

# The Interface Effect on the Growth of Al Induced [111] Oriented Silicon Films

Chengwei Hu, Xiaohong Xia, Yuwen Bao, Yun Gao\*

Faculty of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan Hubei  
Email: [gaoyun@hubu.edu.cn](mailto:gaoyun@hubu.edu.cn)

Received: Mar. 6<sup>th</sup>, 2015; accepted: Mar. 20<sup>th</sup>, 2015; published: Mar. 27<sup>th</sup>, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

---

## Abstract

In the present work, [111] oriented polycrystalline Si thin films on SiO<sub>2</sub> glass substrates have been obtained by the aluminum induced crystallization (AIC) method. The annealing temperatures and time for the Si induced crystallization were optimized experimentally. The effects of the SiO<sub>2</sub> layer at the Al/Si interface on the oriented crystallization of the Si layer were investigated, with the results being compared for the different SiO<sub>2</sub> thicknesses. By reactive oxidation of the aluminum surface depositing alumina Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the effect of the surface oxidation on the microstructure of the Si films were further studied. It was found that the resultant dense Si film has a lower void density on the surface. With an amorphous Si layer being deposited on the Al induced crystallized Si film, a polycrystalline Si film with [111] oriented growth was obtained by a rapid thermal annealing, which is applicable for the polycrystalline Si solar cells.

## Keywords

Al Induced Crystallization (AIC), Amorphous Silicon, Interface

---

# 界面对金属诱导硅[111]取向薄膜生长的影响

胡承威, 夏晓红, 鲍玉文, 高云\*

湖北大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉  
Email: [gaoyun@hubu.edu.cn](mailto:gaoyun@hubu.edu.cn)

---

\*通讯作者。

收稿日期：2015年3月6日；录用日期：2015年3月20日；发布日期：2015年3月27日

## 摘要

通过金属铝诱导非晶硅晶化技术，在玻璃衬底上获得了[111]取向生长的多晶硅薄膜。研究了Al诱导Si取向结晶生长所需的退火温度和时间。通过对Al/Si界面层SiO<sub>2</sub>层厚度的改变，研究了界面SiO<sub>2</sub>层对取向结晶生长的影响。通过在Al层表面反应沉积Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，研究了表面氧化对薄膜微结构的影响，获得了低表面空洞密度致密Si[111]取向生长薄膜。采用PECVD在铝诱导晶化硅薄膜表面沉积非晶硅层，经快速退火后获得外延[111]取向多晶硅薄膜，可用于多晶硅薄膜电池。

## 关键词

铝诱导晶化，非晶硅，界面

## 1. 引言

非晶硅和多晶硅薄膜在低成本大面积电子器件，如太阳能电池和平板显示中的薄膜传感器(TFT)中有重要的应用。高质量的多晶硅薄膜生长在玻璃衬底上可应用于高效薄膜电池。非晶硅的取向结晶生长可以有效降低薄膜中的缺陷(晶界、位错等)，提高薄膜的电输运性能。因此，生长大晶粒，[111]取向生长的多晶甚至单晶薄膜，是提高硅基薄膜器件性能的关键。传统的单晶薄膜制备技术通常采用在籽晶层的诱导进行外延生长。在没有籽晶层的玻璃衬底上生长单一取向单晶薄膜成为过去十几年的一个重要研究方向。金属诱导非晶硅结晶(AIC-Si)取向生长是在一定的退火温度下，非晶硅与某些特定金属材料接触导致Si-Si键减弱发生重排，非晶硅通过金属的晶界扩散到金属表面重结晶的过程。这一过程降低了非晶硅向多晶硅转化的激活能，从而降低非晶硅晶化的温度。另外，通过控制硅原子通过金属晶界扩散的速率，可以实现Si沿表面能低的[111]取向优先生长，获得Si[111]取向生长的籽晶层。自从1998年Nast第一次发现Al可以诱导非晶硅的[111]诱导取向生长之后[1]，Al由于其成本低，可以在较低的温度下(150℃)实现诱导多晶硅薄膜生长，成为人们的研究重点。近年来，人们发现可用于诱导非晶硅晶化的金属包括Al、Pd、Ni、Cu等[2]，同时，人们对金属诱导非晶硅晶化的机理，中间嵌入层以及退火温度的影响进行了比较深入的研究[3] [4]，也对金属诱导非晶锗晶化进行了探讨[5]。基于金属诱导的硅基薄膜太阳能电池的效率达到5% [6]。

Al诱导多晶硅生长通常采用玻璃衬底/Al/非晶硅的沉积薄膜顺序[7] [8]。通过后续退火诱导生长，发生Al和Si的位置置换，再通过化学溶液腐蚀去除置换到表面的Al层，留下多晶硅薄膜在玻璃表面。通过这种方法制备的薄膜表面Al腐蚀后表面粗糙度较差，有未置换出的Al层残存在底部或者夹杂在Si层中。近年来人们开始研究倒置薄膜沉积顺序，即玻璃衬底/非晶硅/Al。通过Al诱导多晶硅生长，将Al层置换到玻璃衬底表面，同时可以直接充当导电电极，用于太阳能电池[9]-[13]。在这种倒置结构下，影响[111]取向生长和结晶的因素很多。包括Al/Si层的厚度、退火温度等[14] [15]。本论文重点研究在Si/Al界面SiO<sub>2</sub>层及表面Al氧化对置换多晶硅薄膜的取向性、结晶性、和微结构的影响。

## 2. 实验部分

本实验采用沈阳真空公司制造的高真空射频磁控溅射仪以13.56 MHz射频频率进行薄膜沉积。以石英玻璃为衬底，沉积过程中采用水冷。非晶硅薄膜和Al膜的沉积分别以纯度为99.999%的多晶硅和金属铝为

靶材, 射频功率为120 W。沉积过程中气压为1 Pa, Ar气流量为20 sccm。薄膜的厚度均用原子力显微镜进行测量。非晶硅的淀积时间为14 min, 薄膜厚度为200 nm。Al膜的沉积时间为6 min, 厚度为80 nm。非晶硅和Al界面氧化层采用反应磁控溅射方法来实现。分别以硅和Al为靶材, 保持射频功率120 W不变, 在腔内通入流量为13.3 sccm的O<sub>2</sub>, 沉积气压降低为0.5 Pa, 获得相应的SiO<sub>2</sub>层和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>层。采用天津中环公司生产的气氛退火炉对沉积得到的薄膜进行N<sub>2</sub>气氛保护退火。

采用高倍率显微镜和日本电子的场发射扫描电镜(JSM-7100F)研究样品的表面形貌和微结构。采用德国布鲁克公司的D-8-Advance X射线衍射仪研究薄膜的晶体取向生长, 其中辐射源采用Cu-K $\alpha$ , 波长 $\lambda = 0.15418$  nm。采用英国雷尼绍公司的Renishaw invia型共聚焦显微拉曼光谱仪研究薄膜晶化率, 其中激发光源为空气制冷氩离子激光器(Spectra-Physics Model 163-C4260), 激发波长532 nm, 扫描范围100~800 cm<sup>-1</sup>。

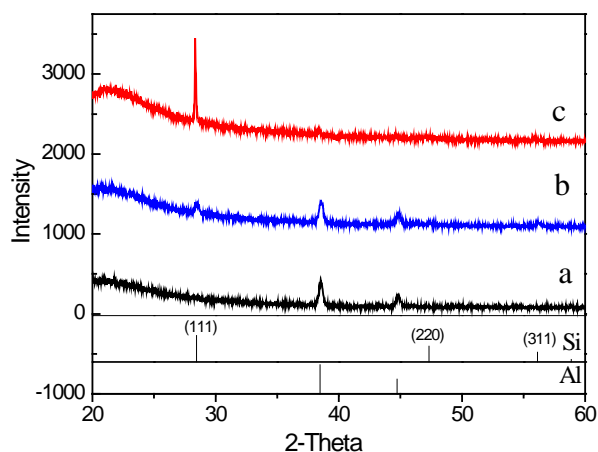
### 3. 实验结果与讨论

#### 3.1. 退火对[111]Si取向生长的影响

在倒置的Al诱导非晶硅取向生长的结构中, [111]取向晶体硅的生长主要是底层的非晶硅通过Al晶粒间界扩散到Al表面, Si原子在表面聚集成核结晶生长的过程。在这里, 薄膜结构固定Si、SiO<sub>2</sub>、Al的溅射时间分别为(14 min、4 min、6 min), 相应的厚度为200、8、80 nm。退火条件分别取450℃3小时, 8小时和500℃8小时, 研究不同退火条件对Al诱导Si取向晶化生长的影响。图1为样品在三个不同退火条件下的XRD图谱。可以看到, 450℃3小时退火条件下, 仅Al对应的XRD衍射峰出现。当退火时间延长至8小时, 在Al的衍射峰基础上出现了Si(111)和Si(311)的衍射峰。说明450℃退火可以诱导Si晶化生长, 但需要较长的晶化时间, 且生长方向不唯一。当退火温度增加至500℃8小时, 可以看到Al对应的衍射峰几乎完全消失, 这说明Al与硅层发生了位置置换, 衍射峰减弱甚至消失。相应的Si衍射峰仅(111)峰出现, 说明500℃退火更有利于Si(111)单一方向取向生长。

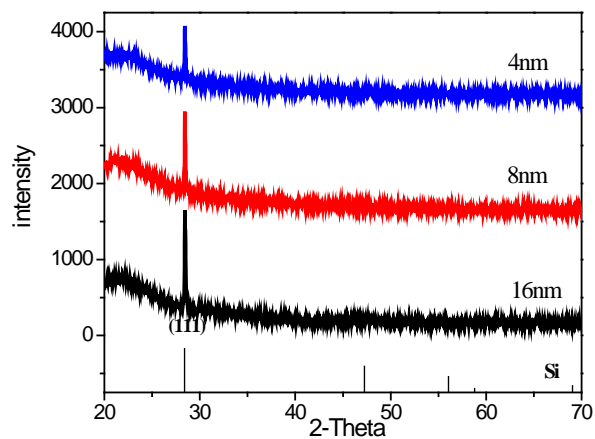
#### 3.2. SiO<sub>2</sub>层的厚度对Si [111]Si取向生长的影响

在前期的研究工作中发现, 如果在a-Si/Al的界面不加二氧化硅层, 就不能实现非晶硅的诱导取向生长。二氧化硅层的生长有多种方式, 包括化学法、热氧化法、反应磁控溅射等。为了在同一真空室内完成多层膜的生长, 避免开腔引起的界面污染, 这里采用反应磁控溅射方法, 在硅溅射过程中通入氧气, 待溅射等离子体颜色由紫红色变成灰白色时, 对应二氧化硅的生成[16]。待反应溅射等离子体稳定后, 打开挡板, 进行二氧化硅薄膜溅射。图2给出了二氧化硅层溅射时间分别为2、4、8分钟, 相应于二氧化硅层厚度约4、8、16 nm的Si/SiO<sub>2</sub>/Al薄膜在500℃8小时氮气气氛下退火的XRD图谱。图中可以看到, 几个不同二氧化硅厚度的样品的XRD图谱中均只出现了对应于硅(111)晶面的衍射峰, 说明样品均实现了[111]取向结晶生长。随着氧化层的厚度增加, (111)衍射峰的强度增大, 说明较厚的二氧化硅层有利于Si扩散过Al的晶界进行层间交换反应。主要原因是二氧化硅界面层的存在抑制了Si与Al直接混合生成硅化铝。此外, 硅原子在二氧化硅层中的扩散速率比在铝中的速率低1000倍。硅扩散通过二氧化硅层和Al层到达Al外表面的速率随二氧化硅层厚度的增加而减小。因此, 扩散到表面的Si原子在表面凝聚结晶生长时由于低的扩散速率, 促使表面原子有充分时间扩散至表面能高的非密排面横向扩展生长, 垂直于表面最后生成的晶面为具有高原子密度低表面能的(111)晶面。样品相应的拉曼光谱如图3所示, 二氧化硅层厚度为4、8、16 nm的三个样品的拉曼光谱峰位分别为521.62、521.62、522.13, 相应于单晶硅峰位520.48 cm<sup>-1</sup>有少量蓝移, 说明表面生长的Si薄膜存在压应力。无非晶硅相应的480 cm<sup>-1</sup>横光学模出现, 说明三个样品均已实现100%晶化。



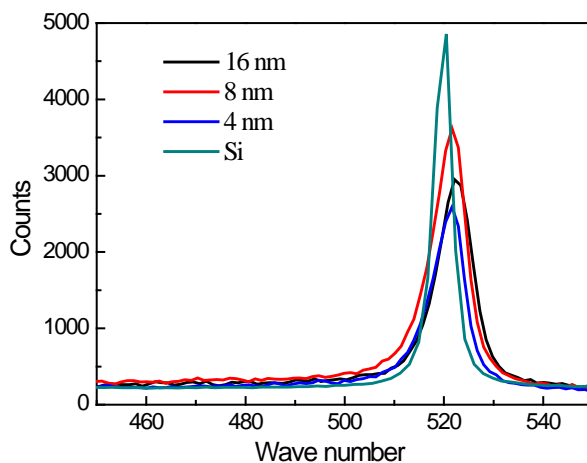
**Figure 1.** The XRD patterns of samples with Si (200 nm)/SiO<sub>2</sub> (8 nm)/Al (80 nm) structure, annealed at (a) 450°C for 3 h, (b) 450°C for 8 h, and (c) 500°C for 8 h

**图 1.** 结构为 Si (200 nm)/SiO<sub>2</sub> (8 nm)/Al (80 nm) 的薄膜在不同退火条件下的 XRD 图谱。(a) 450°C, 3 h; (b) 450°C, 8 h; (c) 500°C, 8 h



**Figure 2.** XRD patterns of the annealed samples with various SiO<sub>2</sub> layer thicknesses

**图 2.** 不同界面 SiO<sub>2</sub> 层厚度样品退火后 XRD 图谱



**Figure 3.** Raman spectra of annealed samples with various SiO<sub>2</sub> layer thicknesses

**图 3.** 不同厚度 SiO<sub>2</sub> 层样品退火后拉曼光谱图

### 3.3. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>层对 Si [111]取向生长的影响

由于Al位于Si上方,人们的研究热点主要集中在Al和Si的界面氧化层问题。极少有人研究Al表面氧化对Al诱导Si取向晶化生长的影响。这里从Al表面自然氧化和反应磁控溅射生长Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>两个方面来研究表面层Al氧化对非晶硅诱导晶化生长的影响。薄膜基本结构制备采用Si、SiO<sub>2</sub>、Al的溅射时间分别为14 min、1 min、6 min,相应的厚度为200 nm、2 nm、和80 nm。样品A为沉积制备的薄膜在空气中存放9天使表面自然氧化后再退火。样品B为薄膜制备后直接放进退火炉中退火。退火条件依然是氮气气氛保护下500℃ 8小时退火。

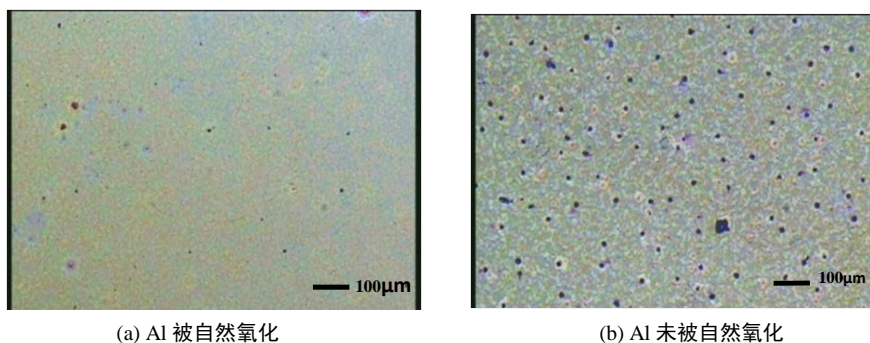
图4为样品A和B的光学显微镜的比较图。可以看到立即退火的样品B表面出现了高密度均匀分布的空洞,密度为90/cm<sup>2</sup>。而表面氧化的样品经热退火后表面置换的Si层更加致密,空洞密度仅为15/cm<sup>2</sup>。纯净铝暴露在空气中,其表面容易很快形成一层氧化物,即六角结构的 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。其晶格常数为0.4758 nm,与Si[111]晶面的原子间距相匹配,因此,提高了Si与Al表面层的浸润性,有利于Si在Al表面横向生长,促进Al诱导Si在表面晶化形成致密薄膜。此外,由于致密Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>氧化膜的存在,进一步降低了Si扩散到表面速率。这二者导致Si在表面晶化薄膜的厚度变薄。图5为两个样品的X-射线衍射图谱。可以看到,表面晶化的Si薄膜均为[111]取向,与Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜是否存在无关。有表面氧化的薄膜的XRD衍射峰强度明显降低,说明相应的薄膜厚度较薄。这与表面显微结构分析的结论一致。

为了验证氧化铝层对薄膜生长致密度的影响,我们采用反应磁控溅射方法,在Al表面溅射一层Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>层。图6(a)~(c)依次为氧化铝层溅射时间分别为0、0.5、1分钟的样品经过氮气保护下500℃ 8小时退火的样品。可以看到,随溅射氧化铝层厚度的增加,薄膜表面的空洞密度减小,相应薄膜致密度增大。三个样品对应的空洞密度依次为72、30、16/cm<sup>2</sup>。其中反应溅射1分钟Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜可以得到与表面自然氧化9天相一致的效果。XRD结果显示样品均为Si[111]取向。综上所述,我们认为有可能通过控制表面氧化铝的厚度和生长条件,得到完全覆盖无空洞的致密[111]取向生长Si薄膜,提高AIC方法在玻璃上制备取向多晶硅的薄膜质量。

### 3.4. 基于 AIC 硅层的外延硅生长

Al诱导非晶硅晶化获得的取向生长的[111]晶硅层可以用作外延薄膜Si的籽晶层,应用于多晶硅太阳能电池中。这里以前面制备的Si (14 min)/SiO<sub>2</sub> (8 min)/Al (6 min)为籽晶层,通过PECVD方法在表面沉积非晶硅层。衬底温度为500℃,射频功率为80 W,腔内气压为40 Pa,硅烷流量为2 sccm,氢气流量为40 sccm,沉积时间为30分钟。非晶硅层厚度约为700 nm。沉积后的样品在Ar气氛的保护下,在快速退火炉中进行退火。经30 s从室温升至500℃,保温1分钟,再用1分钟从500℃升至1000℃后保温5分钟,然后自然水冷却。

图7(a)~(c)分别为AIC生长的籽晶层、籽晶层上PECVD沉积非晶硅、快速退火后的样品的XRD图谱。可以看出样品均保持了[111]取向生长,无其他衍射峰出现。PECVD沉积后薄膜的衍射峰强度明显减弱,后续快速退火后再次增强。在材料的研究中,拉曼光谱可以通过晶体峰和非晶峰对应的面积比来确定薄膜的结晶度。根据文献[9]可知,非晶硅拉曼光谱可能在290 cm<sup>-1</sup>、405 cm<sup>-1</sup>、480 cm<sup>-1</sup>位置附近出现拉曼峰,分别对应于类纵声学模式(类LA模),类纵光学模式(类LO模)和类横光学模式(即TO模),而晶体硅拉曼光谱则在520 cm<sup>-1</sup>出现衍射峰。图8为三个样品相应的拉曼光谱图。籽晶层仅在520 cm<sup>-1</sup>处出现了单晶硅对应的衍射峰,说明籽晶层已经完全晶化。经PECVD沉积,样品在290, 405, 480, 520 cm<sup>-1</sup>处出现拉曼峰。说明PECVD沉积后的样品同时存在非晶态和晶态。并不能在直接沉积过程实现外延生长。这也和XRD测到[111]衍射峰在PECVD沉积后峰强降低相一致。当1000℃快速退火5分钟后,表面薄膜晶化率由

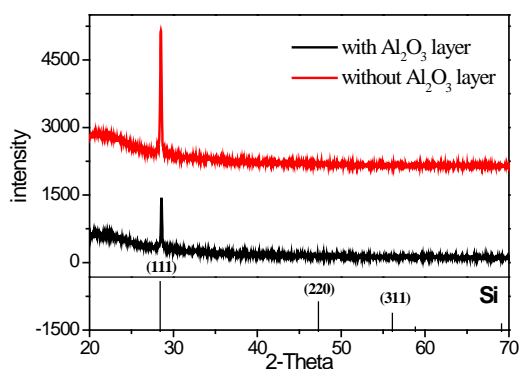


(a) Al 被自然氧化

(b) Al 未被自然氧化

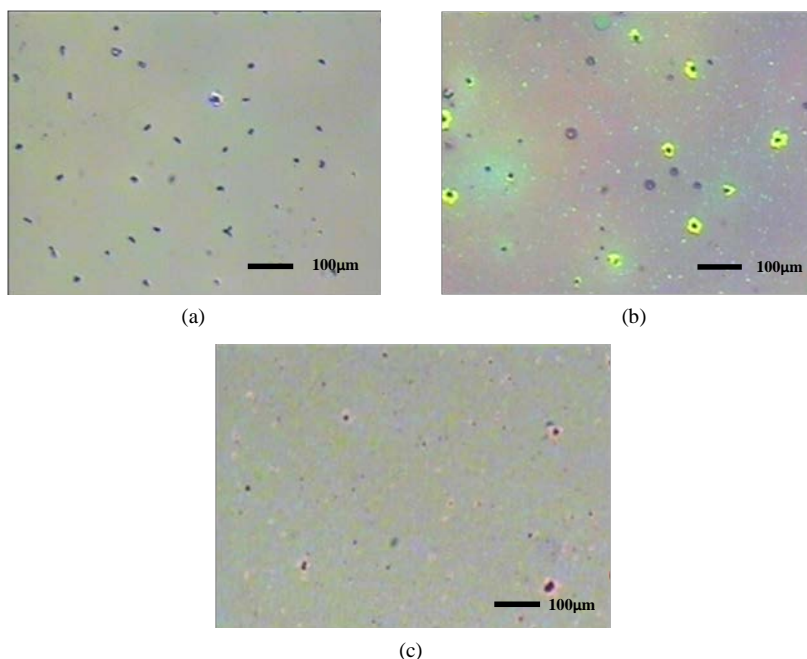
**Figure 4.** Optical micrographs of samples with various surface oxidation treatments. (a) Al surface naturally oxidized for 9 days; (b) immediately annealed

**图 4.** 样品不同表面氧化后高倍光学显微镜照片。(a) Al 表面自然氧化 9 天后退火；(b) 立即退火



**Figure 5.** XRD patterns of samples with various surface oxidation treatments. (a) Al surface naturally oxidized for 9 days; (b) immediately annealed

**图 5.** 样品不同表面氧化后 XRD 图谱。(a) Al 表面自然氧化 9 天后退火；(b) 立即退火



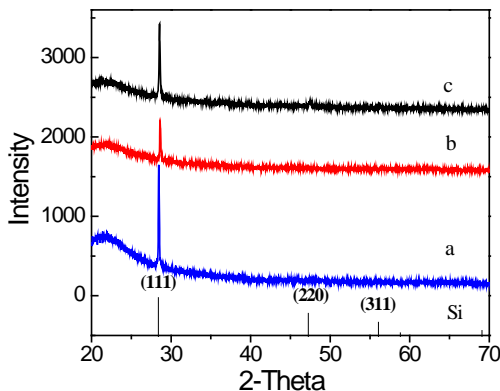
(a)

(b)

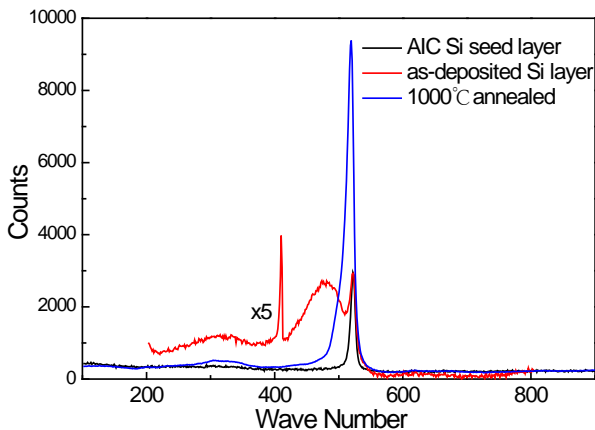
(c)

**Figure 6.** Optical micrographs of samples with various deposition times of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  layer, (a) 0 min; (b) 0.5 min; (c) 1 min

**图 6.** (a)、(b)、(c)分别为氧化铝层溅射时间分别为 0、0.5、1 分钟的样品的光学显微图片



**Figure 7.** XRD patterns for the samples: (a) seed layer, (b) Si film as-deposited on the seed layer by PECVD method, (c) Si film after RTA annealing  
**图 7.** (a)AIC 生长的籽晶层, (b)籽晶层上采用 PECVD 沉积硅薄膜, (c)硅薄膜快速退火后样品 XRD 图谱



**Figure 8.** Raman patterns for the samples: (a) seed layer, (b) Si film as-deposited on the seed layer by PECVD method, (c) Si film after RTA annealing.  
**图 8.** (a)AIC 生长的籽晶层, (b)籽晶层上采用 PECVD 沉积硅薄膜, (c)硅薄膜快速退火后样品的拉曼光谱

退火之前的12%达到退火后的95%。以上结果说明，快速退火不仅能实现表面沉积非晶硅层有效晶化，还能保持其[111]取向生长方向。

#### 4. 总结

本文探索了铝诱导非晶硅结晶在倒置结构中退火温度、Al 与非晶硅界面层 SiO<sub>2</sub> 及 Al 表面氧化对诱导非晶硅沿[111]方向取向结晶生长的影响。研究表明，450℃退火可以实现非晶硅晶化，而 500℃退火，可以提高结晶速度，获得高质量[111]方向取向生长 Si 薄膜。界面层 SiO<sub>2</sub> 的存在抑制了 Si 与 Al 直接混合生成硅化铝，降低了 Si 的扩散速率，促进了[111]方向取向生长。Al 表面经过自然氧化在退火后能够获得更加致密的低空洞密度的薄膜。Al 表面反应溅射 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层可以达到与表面自然氧化相一致的功效。最后，基于铝诱导非晶硅结晶获得的[111]取向薄膜采用 PECVD 方法进行外延生长，直接沉积的 Si 薄膜主要成分为非晶，经快速退火后，获得[111]取向多晶硅层，说明该方法可以用于取向生长多晶硅厚膜的制备，应用于多晶硅薄膜太阳能电池。

#### 基金项目

作者感谢国家教育部基金(批准号: 211108, 20134208110005)和湖北省科技厅(批准号: 2011BAB032)

基金的支持。

## 参考文献 (References)

- [1] Nast, O., Rauscher, S., Jungblut, H., et al. (1998) Micro morphology changes of silicon oxide on Si<sub>111</sub>/during current oscillations: A comparative in situ AFM and FTIR study. *Journal of Electro analytical Chemistry*, **422**, 169-174.
- [2] Quli, F.A. and Singh, J. (1999) Transmission electron microscopy studies of metal-induced crystallization of amorphous silicon. *Materials Science and Engineering*, **B67**, 139-144.
- [3] Numata, R., Toko, K., Usami, N. and Suemasu, T. (2014) Large-grained (111)-oriented Si/Al/SiO<sub>2</sub> structures formed by diffusion-controlled Al-induced layer exchange. *Thin Solid Films*, **557**, 147-150.
- [4] Resnik, D., Kovac, J., Godec, M., Vrtacnik, D., Mozek, M. and Amon, S. (2012) The influence of target composition and thermal treatment on sputtered Al thin films on Si and SiO<sub>2</sub> substrates. *Microelectronic Engineering*, **96**, 29-35.
- [5] Numata, R., Toko, K., Nakazawa, K., Usami, N. and Suemasu, T. (2014) Growth promotion of Al-induced crystallized Ge films on insulators by insertion of a Ge membrane below the Al layer. *Thin Solid Films*, **557**, 143-146.
- [6] Prathap, P., Tuzun, O., Madi, D. and Slaoui, A. (2011) Thin film silicon solar cells by AIC on foreign substrates. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **95**, 44-52.
- [7] Li, M.H., Liu, Y., Lin, Y.H., et al. (2011) Study on amorphous silicon thin film by aluminum-induced crystallization. *Physics Procedia*, **18**, 77-80.
- [8] Kurosawa, M., Kawabata, N., Sadoh, T., et al. (2009) Orientation-controlled Si thin films on insulating substrates by Al-induced crystallization combined with interfacial-oxide layer modulation. *Applied Physics Letters*, **95**, 132103.
- [9] Ekanayake, G., Quinn, T. and Reehal, H.S. (2006) Large-grained poly-silicon thin films by aluminium-induced crystallisation of microcrystalline silicon Growth. *Journal of Crystal Growth*, **293**, 351-358.
- [10] Jaeger, C., Matsui, T., Takeuchi, M., et al. (2010) Amorphous and Polycrystalline Thin Film Silicon Science and Technology. *Japanese Journal of Applied Physics*, **49**, 112301.
- [11] Kuraseko, H., Orita, N., Koaizawa, H., et al. (2009) Inverted Aluminum-Induced Layer Exchange Method for Thin Film Polycrystalline Silicon Solar Cells on Insulating Substrates. *Applied Physics Express*, **2**, 015501.
- [12] Widenborg, P., Neuhaus, D.-H., Campbell, P., et al. (2002) Back electrode formation for poly-Si thin film solar cells on glass having AIC-grown seeding Layer. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **74**, 305-314.
- [13] Van Gestel, D., Gordon, I. and Poortmans, J. (2011) Metal induced crystallization of amorphous silicon for photovoltaic solar cells. *Physics Procedia*, **11**, 196-199.
- [14] Okada, A., Toko, K., Hara, K.O., et al. (2012) Dependence of crystal orientation in Al-induced crystallized poly-Si layers on SiO<sub>2</sub> insertion layer thickness. *Journal of Crystal Growth*, **356**, 65-69.
- [15] Peng, C.C., Chung, C.K., Wu, B.H., et al. (2011) Effects of annealing conditions and thickness ratio of Si/Al films on the Hall carrier mobility, Al carrier concentration, and nanovoids formed in the metal-induced Si crystallization of Si/Al/Si/SiO<sub>2</sub>/glass specimens. *Surface & Coatings Technology*, **205**, 4672-4682.
- [16] 金桂, 周继承 (2006) 射频磁控溅射 SiO<sub>2</sub> 薄膜的制备与性能研究. *武汉理工大学学报*, **8**, 12-15.