

**a-Si:H薄膜中 $\text{Si}_y\text{H}_x$ 结构组态的原子模拟研究**

翟世铭 廖黄盛 周耐根 黄海宾 周浪

**Atomic simulation of  $\text{Si}_y\text{H}_x$  structure configuration in a-Si:H thin films**

Zhai Shi-Ming Liao Huang-Sheng Zhou Nai-Gen Huang Hai-Bin Zhou Lang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 076801 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20191275

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191275>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

---

**您可能感兴趣的其他文章**

**Articles you may be interested in**

纳米尺度下Si/Ge界面应力释放机制的分子动力学研究

Molecular dynamics study of release mechanism of stress at Si/Ge interface on a nanoscale

物理学报. 2019, 68(2): 026801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181530>

循环载荷下纳米铜/铝薄膜孔洞形核、生长及闭合的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of void nucleation, growth and closure of nano-Cu/Al films under cyclic loading

物理学报. 2019, 68(13): 133101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181901>

氦泡在bcc钨中晶界处成核长大的分子动力学模拟

The nucleation and growth of Helium bubbles at grain boundaries of bcc tungsten: a molecular dynamics simulation

物理学报. 2020, 69(4): 046103 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191069>

分子动力学模拟钠硼硅酸盐玻璃电子辐照诱导的结构演化效应

Structure evolution of electron irradiated borosilicate glass simulated by molecular dynamics

物理学报. 2017, 66(10): 106102 <https://doi.org/10.7498/aps.66.106102>

超临界Lennard-Jones流体结构特性分子动力学研究

Molecular dynamics study on structural characteristics of Lennard-Jones supercritical fluids

物理学报. 2020, 69(7): 070201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191591>

a-Si:H 薄膜中  $\text{Si}_y\text{H}_x$  结构组态的原子模拟研究\*

翟世铭 廖黄盛 周耐根† 黄海宾‡ 周浪

(南昌大学材料科学与工程学院, 光伏研究院, 南昌 330031)

(2019年8月22日收到; 2020年2月6日收到修改稿)

氢化非晶硅薄膜 (a-Si:H) 中  $\text{Si}_y\text{H}_x$  结构组态对薄膜应用性能有重要影响, 然而现有的分析测试手段难以对其进行深入细致的研究. 本文运用分子动力学方法模拟分析了 a-Si:H/c-Si 薄膜中  $\text{Si}_y\text{H}_x$  结构组态, 以及衬底温度对其含量的影响; 并进一步运用第一性原理方法计算了各  $\text{Si}_y\text{H}_x$  组态中的 Si-H 键能. 结果发现 a-Si:H 薄膜中  $\text{Si}_y\text{H}_x$  结构可以归纳为六种组态. 三类为以化学键结合的  $\text{SiH}_x$  组态, 包括 SiH,  $\text{SiH}_2$  和  $\text{SiH}_3$ ; 另外三类为以物理键结合的  $\text{HSi}_y$  组态, 包括  $\text{HSi}_2(\text{s})$ ,  $\text{HSi}_2(\text{l})$  和  $\text{HSi}_3$ . 键能结果反映出六种组态的稳定性由高到低的顺序为  $\text{SiH} > \text{SiH}_2 > \text{SiH}_3 > \text{HSi}_2(\text{s}) > \text{HSi}_2(\text{l}) > \text{HSi}_3$ .  $\text{HSi}_y$  组态中 Si—H 键能在太阳光中的可见光和红外线的能量范围内, 阳光照射引起  $\text{HSi}_y$  组态中的 Si-H 物理键断裂, 是非晶硅薄膜电池产生 S-W (Steabler-Wronski) 效应的主要机理. 另外, 薄膜沉积过程中衬底温度的升高将导致各类  $\text{Si}_y\text{H}_x$  组态含量大幅降低.

**关键词:**  $\text{Si}_y\text{H}_x$  结构, 键能, 氢化非晶硅薄膜, 分子动力学

**PACS:** 68.35.bj, 81.05.Gc, 31.15.xv

**DOI:** 10.7498/aps.69.20191275

## 1 引言

氢化非晶硅薄膜 (a-Si:H) 具有良好的光电特性. 在太阳能电池领域, 其与晶体硅形成的异质结作为基础的非晶硅/晶体硅太阳能电池保持了晶体硅太阳能电池的最高转换效率的世界纪录 26.7%(单面结构)<sup>[1]</sup> 和 24.7%(双面结构)<sup>[2]</sup>, 与传统的晶体硅太阳能电池相比, 非晶硅/晶体硅太阳能电池还具有优良的温度特性<sup>[3,4]</sup>、较高的开路电压、高稳定性<sup>[5]</sup> 等优势, 被业内公认为是下一代适宜规模生产、市场竞争力强的太阳能电池.

但我们对 a-Si:H 的认识仍不够深入, 其为非晶结构, 其结构和性能受制备过程中的工艺参数, 如衬底温度<sup>[6-8]</sup>、入射动能<sup>[9]</sup>、入射频率<sup>[10,11]</sup> 等影响显著, 且其结构在后续使用和热处理过程中会发

生变化, 典型的如光致衰减效应 (Stea-bleer-Wronski 效应, S-W 效应)<sup>[12]</sup>、热处理提高本征非晶硅层的钝化效果等<sup>[13,14]</sup>. 普遍认为薄膜中特殊的 Si—H 键中弱键断裂、迁移等机制是上述现象的可能原因<sup>[15]</sup>. 但在实验研究方面受限于制样和观测手段, 只能对薄膜的整体结构进行宏观统计上的分析, 难以得到进一步的微观结构信息, 更无法对不同工艺条件下制备的薄膜结构进行详细分类, 深入理解其性能随工艺演变的本质. 分子动力学模拟基于经典力学, 可追踪薄膜每个原子在相空间的运动规律和轨迹, 以及便于统计分析原子结构包括成键信息等优点, 是研究薄膜沉积生长和结构分析的有力工具. 本课题组前期利用分子动力学模拟研究了沉积参数对 a-Si:H 薄膜中悬挂键含量、H 含量、晶化率和  $\text{SiH}_x$  键合等微观结构的影响, 给出了本征非晶硅钝化晶体硅的钝化效果在适度的温度下热处理可

\* 国家自然科学基金 (批准号: 51561022, 51861023) 和江西省自然科学基金 (批准号: 20181BAB206013) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: ngzhou@ncu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: haibinhuang@ncu.edu.cn

获得改善的合理解释<sup>[6,9]</sup>. 本文在该研究基础上进一步模拟分析了 a-Si:H/c-Si 薄膜中  $\text{Si}_y\text{H}_x$  组态的种类、结构、稳定性, 及衬底温度对其含量的影响, 以期对非晶硅薄膜的结构和性能随工艺的演变规律有更进一步的认识.

## 2 模型与方法

### 2.1 薄膜沉积生长模型与方法

图 1 为 a-Si:H/c-Si (001) 薄膜生长的分子动力学模型示意图. 衬底尺寸为  $15a \times 15a \times 5.3a$  ( $a$  为硅的晶格常数), 共约 9900 个原子. 在  $Z$  方向, 衬底自下而上被分为三层: 1) 底部为固定原子层, 以防止沉积过程中衬底模型受入射原子的冲击而飘移; 2) 中间部分为恒温层, 在该层中采用 Langevin 方法控制其温度, 即为衬底温度, 防止由于沉积过程中入射原子的动能导致衬底温度的升高; 3) 顶部为自由层, 在该部分的原子处于自由运动状态, 不对其施加其他约束条件以避免恒温算法可能引入的影响. 在  $X$  和  $Y$  方向上运用周期性边界条件, 用以模拟薄膜在无限大的表面上生长. 原子间相互作用采用由 Murty 和 Atwater<sup>[16]</sup> 在 Tersoff 势<sup>[17]</sup> 的基础上修改得到的 Murty-Tersoff 势函数来描述, 时间步长设为 0.001 ps. 现有研究表明,  $\text{SiH}_3$  基团是获得高质量薄膜的主要自由基团, 因

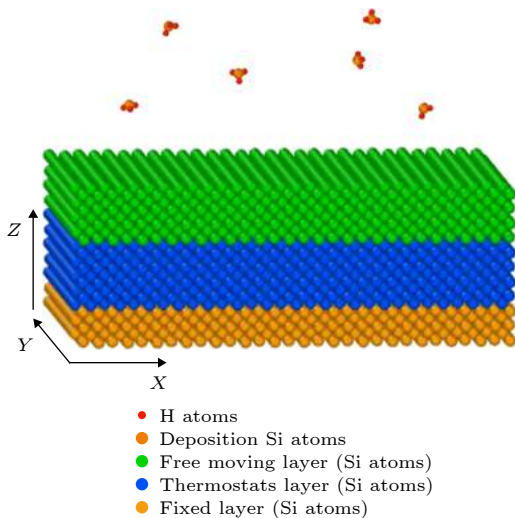


图 1 晶体硅衬底表面沉积生长 a-Si:H/c-Si 薄膜的模型结构示意图

Fig. 1. Schematic diagram of the model structure about a-Si:H thin film deposited on the surface of crystalline silicon substrate.

此仅采用  $\text{SiH}_3$  基团进行沉积. 沉积时  $\text{SiH}_3$  基团在衬底上方一定高度的空间区域内随机产生, 再垂直入射到衬底表面. 结构分析时, 体系将快冷至约 0.01 K, 以消除热振动的影响.

### 2.2 结构分析及键能计算方法

$\text{Si}_y\text{H}_x$  组态结构的键合状态、键长、键角均采用 Mercury 软件<sup>[18]</sup> 进行分析. Mercury 作为一款可视化软件, 可以提供体系所有原子成键的键长、键角信息.  $\text{Si}_y\text{H}_x$  组态中 Si—H 键的键能采用 VASP 软件<sup>[19]</sup> 进行计算, 计算模型中 Si—H 键的键长键角均采用各  $\text{Si}_y\text{H}_x$  组态统计得到的平均值.

## 3 结果与讨论

### 3.1 a-Si:H/c-Si 薄膜结构

在不同沉积参数下模拟沉积 a-Si:H, 得到的 a-Si:H/c-Si 薄膜原子结构基本类似. 图 2 示出了模拟衬底温度为 500 K 时沉积得到 a-Si:H/c-Si 薄膜原子结构. 图中原子分为两部分, 底部为衬底层,

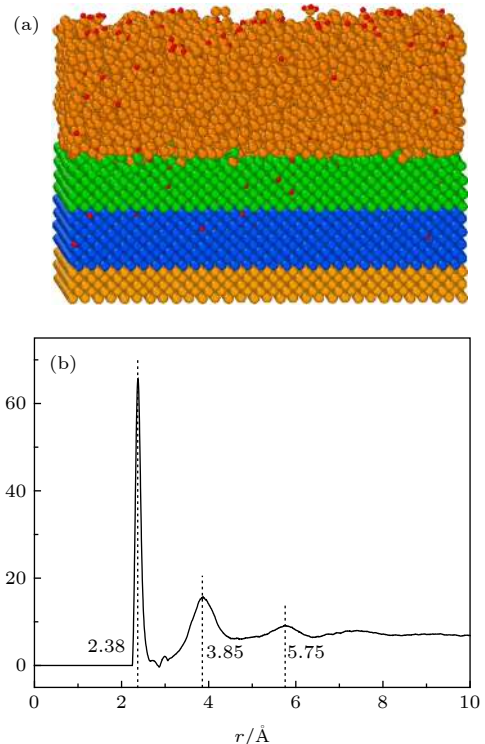


图 2 衬底温度为 500 K 时, 入射约 8000 个基团得到的 a-Si:H/c-Si 薄膜的原子结构示意图 (a) 和薄膜层的 RDF 图 (b)

Fig. 2. Atomic structure of a-Si:H/c-Si film after depositing about 8000 groups with the substrate temperature of 500 K (a) and RDF curve of the film layer (b).

原子排列规则; 顶部为沉积生长的 a-Si:H 薄膜层, 原子排列混乱无序, 二者界面处在一定范围内 Si 原子从规则排列渐变为无序排列. 说明在模拟考察的沉积生长参数下, 均能形成非晶结构的薄膜, 没有出现结晶现象. 其中棕色原子和较小的红色原子分别为沉积的硅原子和氢原子, 可以发现氢原子主要分布在薄膜层的内部, 但因其半径小, 少部分可扩散进入衬底层. 图 2(b) 为薄膜层的径向分布函数. 图中径向分布函数曲线的第一峰为尖锐的高峰, 后续第二峰、第三峰非常弱, 说明该结构短程有序长程无序, 为典型的非晶结构的径向分布函数曲线, 进一步说明了薄膜为非晶结构.

### 3.2 Si<sub>y</sub>H<sub>x</sub> 组态的结构分析

为研究 H 原子在 a-Si:H/c-Si 薄膜中的存在状态, 我们统计了 Si-H 键的键长分布, 如图 3 所示. 在图中 Si-H 键分布有两个明显的主峰, 以及之后两部分较矮的峰群, 分别处于 1.42—1.49 Å, 1.49—1.57 Å, 1.57—1.69 Å 和 1.69—1.74 Å. 这可能对应于不同的 Si<sub>y</sub>H<sub>x</sub> 组态.

为进一步分析 a-Si:H/c-Si 薄膜中的 Si<sub>y</sub>H<sub>x</sub> 组态, 利用 Mercury 软件对模拟沉积生长得到的 a-Si:H 薄膜中的 Si-H 的键合状态、键长、键角进行了统计分析, 发现 H 原子在连接不同数量的 Si 原子时, 其 Si-H 键的键长、键角呈现出不同的特征. 根据传统价键理论, 在 Si-H 结构中, 单个 H 原子通常只与一个 Si 原子形成化学键, 结合成三种组态: 分别为 SiH, SiH<sub>2</sub> 和 SiH<sub>3</sub>, 记为 SiH<sub>x</sub> 组态. 这

三类结构很容易鉴别出来, 其结构示于图 4(a)—图 4(c) 中. 这三种组态中 Si-H 键的键长相近, 集中分布在 1.46 Å 附近, 对应于键长分布图 (图 3) 中的第一峰, 在 a-Si:H/c-Si 薄膜中各 Si<sub>y</sub>H<sub>x</sub> 组态中长键角所占的比率最大. 除了上述三种化学键结合的 SiH<sub>x</sub> 组态外, 我们还发现了 H 与周围的 Si 原子形成物理键, 以氢桥 Si-H-Si(HSi<sub>2</sub>) 或 HSi<sub>3</sub> 的形式出现, 记为 HSi<sub>y</sub>. a-Si:H 薄膜中氢桥的存在曾被报道过 [20,21], 但对于氢桥的结构特征分析不够明晰. 我们进一步分析还发现 HSi<sub>2</sub> 结构中存在两种具有不同键长键角特征的组态, 一种组态的 Si-H 键长处在 1.49—1.57 Å 范围, 键角集中分布在 123°—

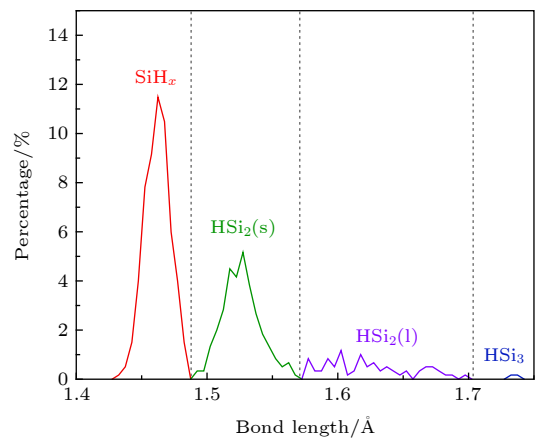


图 3 a-Si:H 薄膜中 Si-H 键的键长分布 (沉积条件: 衬底温度为 500 K, 入射动能为 1.45 eV, 入射频率为 1 ps/个基团)  
Fig. 3. The bond length distribution of the Si-H bond in the a-Si:H film (Deposition conditions: substrate temperature is 500 K, the incident kinetic energy is 1.45 eV, and the incident frequency is 1 ps/group).

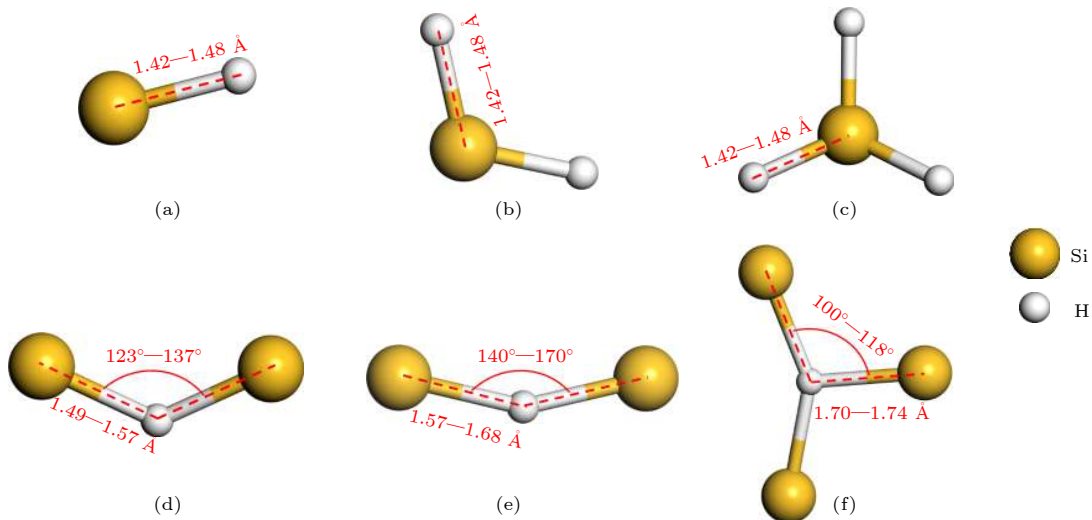


图 4 a-Si:H 薄膜中 Si<sub>y</sub>H<sub>x</sub> 组态的结构示意图 (a) SiH; (b) SiH<sub>2</sub>; (c) SiH<sub>3</sub>; (d) HSi<sub>2</sub>(s); (e) HSi<sub>2</sub>(l); (f) HSi<sub>3</sub>.  
Fig. 4. The structure Schematic diagram of Si<sub>y</sub>H<sub>x</sub> in the a-Si:H film: (a) SiH; (b) SiH<sub>2</sub>; (c) SiH<sub>3</sub>; (d) HSi<sub>2</sub>(s); (e) HSi<sub>2</sub>(l); (f) HSi<sub>3</sub>.

137°之间, 因 Si—H 键长较短, 记为  $\text{HSi}_2(\text{s})$ , 如图 4(d) 所示. 另一种组态 Si—H 键分布在 1.5—1.68 Å 范围, Si—H—Si 键角大于 140°, 记为  $\text{HSi}_2(\text{l})$ , 如图 4(e) 所示. 不难发现  $\text{HSi}_2(\text{s})$  和  $\text{HSi}_2(\text{l})$  两种组态对应于键长分布图 (图 3) 中的第二峰和第三峰群, 其中  $\text{HSi}_2(\text{s})$  的含量明显高于  $\text{HSi}_2(\text{l})$ . 图 4(f) 示出的是  $\text{HSi}_3$  结构组态. 它的 Si—H 键在所有组态中最长, 大于 1.7 Å. 同时它的 Si—H—Si 键角最小, 小于 118°.  $\text{HSi}_3$  组态对应于键长分布图 (图 3) 中的最后一个小峰, 在所有组态中占比最少.

### 3.3 各 $\text{Si}_y\text{H}_x$ 组态的稳定性

为分析以上六种  $\text{Si}_y\text{H}_x$  组态的稳定性, 我们采用第一性原理方法计算了它们的 Si—H 键能, 计算时各组态模型中的键长键角均采用统计得到的平均值. 同时将这些键能与太阳光的光子能量进行对比, 结果示于图 5 中. 通过键能的高低可以发现它们的稳定性由高到低的顺序为:  $\text{SiH} > \text{SiH}_2 > \text{SiH}_3 > \text{HSi}_2(\text{s}) > \text{HSi}_2(\text{l}) > \text{HSi}_3$ . 只有 SiH 键的键能超出太阳光能量区间, 而  $\text{SiH}_2$ ,  $\text{SiH}_3$ ,  $\text{HSi}_2(\text{s})$ ,  $\text{HSi}_2(\text{l})$ ,  $\text{HSi}_3$  组态的键能都处于该能量区间内. 但在实际非晶硅薄膜电池结构中, 非晶硅表面还有一层钢锡氧化物半导体透明导电膜 (ITO) 或加上一层玻璃层. 实验研究表明, ITO 层或玻璃层几乎可以吸收掉太阳光中的全部紫外线 [22]. 也就是说, 只有可见光和红外线可以真正照射到 a-Si:H 薄膜上. 从能量上正好对应于 Si—H 物理键的三种组态结构  $\text{HSi}_y$ .

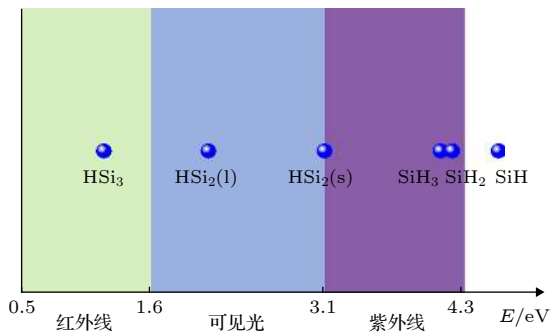


图 5 各  $\text{Si}_y\text{H}_x$  组态中 Si—H 键能与太阳光能量对比图

Fig. 5. Comparisons of Si—H bond energy in each  $\text{Si}_y\text{H}_x$  configuration with solar energy.

可以想象一下太阳光照射到电池上的场景: 首先紫外线被 ITO 或玻璃层全部吸收, 只有可见光和红外线透过 ITO 层到达 a-Si:H 薄膜表面. 它们

因能量太低, 不会引起  $\text{SiH}_x$  组态中 Si—H 键断键, 也就不会产生自由 H 原子; 但它们可与三种  $\text{HSi}_y$  组态中 Si—H 物理键产生交互作用, 引起某个 Si—H 物理键断裂. 这种物理键的断裂, 只会让 H 原子位置产生偏移, 远离原成键 Si 原子, 偏向其余的 Si 原子, 同时引起 Si 原子电荷中心的变化. 对于断键的 Si 原子来说, 断键将增强其价电子的不饱和度, 类似于产生了一个强度较弱的 Si 悬挂键, 这将导致电池性能的下降. 因为光照断键的 H 原子仍被原  $\text{HSi}_y$  组态中的其他 Si 原子约束, 不易发生长距离的扩散, 所以在没有光照的条件下, 经过结构弛豫, 原来的断裂的 Si—H 键又可能重新成键, 恢复电池的使用性能. 这个现象与非晶硅薄膜电池应用过程中的 S-W 效应的演化规律非常符合. 对于 S-W 效应起因, 人们已经做了大量的工作, 并提出了多种微观模型试图解释它, 但至今仍没有形成统一的观点. 而根据前面的分析结果, 我们认为光照引起  $\text{HSi}_y$  组态中的 Si—H 物理键断裂, 才是 S-W 效应的主要机理.

### 3.4 衬底温度对 $\text{Si}_y\text{H}_x$ 组态的影响

为了探讨沉积生长条件对  $\text{Si}_y\text{H}_x$  组态的影响规律, 我们选择衬底温度这一对薄膜结构影响较大的条件进行考察. 控制模拟参数: 衬底温度分别为 300, 400, 500, 600 和 700 K, 基团入射频率为 1 个/ps, 入射动能为 1.45 eV, 在 Si(100) 面上沉积约 8000 个基团. 然后统计了薄膜中悬挂键、 $\text{SiH}_x$  和  $\text{HSi}_y$  含量随衬底温度的变化, 如图 6(a) 所示. 该图以及后续图中各组态的含量都以其中的最大值为参考进行了归一化处理. 在不同衬底温度下,  $\text{SiH}_x$  含量始终远大于  $\text{HSi}_y$  的含量. 随温度升高, 薄膜中的  $\text{SiH}_x$  和  $\text{HSi}_y$  含量呈下降趋势, 这是因为衬底温度越高, 原子热振动加剧, Si—H 弱键断裂形成氢气离开薄膜概率增加, 导致 H 原子含量降低的结果. 在 500 K 温度以下, 随温度升高, 悬挂键含量迅速降低; 500 K 后, 下降趋势变得平缓. 这是因为虽然温度升高导致 Si—H 弱键断裂, H 原子溢出, 会形成更多的 Si 悬挂键; 但高温有利于 Si 悬挂键之间也发生重组, 形成 Si—Si 强键, 使得 Si 悬挂键含量降低, 后者的作用大于前者, 总体上使得薄膜中 Si 悬挂键含量的降低.

进一步分析了  $\text{SiH}_x$  的三种组态和  $\text{HSi}_y$  三种组态含量随衬底温度的变化, 分别示于图 6(b) 和图 6(c) 中. 从图 6(b) 中可发现,  $\text{SiH}_x$  键合方式始

终以 SiH 键为主, SiH<sub>2</sub> 含量次之, SiH<sub>3</sub> 含量最少. SiH<sub>x</sub> 键含量随衬底温度的升高而降低. 同时 SiH<sub>3</sub> 含量随衬底温度的升高也有大幅的减少. 而 HSi<sub>y</sub> 中主要为 HSi<sub>2</sub>(s) 组态, HSi<sub>2</sub>(l) 和 HSi<sub>3</sub> 含量很少. 随衬底温度的升高, 三种组态含量呈现明显

的下降趋势. HSi<sub>2</sub>(l) 在 400 K 之前含量迅速降低, 之后下降趋势变缓. HSi<sub>3</sub> 在 500 K 后含量降为 0, 这可能因为 HSi<sub>3</sub> 键能最低, 在高温下最不稳定.

### 4 结 论

本文采用分子动力学方法, 模拟了在不同沉积条件下得到 a-Si:H/c-Si 薄膜, 并对其中 Si<sub>y</sub>H<sub>x</sub> 组态进行了结构分析, 发现在 a-Si:H/c-Si 薄膜中除常见的以化学键结合的 SiH<sub>x</sub> 组态外, 还存在以物理键结合的 HSi<sub>y</sub> 组态. 根据 H 原子连接 Si 原子的数量、Si—H 键长及键角特征, 我们把 Si<sub>y</sub>H<sub>x</sub> 组态分为 SiH, SiH<sub>2</sub>, SiH<sub>3</sub>, HSi<sub>2</sub>(s), HSi<sub>2</sub>(l) 和 HSi<sub>3</sub> 六种类型, 前三种为 SiH<sub>x</sub> 组态, 后三种为 HSi<sub>y</sub> 组态. 通过第一性原理计算各组态中的 Si—H 键能发现, 它们的稳定性由高到低的顺序为: SiH > SiH<sub>2</sub> > SiH<sub>3</sub> > HSi<sub>2</sub>(s) > HSi<sub>2</sub>(l) > HSi<sub>3</sub>. 且 HSi<sub>y</sub> 组态中 Si—H 键能在太阳光中的可见光和红外线的能量范围内. 阳光照射引起 HSi<sub>y</sub> 组态中的 Si—H 物理键断裂, 可能是非晶硅薄膜电池产生 S-W 效应的主要机理. 另外, 薄膜沉积过程中衬底温度的升高将导致各类 Si<sub>y</sub>H<sub>x</sub> 组态含量的大幅降低.

### 参考文献

- [1] Yoshikawa K, Kawasaki H, Yoshida W, Irie T, Konishi K, Nakano K, Uto T, Adachi D, Kanematsu M, Uzu H, Yamamoto K 2017 *Nat. Energy* **2** 17032
- [2] Liu J, Huang S H, He L 2015 *J. Semicond.* **36** 4
- [3] Mishima T, Taguchi M, Sakata H, Maruyama E 2011 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95** 18
- [4] Li Z, Zhang X W, Han G R 2010 *Phys. Status Solidi A* **207** 144
- [5] Masuko K, Shigematsu M, Hashiguchi T, Fujishima D, Kai M, Yoshimura N, Yamaguchi T, Ichihashi Y, Mishima T, Matsubara N, Yamanishi T, Takahama T, Taguchi M, Maruyama E, Okamoto S 2014 *IEEE. J. Photovoltaics* **4** 1433
- [6] Luo Y R, Gong H Y, Zhou N G, Huang H B, Zhou L 2018 *Appl. Phys. A* **124** 18
- [7] Illiberi A, Creatore M, Kessels W M M, de Sanden M 2010 *Phys. Status SolidiR* **4** 206
- [8] Bronsveld P C P, Mates T, Fejfar A, Kocka J, Rath J K, Schropp R E I 2010 *Phys. Status Solidi A* **207** 525
- [9] Luo Y, Zhou N, Gong H, Huang H, Lang Z 2018 *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **284** 012006
- [10] Hou G F, Fan Q H, Liao X B, Chen C Y, Xiang X B, Deng X M 2011 *J. Vac. Sci. Technol., A* **29** 061201
- [11] Andujar J L, Bertran E, Canillas A, Roch C, Morenza J L 1991 *J. Vac. Sci. Technol., A* **9** 2216
- [12] Staebler D L, Wronski C R 1977 *Appl. Phys. Lett.* **31** 292
- [13] Zhang D, Tavakoliyarak A, Wu Y, van Swaaij R, Zeman M 2011 *Energy Procedia* **8** 207

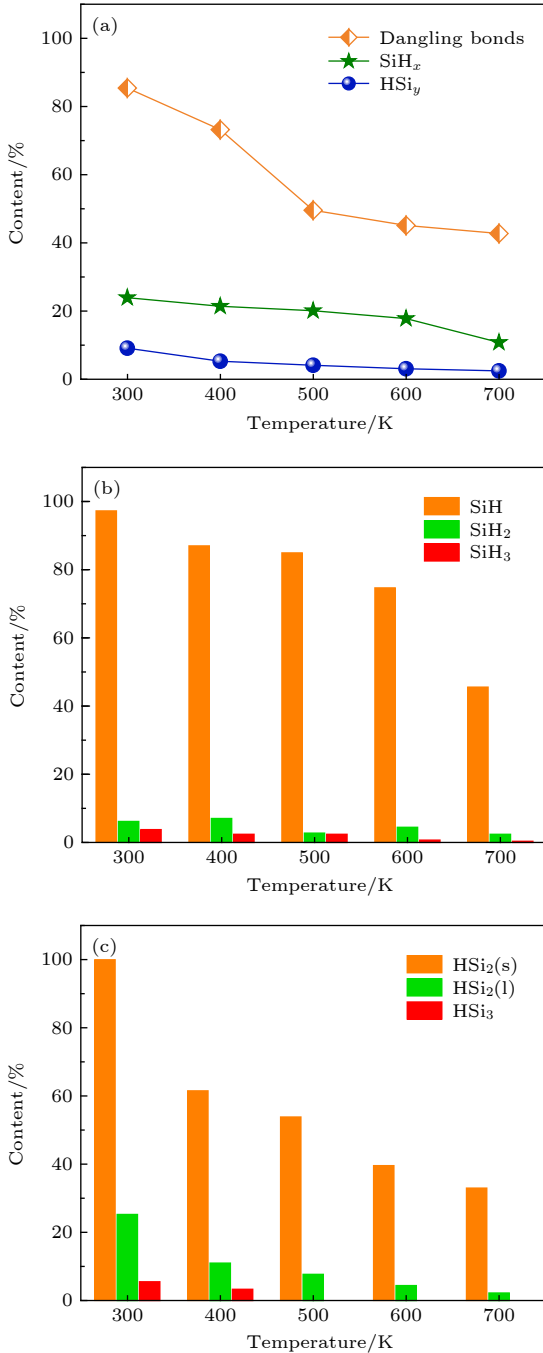


图 6 不同衬底温度下沉积生长的 a-Si:H/c-Si 薄膜中的悬挂键、SiH<sub>x</sub> 和 HSi<sub>y</sub> 相对含量 (a), SiH, SiH<sub>2</sub> 和 SiH<sub>3</sub> 的相对含量 (b) 和 HSi<sub>2</sub>(s), HSi<sub>2</sub>(l) 和 HSi<sub>3</sub> 相对含量 (c)

Fig. 6. Relative contents of dangling bonds, SiH<sub>x</sub> and HSi<sub>y</sub>(a), relative contents of SiH, SiH<sub>2</sub> and SiH<sub>3</sub> (b), and relative content of HSi<sub>2</sub>(s), HSi<sub>2</sub>(l) and HSi<sub>3</sub> (c) in a-Si:H/c-Si films deposited with different substrate temperatures.

- [14] Alnuaimi A, Islam K, Nayfeh A 2013 *Sol. Energy* **98** 236  
 [15] Qin G G, Kong G L 1988 *J. Semicond.* **01** 103 (in Chinese)  
 [秦国刚, 孔光临 1988 半导体学报 **01** 103]  
 [16] Murty M V R, Atwater H A 1995 *Phys. Rev. B* **51** 4889  
 [17] Tersoff J 1988 *Phys. Rev. B* **37** 6991  
 [18] Macrae C F, Bruno I J, Chisholm J A, Edgington P R, Wood P A 2008 *J. Appl. Crystallogr.* **41** 466  
 [19] Hafner J, Kresse G 1997 *Properties of Complex Inorganic Solids* (New York: Plenum Press) pp69–99  
 [20] Sriraman S, Agarwal S, Aydil E S, Maroudas D 2002 *Nature* **418** 62  
 [21] Robertson J 2000 *J. Non-Cryst. Solids* **266** 79  
 [22] Kim H, Horwitz J S, Kushto G, Piqué A, Kafafi Z H, Gilmore C M, Chrisey D B 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 6021

## Atomic simulation of $\text{Si}_y\text{H}_x$ structure configuration in a-Si:H thin films\*

Zhai Shi-Ming    Liao Huang-Sheng    Zhou Nai-Gen<sup>†</sup>  
 Huang Hai-Bin<sup>‡</sup>    Zhou Lang

(School of Materials Science and Engineering, Institute of Photovoltaics, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

( Received 22 August 2019; revised manuscript received 6 February 2020 )

### Abstract

The hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) film is the core structure of hetero junction with intrinsic thin layer solar cell. Its quality determinates the photoelectric conversion efficiency of this solar cell directly. The configuration of  $\text{Si}_y\text{H}_x$  is an important structure characteristic of a-Si:H films, and it can influence on the quality of a-Si:H thin films and their application properties. However, it is difficult to study them in depth and detail by the existing analytical and testing methods. In this paper, the structure configuration of  $\text{Si}_y\text{H}_x$  in a-Si:H /c-Si thin films and the effect of substrate temperature on its content have been simulated and analyzed by molecular dynamics method. A modified Tersoff potential developed by Murty was used to calculate the inter-atomic forces. The results showed that the  $\text{Si}_y\text{H}_x$  structure in a-Si:H thin films can be summarized into six configurations. Three traditional configurations, including SiH, SiH<sub>2</sub> and SiH<sub>3</sub>, can be referred to as SiH<sub>x</sub> configurations. The other three nove configurations, including HSi<sub>2</sub>(s), HSi<sub>2</sub>(l) and HSi<sub>3</sub>, can be referred to as HSi<sub>y</sub> configurations. The main differences between the configurations of HSi<sub>2</sub>(l) and HSi<sub>2</sub>(s) are the longer Si—H bonds and bigger bond angle in HSi<sub>2</sub>(l) configuration than those in HSi<sub>2</sub>(s) configuration. All of the Si-H bonds in SiH<sub>x</sub> configurations are strong chemical bonds, while the Si—H bonds in HSi<sub>y</sub> configurations are weak physical bonds. The further calculations of the Si-H bond energies in six configurations have been carried out by the first principle method. According the bond energies results, we can deduce that the order of the stability of six configurations from high to low is SiH > SiH<sub>2</sub> > SiH<sub>3</sub> > HSi<sub>2</sub>(s) > HSi<sub>2</sub>(l) > HSi<sub>3</sub>. Comparing the Si—H bond energies of the six configurations with the solar energy, it is found that the Si-H bond energy in HSi<sub>y</sub> configuration is in the range of visible and infrared light in solar light. Si—H physical bonds are easy to fracture in HSi<sub>y</sub> configuration caused by solar light. This may be the main mechanism of producing Steabler-Wronski (S-W) effect in amorphous silicon thin film cells. In addition, the rise of substrate temperature in the deposition process of a-Si:H films will lead to a significant decrease in the configuration content of all kinds of  $\text{Si}_y\text{H}_x$  configurations.

**Keywords:**  $\text{Si}_y\text{H}_x$  configuration, bond energy, hydrogenated amorphous silicon thin films (a-Si:H), molecular dynamics

**PACS:** 68.35.bj, 81.05.Gc, 31.15.xv

**DOI:** 10.7498/aps.69.20191275

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant Nos. 51561022, 51861023) and the Natural Science Foundation of Jiangxi Province, China(Grant No. 20181BAB206013).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [ngzhou@ncu.edu.cn](mailto:ngzhou@ncu.edu.cn)

<sup>‡</sup> Corresponding author. E-mail: [haibinhuang@ncu.edu.cn](mailto:haibinhuang@ncu.edu.cn)