

铝诱导法制备多晶硅薄膜的膜层间结合力影响机制

段永利¹, 臧浩天², 邓文宇¹, 齐丽君¹, 杜广煜², 谢元华², 刘坤²

(1.沈阳中北通磁科技股份有限公司, 沈阳 110168;

2.东北大学 机械工程与自动化学院, 沈阳 110819)

摘要: **目的** 分析铝诱导法制备多晶硅薄膜层间结合力大小的影响机制。**方法** 采用磁控溅射分别制备 Al/ α -Si 复合薄膜以及 $\text{Al}_2\text{O}_3/\alpha$ -Si 复合薄膜, 使用划痕仪获取两样品膜层结合力, 并进行对比。采用第一性原理计算, 从原子间作用力的微观角度, 分析 Si 原子在 Al 层和 Al_2O_3 层的最佳吸附位置、吸附过程中的电子转移情况以及电子态密度图。**结果** Si 附着于 Al 层的临界载荷高于 Si 附着于 Al_2O_3 层的临界载荷。Si 在 Al(001)表面的最佳吸附位点为位点 2, 在 Al_2O_3 (001)表面未发现最佳吸附点。Si 在 Al_2O_3 (001)表面的不同吸附点位下的电子得失情况不同, Si 吸附 Al_2O_3 层的效果弱于其吸附于 Al 层的效果。在 Si 吸附于 Al 层的过程中, Si/Al 界面层存在着 Al—Si 金属键的连接作用, Si 原子的 3p 轨道电子和 Al 原子的 3s、3p 轨道电子起到吸附作用, 吸附后, Si 原子 3p 轨道电子的电子态数量增多, 说明吸附过程中发生了电子的转移, 膜层间形成了硅化物。在 Al_2O_3 层吸附 Si 原子的过程中, 不同的吸附点位上, Si 的得失电子情况不同, 部分 Si 离子与 Al_2O_3 中的 Al 离子同时呈现出金属性, 金属离子键的作用力降低了 Si 离子与 O 离子形成共价键的可能, 降低了 Al_2O_3 吸附 Si 的能力。**结论** Si 吸附于 Al 层的过程中, 与 Al 形成了硅化物, 进而提高了膜层间结合力。加入 Al_2O_3 中间过渡层后, Si 的金属性降低了与 O 形成共价键的可能, 因此加入 Al_2O_3 中间层后, 将会降低膜层间结合力。

关键词: 多晶硅; 铝诱导; 膜层结合力; 第一性原理计算; 吸附点位; 态密度

中图分类号: TG174.42 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)07-0172-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.07.017

Binding Force Influencing Mechanism of Polysilicon Film Prepared by Aluminum Induction

DUAN Yong-li¹, ZANG Hao-tian², DENG Wen-yu¹, QI Li-jun¹, DU Guang-yu², XIE Yuan-hua², LIU Kun²

(1.Shenyang General Magnetic Co., Ltd, Shenyang 110168, China; 2.School of Mechanical Engineering and

收稿日期: 2020-05-19; 修订日期: 2020-11-04

Received: 2020-05-19; Revised: 2020-11-04

基金项目: 2019 年辽宁省科技重大专项项目(2019JH1/10100016); 2019 年度沈阳市高层次人才创新创业团队项目(2019-SYRCCX-D-01); 辽宁省“兴辽英才”计划资助项目(XLYC1807072)

Fund: Supported by Major Science and Technology Projects of Liaoning Province in 2019 (2019JH1/10100016), High-level Innovation and Entrepreneurship Talents Team Project of Shenyang in 2019 (2019-SYRCCX-D-01) and “Liaoning Revitalization Talents” Program (XLYC1807072)

作者简介: 段永利(1978—), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为流体机械、真空镀膜。

Biography: DUAN Yong-li (1978—), Male, Doctor, Researcher, Research focus: fluid mechanics, vacuum coating.

通讯作者: 杜广煜(1980—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为真空镀膜。

Corresponding author: DU Guang-yu (1980—), Male, Doctor, Professor, Research focus: vacuum coating.

引文格式: 段永利, 臧浩天, 邓文宇, 等. 铝诱导法制备多晶硅薄膜的膜层间结合力影响机制[J]. 表面技术, 2021, 50(7): 172-178.

DUAN Yong-li, ZANG Hao-tian, DENG Wen-yu, et al. Binding force influencing mechanism of polysilicon film prepared by aluminum induction[J]. Surface technology, 2021, 50(7): 172-178.

Automation, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

ABSTRACT: The influencing mechanism of the film bonding force of the polysilicon film prepared by the aluminum induction method was analyzed. Al/ α -Si composite films and $\text{Al}_2\text{O}_3/\alpha$ -Si composite films were prepared by magnetron sputtering equipment, and the information of the bonding force of the two samples were obtained and compared using a scratch meter. First-principles calculation was used to analyze the optimal adsorption positions of Si atoms upon the Al layer and Al_2O_3 layer. The electron transfer situation during the adsorption process and the electron density of states were also observed. The critical load of Si attached to the Al layer is higher than that attached to the Al_2O_3 layer. The best adsorption site of Si on Al(001) surface was site 2, but the best adsorption site of Si on Al_2O_3 (001) surface was not found. Si had different electron gains and losses at different points on the Al_2O_3 (001) surface. The effect of Si adsorbing the Al_2O_3 layer is weaker than the effect of adsorbing the Al layer, which can be concluded by the results that the Al/Si metal bond connection exists in the Si/Al interface layer during the adsorption of Si on the Al layer. The 3p orbital electrons of the Si atom and the 3s and 3p orbital electrons of the Al atom play an adsorption role. The increase in the number of electron states of 3p orbital electrons indicates that electron transfer occurs during the adsorption process, and silicides are formed between the film layers, which further improves the bonding force between the film layers. During the adsorption of Si atoms in the Al_2O_3 layer however, the electron gain and loss of Si are different at different adsorption sites. Part of the Si ions and the Al ions in Al_2O_3 exhibit metallization at the same time. The force of the metal ion bond reduces the possibility of Si ions and O ions forming a covalent bond, thus reducing the ability of Al_2O_3 to adsorb Si. As a conclusion, Si forms a Si compound with Al during the adsorption process of Si on the Al layer, which in turn improves the interlayer bonding force. The metallicity of Si reduces the possibility of forming a covalent bond with O after the Al_2O_3 intermediate layer is added, so the adjunction of Al_2O_3 intermediate layer will reduce the interlayer bonding force.

KEY WORDS: polysilicon; aluminum induction; film adhesion; first-principles calculation; adsorption sites; density of states

薄膜太阳能电池具有可靠性高、轻质、转化效率高等特点, 特别适合大面积生产, 具有广阔的市场前景^[1-4]。多晶硅太阳能电池的间接制备方法主要包括金属诱导晶化法、激光诱导晶化法、固相晶化法及快速热退火法^[5-8], 其中铝诱导晶化法是目前生产常用的多晶硅制备方法之一^[9]。在以往的研究中, 研究人员多采用 Al/ α -Si 复合膜层结构作为该法制备的初始膜层, 并通过低于 Al/Si 共晶温度^[10]的退火工艺进行处理, 使复合膜层中 α -Si 层的较高能量共价键 Si—Si 键断裂, 游离的 Si 原子与 Al 原子结合形成能量较低的 Si—Al 键^[11]。Si 原子不断地进入 Al 层, 当 Al 层中 Si 原子的浓度达到饱和浓度时, 将发生成核现象, 即形成 Si 晶核。Si 原子在 Al 膜中的扩散持续供应 Si 原子, 以逐渐生长 Si 颗粒(核), 生长中的 Si 晶核取代了 Al 原子, Si 原子与 Al 原子的位置发生互换, 直至多晶硅(poly-Si)膜生成才会结束, 进而生成 poly-Si/Al(Si)结构。目前, 人们更多地是在 Al 与 α -Si 层中填入中间过渡层 Al_2O_3 , 以起到提高多晶硅晶化效果的作用^[12-13]。

关于铝诱导制备多晶硅的工艺已有大量的研究^[14-17], 但对复合膜层间结合力影响的相关研究比较匮乏。由铝诱导法的过程机理可知, 退火时膜层间发生的置换反应会破坏膜层结构, 这将十分考验所制备膜层的结合力。使用磁控溅射法镀覆 Al/ α -Si 层时,

两层的结合力较好, 但增加了中间过渡层后, 少有人对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\alpha$ -Si 膜层间的结合力性能进行对比以及机理分析。王建军等^[18]采用铝诱导法制备多晶硅薄膜, 并通过氩离子轰击, 提高了膜层结合力。邱春文^[19]研究认为, 在制备复合膜层过程中, 辉光放电产生的等离子体对基体与膜层表面有清洗作用, 从而可提高膜层结合力。本研究使用磁控溅射法进行了 Al/ α -Si 膜层结构与 $\text{Al}_2\text{O}_3/\alpha$ -Si 结构的对比实验, 并使用划痕仪测量两种复合薄膜的膜层间结合力。在膜层间结合力机理研究方面, 本研究作为铝诱导制备多晶硅研究领域的先例, 采用第一性原理计算观察膜层结合过程中的原子吸附点位、电子转移以及态密度变化等特性, 计算出仿真过程中原子间作用力、原子位移量、原子间电子转移量以及吸附能等数值, 从而分析膜层结合力影响机理, 并阐述相应结论。

1 实验

1.1 基体预处理

基片选择康宁 AG 玻璃, 基片尺寸为 10 mm×10 mm, 厚度 2.2 mm。用蒸馏水清洗基片 5 min, 然后在乙醇(99%)溶液中进行超声冲洗, 用氮气干燥。将基板放置在样品架上, 使用氩等离子体的附加溅射工艺施以 5 min 溅射, 以确保基板表面在沉积之前足

够清洁^[20]。

1.2 膜层制备

通过 RF 磁控溅射机，在超高真空多室（旋转泵和涡轮分子泵组合）沉积系统（FJL560CI1）中，分别制备 Al/ α -Si 复合薄膜与 Al₂O₃/ α -Si 复合薄膜。其中 Al 层使用直流磁控溅射法制备，Al₂O₃ 与 α -Si 膜层采用射频磁控溅射法制备，各层制备工艺参数如表 1

所示。

1.3 样品表征

利用 WS-92 型划痕仪获取两样品的膜层结合力，并进行对比分析。压头材料为金刚石，型号为 Rockwell 型，最大弯曲半径为 100 μm ，锥度 120°，线性应力加载范围为 0~28 N，加载效率为 9323.33 mN/min，最大划痕测量长度为 3 mm。

表 1 工艺参数设置
Tab.1 Process parameter setting

| Temperature | Base pressure/Pa | Working pressure/Pa | Sputtering power/W | | | Deposition time/min | | | Flow rate of Ar/(mg·L ⁻¹) | | |
|-------------|--------------------|---------------------|--------------------|--------------------------------|------|---------------------|--------------------------------|------|---------------------------------------|--------------------------------|------|
| | | | Al | Al ₂ O ₃ | a-Si | Al | Al ₂ O ₃ | a-Si | Al | Al ₂ O ₃ | a-Si |
| Room | 1×10 ⁻³ | 1 | 120 | 120 | 120 | 30 | 47 | 95 | 20 | 20 | 20 |

2 结果与分析

根据所设置参数进行实验，制得的薄膜各层厚度均约为 1 μm 。对样品进行膜层结合力的测试，测试结果如图 1 所示。由图 1 可知，在 Al/Si 样品的测量结果中，当划痕长度达到 800 μm 左右时，产生了强烈的声信号，说明此时仪器指针划破最外层薄膜 Al，并进入 Si 层，此时指针施加载荷为 7.80 N。

更多的样品测量结果如表 2 所示，与图 1 结果一

致，在相同的制备工艺下，Al/Si 膜层临界载荷高于 Al₂O₃/Si 膜层临界载荷。临界载荷的大小代表膜层结合力的大小^[21]，因此由测量结果可以看出，尽管中间缓冲层的加入提高了晶化率，并改善了晶化效果，但中间过渡层并没有对膜层结合力造成正面影响，甚至降低了膜层结合力。前人在研究中认为，几乎所有金属都能与 Si 表面发生反应，生成硅化物^[22]，而硅化物的形成伴随着化学键的产生，因此增大了 Si/Al 表面的结合力，这与本研究得出的结果一致。

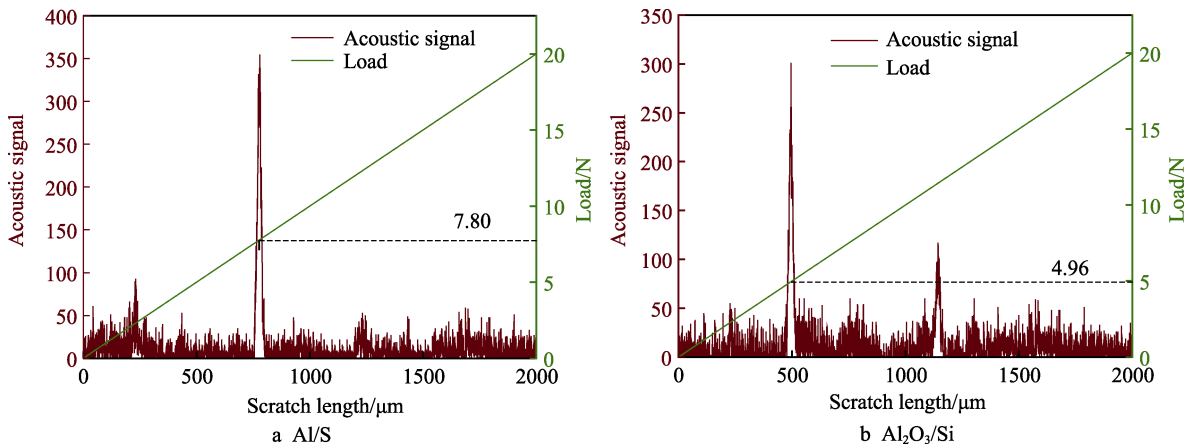


图 1 结合力测试结果
Fig.1 Results of bonding force test

表 2 Al/Si 与 Al₂O₃/Si 样品膜层结合力对比
Tab.2 Comparison of film adhesion between Al/Si and Al₂O₃/Si samples

| Sample type | No. | Binding force/N | Average value± standard deviation/N |
|------------------------------------|-----|-----------------|-------------------------------------|
| Al/Si | N1 | 7.80 | 7.32±0.72 |
| | N2 | 6.49 | |
| | N3 | 7.68 | |
| Al ₂ O ₃ /Si | N4 | 4.96 | 5.32±0.49 |
| | N5 | 5.87 | |
| | N6 | 5.11 | |

影响膜层结合力的原因有很多，本研究忽略镀膜工艺、人为测量误差等影响因素，从原子间作用力的微观角度分析其原因。Si 与大多数金属单质的吸附过程中，都会存在化学键的形成，这说明了 Si/Al 界面层可能存在着金属键的连接作用，这增大了 Al 原子与 Si 层表面的吸附能，提高了两膜层间的结合力。当 Si 与 Al₂O₃ 层接触时，O 元素的加入使得部分 Si 元素产生金属性，将会与 Al 元素产生排斥力，因此二者不易吸附。第二种可能的原因是，两膜层之间并不产生化学键，二者没有确切的微观吸附点位，因此 Si/Al₂O₃ 结合力不如 Si/Al 膜层好。

为详细研究其过程机理,本研究采用第一性原理计算分析膜层微观行为。

3 第一性原理计算与分析

3.1 模型构建

为明确 Si 原子分别在 Al 表面和 Al₂O₃ 表面的吸附情况,本研究运用密度泛函理论对相关体系的电子结构进行了观察和研究,并采用 cambridge sequential total energy package (CASTEP) 模块对相关的数据进行计算^[22-23]。在运算过程中,主要以 GGA 梯度上的 PW91 泛函数值对不同电子之间的交换过程进行描

述^[24],并运用 Mokhorst-Pack 法从不同的点位上进行取样^[25],平面上停留的波长强度为 300 eV。在布里渊区进行取样时,选取的 K 点样本结构为 5×5×1。在计算结构体系中的所有电子、原子与电子件的库伦吸引势能的过程中,主要以超软赝势法为主^[26]。在开展自洽计算的过程中,得出的源自总能收敛系数为 2×10⁻⁵ eV/atom,在假设平均原子力小于 0.5 eV/nm 的情况下,计算出的最大原子位移范围误差在 0.02 nm 以内。

首先分别对 Al(001)晶胞及 Al₂O₃(001)晶胞进行优化,模型建立如图 2 所示。二者超胞大小均为 1×2×1,在表层上方预留 1 nm 真空层,得出基底模型。其中紫色原子为铝原子,红色原子为氧原子。

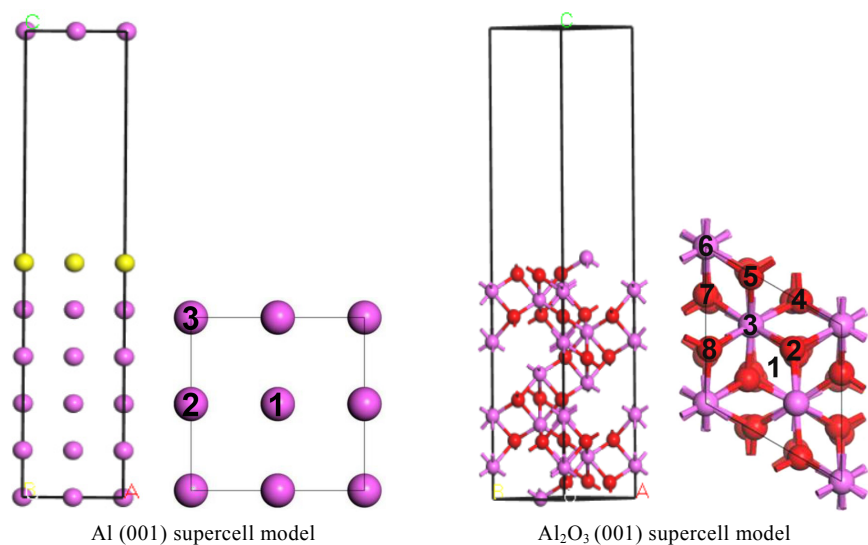


图 2 超胞主/俯视图
Fig.2 Supercell main/top view

3.2 吸附位置确认

进行优化之后得出的 Al(001)与 Al₂O₃(001)模型存在多个层次的原子结构,每个层次上的原子可保持运动状态。由于本实验中 Si 在 Al 以及 Al₂O₃ 表面均为非晶结构,因此不考虑在不同材料表面制备的 Si 晶体结构对膜层结合力造成的影响。

Si 原子吸附在基底模型表面结晶的过程中,在 Al(001)表面有 3 种可能的吸附位点,在 Al₂O₃(001)表面有 8 种可能的吸附位点,具体位点已在图 2 中标注。

为明确 Si 原子分别在两种表面是否具有更加稳定的吸附位,本研究对不同吸附位置上的吸附能进行了计算,计算结果如表 3 及表 4 所示。

吸附能源于原子在表面分离时需要耗费的能量。其中, Si 原子吸附于 Al(001)表面的吸附能公式为:

$$E_{ad}=E_{Si/Al(001)}-E_{Al(001)}-E_{Si} \tag{1}$$

式中, $E_{Si/Al(001)}$ 为 Si 原子吸附在 Al(001)表面时产生的总能量; E_{Si} 表示 Si 原子未吸附在 Al(001)表面时的自有能量; $E_{Al(001)}$ 表示集群状态下 Al 原子所具

备的能量。

通过观察吸附能的值,可以看出吸附效果的优劣。从表 3 中的数据可知, Si 原子在 Al(001)表面 3 个位置上产生的吸附能均为负值,表明该吸附结构具有较强的稳定性^[27]。通过对三个吸附能大小的对比可以发现, Si 原子在 2 位置上产生的吸附能绝对值大于其他位置,说明 Si 原子在 2 位置比其他位置更容易被吸附,因此认为 Si 在 Al(001)表面的最佳吸附位点为位点 2。

对于 Si 原子吸附于 Al₂O₃(001)表面的情况,其吸附能公式为:

表 3 Si/Al 表面体系优化后的能量
Tab.3 Energy after optimization of Si/Al surface system

| Site | $E_{Si/Al(001)}/\text{eV}$ | $E_{Al(001)}/\text{eV}$ | E_{Si}/eV | E_{ad}/eV |
|------|----------------------------|-------------------------|--------------------|--------------------|
| 1 | -781.38 | -674.40 | -101.98 | -5.00 |
| 2 | -782.32 | -674.40 | -101.98 | -5.94 |
| 3 | -781.43 | -674.40 | -101.98 | -5.05 |

$$E'_{\text{ad}} = E_{\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3(001)} - E_{\text{Al}_2\text{O}_3(001)} - E_{\text{Si}} \quad (2)$$

式中, $E_{\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3(001)}$ 为 Si 原子吸附在 $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$ 表面产生的总能量; E_{Si} 表示 Si 原子未吸附在 $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$ 表面时的自有能量; $E_{\text{Al}_2\text{O}_3(001)}$ 表示集群状态下 Al_2O_3 分子所具备的能量。

由表 4 可知, Si 原子在 $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$ 表面 8 个位置的吸附能均为正数, 说明 Si 原子对 $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$ 表面具有排斥力, 反映出吸附结构的稳定性较差, 且吸附体系自身的稳定性也较差, Si 不会在 $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$ 表面吸附。

表 4 Si/ Al_2O_3 表面体系优化后的能量

Tab.4 Energy after optimization of Si/ Al_2O_3 surface system

| Site | $E_{\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3(001)}/\text{eV}$ | $E_{\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3(001)}/\text{eV}$ | E_{Si}/eV | E'_{ad}/eV |
|------|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|---------------------------|----------------------------|
| 1 | -875.72 | -859.47 | -101.98 | 76.73 |
| 2 | -875.72 | -859.47 | -101.98 | 76.73 |
| 3 | -875.69 | -859.47 | -101.98 | 76.76 |
| 4 | -875.34 | -859.47 | -101.98 | 77.11 |
| 5 | -875.71 | -859.47 | -101.98 | 76.74 |
| 6 | -875.02 | -859.47 | -101.98 | 77.43 |
| 7 | -875.24 | -859.47 | -101.98 | 77.21 |
| 8 | -875.71 | -859.47 | -101.98 | 76.74 |

为分析 Si 原子不易吸附于 Al_2O_3 表面的原因, 本研究通过电荷布局分析对电荷的转移情况进行定量讨论, 分别对 8 种吸附结构的 Al、O 以及 Si 原子的电子得失情况进行统计, 情况如图 3 所示。

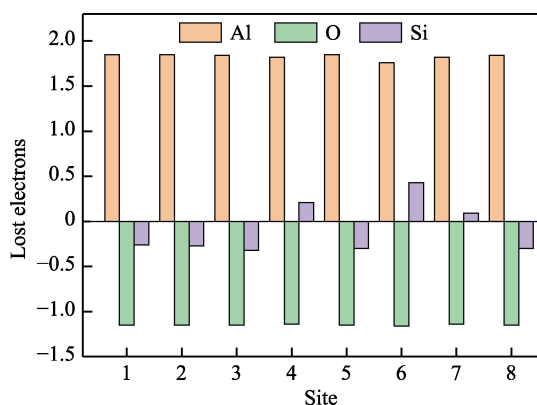


图 3 各类原子得失电子情况

Fig.3 Electron gains and losses for various types of atoms

图 3 中纵坐标为电子得失情况, 正值表示失去电子, 负值表示得到电子。根据图 3 可以得出, 在 Si 原子吸附于 Al_2O_3 表面的过程中, Al 原子失去电子表现为金属性, O 原子获得电子表现为非金属性。而对于 Si 元素, 我们已知其具有亲氧性, Si 遇 O_2 易失去电子, 呈现出金属性, 但遇 Al 时, 易得电子呈现非金属性。因此在 Al_2O_3 晶胞中, 不同点位下 Si 原子得失电子情况不同, 呈现的性质不同。其中, 当 Si 原

子位于位点 4、6、7 时, 失去电子, 呈现金属性; 当 Si 原子位于位点 1、2、3、5、8 时, 得到电子, 呈现非金属性。

3.3 电子态密度

电子态密度图直接反映出不同原子与晶体表面的电子分布状态存在相互影响、相互作用效应。由前文已知, Si 原子在 Al 层的最佳吸附位置为位点 2。本研究对 Si 原子在 Al(001) 表面的 2 位置上的吸附强度进行了计算, 得出了 Si 原子在不同吸附状态下的 PDOS 与 TDOS (分波态与总波态密度), 详情如图 4。

图 4a、b 分别为 Si 原子吸附前后的分波态密度 (PDOS)。由两图对比可以看出, Si 吸附 Al 层前后, Si 价带中的 3s 电子没有明显变化, 但 3p 层电子在 -12~-7.5 eV 能量区间出现了明显的峰值, 最终导致总态密度上升。这说明 Si 吸附于 Al 层的过程中, Si 原子的 3p 电子作用于该吸附过程。图 4c、d 分别为 Al 层原子吸附前后的分波态密度 (PDOS)。由两图对比可知, 吸附后 Al 层原子 3s 电子与 3p 电子都发生改变。吸附前, Al 层电子的能量区间在 -13~5 eV, 吸附 Si 原子后, Al 层原子能量区间缩小至 -12~4.5 eV, 而 3s 和 3p 电子的态密度值均有略微减少。图 4e、f 分别为吸附前后的 Al 原子层和 Si 原子的总波态密度 (TDOS)。由两图对比来看, 吸附前, 电子的能量区间在 -13~5 eV, 吸附 Si 原子后, Al 层原子能量区间缩小至 -12~4.5 eV, 而电子的态密度值均有略微缩小。综上, 在 Al 层吸附 Si 原子的过程中, 主要是 Si 原子的 3p 轨道电子和 Al 原子的 3s、3p 轨道电子起到吸附作用, 吸附后, Si 原子 3p 轨道电子的电子态数量增多, 说明该轨道中能量较低电子在吸附后增大了能量。

同时, 为分析 Si 原子吸附 Al_2O_3 表面的吸附效果影响, 本研究得出了 Si 原子在不同吸附状态下的 PDOS 与 TDOS, 详情如图 5。

图 5a、b 分别为 Si 原子吸附前后的分波态密度 (PDOS)。由两图对比可以看出, 在 Si 吸附 Al_2O_3 层之前, 能量分别集中在 -9~-6 eV、-3~-2 eV、-1~4.5 eV 能量区间; 吸附后, 能量划分不明显, 主要集中在费米能级处。这说明在吸附后, Si 原子更主要地呈现出金属性。图 5c、d 分别为 Al 层原子吸附前后的分波态密度 (PDOS)。由两图对比可知, 吸附后, Al_2O_3 的 3s 和 3p 层电子能量均有所上升, 约为 3 eV, 说明吸附后的 Al_2O_3 层原子中电子更不稳定。图 5e、f 分别为吸附前后的 Al_2O_3 原子层和 Si 原子的总波态密度 (TDOS)。两图对比来看, 吸附后, 电子能量整体提升。综上, 在 Al_2O_3 层吸附 Si 原子的过程中, 部分 Si 呈现出金属性, 而 Al_2O_3 中的 Al 原子也呈现出金属性。金属离子间的作用力降低了 Si 与 O 原子形成

共价键的可能，并且在 Si 原子接近 Al_2O_3 后， Al_2O_3 分子中电子能量攀升。这说明当 Al_2O_3 吸附 Si 原子时，

Al_2O_3 电子运动变得更不稳定，这与物理常识相违背，因此可认为 Al_2O_3 不吸附 Si 原子。

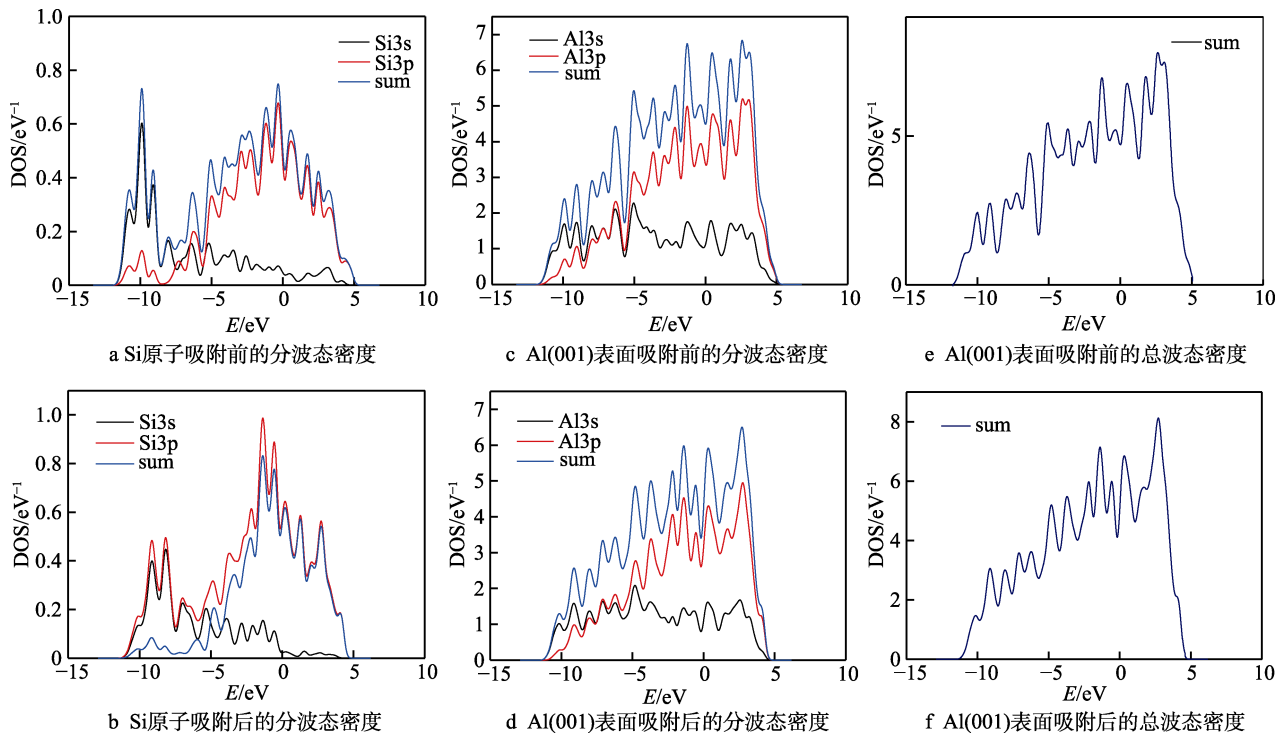


图 4 Si 原子和 Al(001)表面位置 2 吸附前后的态密度 (DOS)

Fig.4 State density of SiO before and after Si atom and Al(001) surface position 2 adsorption: a) PDOS of Si atom before adsorption; b) PDOS of Si atom after adsorption; c) PDOS of Al(001) surface before adsorption; d) PDOS of Al(001) surface after adsorption; e) TDOS of Al(001) surface before adsorption; f) TDOS of Al(001) surface after adsorption

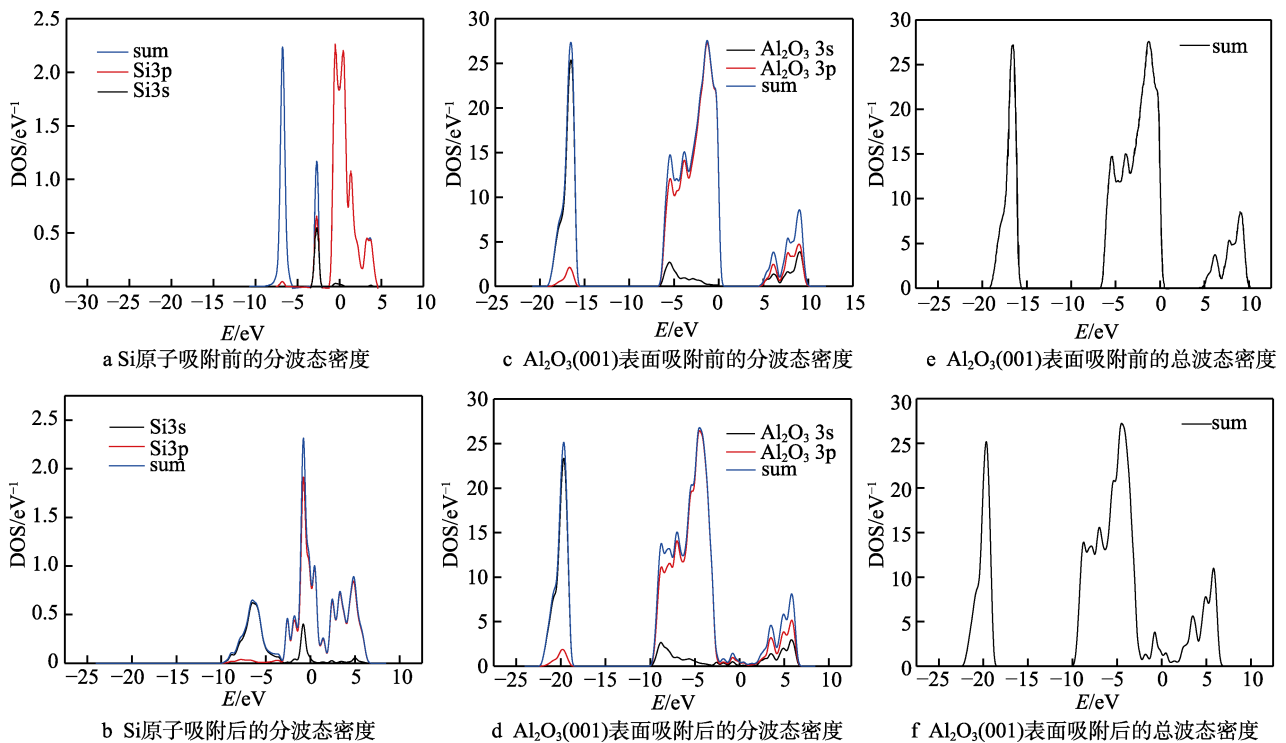


图 5 Si 原子和 Al_2O_3 (001)表面位置 1 吸附前后的态密度 (DOS)

Fig.5 State density of Si before and after Si atom and Al_2O_3 (001) surface position 1 adsorption: a) PDOS of Si atom before adsorption; b) PDOS of Si atom after adsorption; c) PDOS of Al_2O_3 (001) surface before adsorption; d) PDOS of Al_2O_3 (001) surface after adsorption; e) TDOS of Al_2O_3 (001) surface before adsorption; f) TDOS of Al_2O_3 (001) surface after adsorption

4 结论

1) 当使用铝诱导晶化法制备多晶硅薄膜时, 加入了中间过渡层 Al_2O_3 后, 会降低膜层间结合力。

2) 复合薄膜中 Si/Al 界面层存在着 Al—Si 金属键的连接作用。在 Si 原子吸附 Al 层的过程中, Si 原子的 3p 轨道电子和 Al 原子的 3s、3p 轨道电子起到吸附作用, 吸附后, Si 原子 3p 轨道电子的电子态数量增多, 说明吸附过程中产生了电子的转移, 膜层间形成了硅化物。

3) Al/Si 复合膜层具有较强的稳定性, Si 原子在 Al 界面层存在最佳吸附位点, Si 在 Al(001) 表面的最佳吸附位点为位点 2。而 Al_2O_3 /Si 界面稳定性较差, Si 原子在 Al_2O_3 表面受到排斥力, 不存在最佳吸附点。

4) 在 Al_2O_3 层吸附 Si 原子的过程中, 部分 Si 原子呈现出金属性, 而 Al_2O_3 中 Al 原子也呈现出金属性, 金属离子键的作用力降低了 Si 与 O 原子形成共价键的可能, 因此 Al_2O_3 吸附 Si 的能力低于 Al。

参考文献:

- [1] LEE T D, EBONG A U. A review of thin film solar cell technologies and challenges[J]. Renewable and sustainable energy reviews, 2017, 70: 1286-1297.
- [2] HAN Gui-fang, ZHANG S, BOIX P P, et al. Towards high efficiency thin film solar cells[J]. Progress in materials science, 2017, 87: 246-291.
- [3] WRIGHT M, UDDIN A. Organic-inorganic hybrid solar cells: A comparative review[J]. Solar energy materials and solar cells, 2012, 107: 87-111.
- [4] GUHA S, YANG J. Progress in amorphous and nano-crystalline silicon solar cells[J]. Journal of non-crystalline solids, 2006, 352(9-20): 1917-1921.
- [5] ANDRA G, BERGMANN J, FALK F, et al. A new technology for crystalline silicon thin film solar cells on glass based on laser crystallization[C]// Conference record of the twenty-eighth IEEE photovoltaic specialists conference. Anchorage: IEEE, 2000: 217-220.
- [6] FAN C L, LIN Yi-yan, YANG Yan-hang. Performance improvement with a combined scheme of rapid thermal annealing and multi-channel structure for poly-Si TFTs with various device dimensions[J]. Journal of the Korean Physical Society, 2012, 61(8): 1308-1313.
- [7] KIM Y M, JEONG K S, YUN H J, et al. Investigation of the instability of low-temperature poly-silicon thin film transistors under a negative bias temperature stress[J]. Electronic materials letters, 2013, 9(1): 13-16.
- [8] 孙钦钦. 铝诱导晶化法制备高质量多晶 Si、SiGe 材料的研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2014.
- [9] KNAEPEN W, GAUDET S, DETAVERNIER C, et al. *In situ* X-ray diffraction study of metal induced crystallization of amorphous germanium[J]. Journal of applied physics, 2009, 105(8): 083532.
- [10] GARDELIS S, NASSIOPOULOU A G, MANOUSIADIS P, et al. A silicon-wafer based p-n junction solar cell by aluminum-induced recrystallization and doping[J]. Applied physics letters, 2013, 103(24): 241114.
- [11] 卢猛. 复合变质对过共晶铝硅合金组织及性能的影响[D]. 长春: 吉林大学, 2004.
- [12] LU Meng. Effect of composite modifier on the structure and properties of hypereutectic Al-Si alloy[D]. Changchun: Jilin University, 2004.
- [13] FUHS W, GALL S, RAU B, et al. A novel route to a polycrystalline silicon thin-film solar cell[J]. Solar energy, 2004, 77(6): 961-968.
- [14] 王瑞春. Al/a-Si: H 复合薄膜的低温晶化及性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2002.
- [15] WANG Rui-chun. Low temperature crystallization and properties of Al/a-Si:H composite thin films[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2002.
- [16] SARIKOV A, SCHNEIDER J, MUSKE M, et al. Theoretical study of the kinetics of grain nucleation in the aluminium-induced layer-exchange process[J]. Journal of non-crystalline solids, 2006, 352(9-20): 980-983.
- [17] SCHNEIDER J, SCHNEIDER A, SARIKOV A, et al. Aluminum-induced crystallization: Nucleation and growth process[J]. Journal of non-crystalline solids, 2006, 352(9-20): 972-975.
- [18] VAN GESTEL D, DOGAN P, GORDON I, et al. Investigation of intragrain defects in pc-Si layers obtained by aluminum-induced crystallization: Comparison of layers made by low and high temperature epitaxy[J]. Materials science and engineering: B, 2009, 159-160: 134-137.
- [19] STÖGER-POLLACH M, WALTER T, MUSKE M, et al. Phase transformations of an alumina membrane and its influence on silicon nucleation during the aluminium induced layer exchange[J]. Thin solid films, 2007, 515(7-8): 3740-3744.
- [20] 王建军. 铝诱导法制备多晶硅薄膜研究[D]. 西安: 陕西师范大学, 2007.
- [21] WANG Jian-jun. Research on polycrystalline silicon thin films by aluminum-induced crystallization[D]. Xi'an: Shaanxi Normal University, 2007.
- [22] 邱春文. 以硅带为衬底低温制备多晶硅薄膜的研究[D]. 汕头: 汕头大学, 2003.
- [23] QIU Chun-wen. Studies on preparing poly-Si thin film on SSP substrate at low-temperature[D]. Shantou: Shantou University, 2003.

(下转第 202 页)