicular to the basal surface; meanwhile, in the visible and near infrared range, the average transmittance of the sample is the highest, which is more than 90%, nearly twice as much as the transmittance of the sample without applied magnetic field, thus the light trapping effect is the great.

Keywords: applied magnetic field, magnetic sputtering, silicon nitride thin film, light trapping

PACS: 81.15.Cd, 75.75.Kw, 42.25.Bs

DOI: 10.7498/aps.62.118103

* Project supported by the Shanghai University of Engineering Science for graduate students innovation project, China (Grant No. 2011yjs18), and the Top Discipline Plan for Mechanical Engineering of Shanghai Municipal Education Commission, China (Grant No. YLJX12-2).

[†] Corresponding author. E-mail: zhouxiying@smmail.cn