原位退火温度对 Mg_2Si 薄膜结构及方块电阻的影响*

马新宇[1] 陈 茜[1†] 廖杨芳[1,2] 肖清泉[1] 陈 庆[1] 姚紫祎[1] 谢 泉[1]

[1]贵州大学 大数据与信息工程学院新型光电子材料与技术研究所,贵阳 550025;

[2] 贵州师范大学 物理与电子科学学院,贵阳 550001

收稿日期:2017-06-14;接收日期:2017-09-20

【摘要】 采用磁控溅射法和原位退火工艺在钠钙玻璃衬底上制备 Mg_2Si 半导体薄膜.首先在钠钙玻璃衬底上依次溅射一定厚度的 Si、Mg 薄膜,冷却至室温后原位退火 4 h,在 400～600 ℃退火温度下制备出一系列 Mg_2Si 薄膜样品.采用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)对 Mg_2Si 薄膜样品的晶体结构和表面形貌进行表征,利用四探针测试仪测试薄膜样品的方块电阻,讨论了原位退火温度对 Mg_2Si 薄膜结构、表面形貌及电学性能的影响.结果表明,采用原位退火方式成功在钠钙玻璃衬底上制备出单一相的 Mg_2Si 薄膜,退火温度为 550 ℃时,结晶度最好,连续性和致密性最强,方块电阻最小.这对后续 Mg_2Si 薄膜器件的设计与制备提供了重要的参考.

关键词: 磁控溅射,原位退火,Mg_2Si 薄膜,退火温度,方块电阻

PACS: 7460, 7490

1 引 言

环境友好型半导体硅化物 Mg_2Si[1-3],由地表储量极其丰富的 Si 和 Mg 元素组成,是 Si、Mg 二元合金体系中唯一稳定的化合物,属于立方反萤石结构,每个晶胞中含有 4 个 Si 原子和 8 个 Mg 原子,其中 Si 原子占据立方晶格的顶角和面心位置,而 Mg 原子占据 Si 原子形成的四面体间隙位置.Mg_2Si 具备无毒、无污染、耐腐蚀,抗氧化的优点,制备方法与传统的 Si 基微电子工艺兼容.Mg_2Si 半导体材料具备一系列优良的性能[4],特征波长为 1.2～1.8 μm,是一种很好的红外发光材料.在光电子器件、能量器件等方面有广阔的应用前景[5].

目前,Mg_2Si 薄膜制备技术的发展非常迅速,主要有分子束外延[6]、离子束溅射[7-8]、脉冲激光[9]、热蒸发[10]、磁控溅射等方法.查阅国内外的相关文献资料,尚未发现采用磁控溅射法通过原位退火方式在绝缘衬底上制备 Mg_2Si 薄膜的报道.磁控溅射法具有以下优点[11]:1、靶材元素沉积快、衬底温度较为稳定、对溅射薄膜过程干扰小;2、适用范围广,对于大部分的靶材,都可以实现溅射;3、溅射所获得的薄膜可以均匀的、紧密的附着在基片上;4、溅射所得薄膜的性质(纯度、致密度、均匀性)良好;5、溅射工艺相对成熟,在溅射过程中能够精确控制薄膜厚度且保持厚度均匀;6、不同材料混合后可同时溅射到基片上;7、易于实现工业化.

磁控溅射法溅射 Si、Mg 之后,将薄膜样品送入退火炉进行热处理,该方式为后退火.溅射完成后不离开真空环境,直接退火的方式称为原位退火.在传统的后退火方式中,样品从磁控溅射仪转移到真空退火炉的过程中接触大气,表面容易附着氧甚至被

* 国家自然科学基金项目(61264004);贵州省青年英才培养工程项目(黔省专合字[2012]152);贵州省科技厅、贵州大学联合资金项目(黔科合 LH 字[2014]7610);贵州省科技攻关项目(黔科合 GY 字[2011]3015);贵州省国际科技合作项目(黔科合外 G 字[2012]7004,[2013]7003);贵州省教育厅"125"重大科技专项项目(黔教合重大专项字[2012]003);贵州省自然科学基金项目(黔科合 J 字[2014]2052);贵州大学引进人才科研资助项目(贵大人基合字[2012]022)资助的课题.

† chenzhangqianer@163.com

氧化，采用原位退火即可避免以上情况的发生[12]，因此，选用原位退火方式制备 Mg_2Si 薄膜的研究很有意义.

通过磁控溅射法在钠钙玻璃衬底上分别溅射沉积 Si 和 Mg，原位退火热处理制备 Mg_2Si 薄膜.采用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)等对不同温度条件下热处理制备的 Mg_2Si 薄膜晶体结构、表面形貌进行表征，通过四探针系统对制备的 Mg_2Si 薄膜方块电阻进行测量，分析原位退火温度对 Mg_2Si 薄膜的制备及其电学性质的影响.

2 实　　验

样品制备采用的设备是中科院沈阳科学仪器研究中心制备的 JGP560CVⅢ 型带空气锁的超高真空多靶磁控溅射镀膜系统.所用衬底为钠钙玻璃(1.5 cm×1.5 cm)，在溅射之前，将其依次放入丙酮、酒精、去离子水中通过超声波清洗器清洗 15 min，烘干后将样品送入溅射室，溅射所用的 Si 靶直径 60 mm，厚 5 mm，纯度为 99.999%；Mg 靶直径 60 mm，厚 5 mm，纯度为 99.95%.当溅射室气压达到 5.0×10^{-5} Pa 时，在室温条件下先溅射沉积一层 Si 膜，然后溅射沉积一层 Mg 膜.溅射 Si 膜的条件为：Ar 气流量 15 sccm，溅射气压 2.0 Pa，溅射功率为 110 W，外加 50 V 偏压.溅射 Mg 膜的条件为：Ar 气流量 30 sccm，溅射气压 3.0 Pa，溅射功率 100 W.最后，沉积的 Si/Mg 样品经冷却至室温后进行原位退火.退火温度分别为 400、450、500、550、600 ℃，退火时间均为 4 h.采用帕纳科锐影 X 射线衍射仪(XRD)，日立扫描电镜 Hitachi-S4800(FESEM)表征了制备薄膜的晶体结构和表面形貌，采用四探针测试仪(RTS-8)测试其方块电阻.

3 结果与讨论

3.1 Mg_2Si 薄膜的 XRD 表征

图 1 是室温下沉积的 Si/Mg 薄膜样品分别在不同退火温度下退火 4 h 的 X 射线衍射谱，可以看出，在 $2\theta=24.24°$、$40.12°$、$47.43°$、$58.03°$、$72.90°$ 位置出现了明显的 Mg_2Si 衍射峰，分别为 Mg_2Si(111)、Mg_2Si(220)、Mg_2Si(311)、Mg_2Si(400)、Mg_2Si(422)，其中 $2\theta=40.12°$的 Mg_2Si(220)衍射峰最强，这与国际粉末晶体衍射标准卡片(No：35-0773)对比相一致.表明了在钠钙玻璃衬底上采用原位退火方式成功制备了 Mg_2Si 薄膜.

Mg_2Si 薄膜衍射峰强度变化的趋势为：在 400 ℃～550 ℃范围内，随温度的升高而增强；温度高于 550 ℃时逐渐降低.这是由于在玻璃衬底上沉积了大量的 Mg 原子和 Si 原子，在较低温度时，动能较低，扩散形成的 Mg_2Si 很少，随着温度的升高，Mg 原子与 Si 原子动能增强，相互扩散加剧，结晶驱动力增强，Mg_2Si 结晶增多[13].温度达到 550 ℃并继续升高时，Mg_2Si 的衍射峰强度降低，这是因为：(1)在低真空退火时，Mg_2Si 薄膜的形成和分解是同时进行的，只有形成速率大于分解速率时，Mg_2Si 薄膜才能生长.在 550 ℃时，Mg_2Si 薄膜的分解速率大于形成速率，生成的部分 Mg_2Si 薄膜分解.(2)由于 Mg 的蒸汽压很高，温度过高导致 Mg 的脱附损失增多，导致生成的 Mg_2Si 减少.这两方面的原因使 Mg_2Si 衍射峰强度降低.在 600 ℃出现 MgO 的衍射峰，是因为在低真空退火环境下，温度过高，Mg_2Si 的分解占据主导，产生的 Mg 被部分氧化.

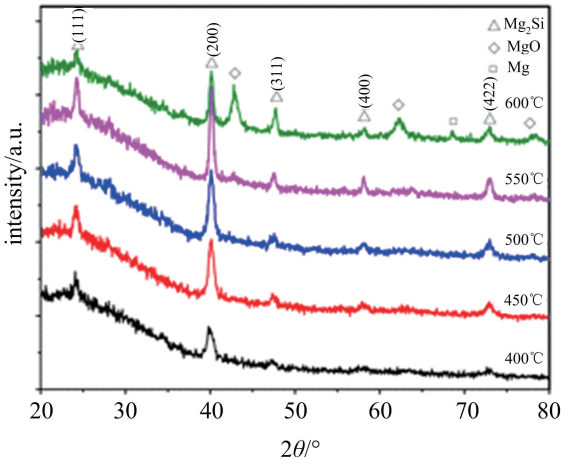


图 1　不同原位退火温度下 Mg_2Si 薄膜的 XRD 图

薄膜结晶度是表征薄膜质量的一个重要参数，可通过 X 射线衍射法进行测量.本次实验采用相对结晶度，将样品 XRD 衍射峰与标准强度对比，衍射峰强度越大，则比值越大，说明结晶度越好.根据 XRD 图 1 显示，550 ℃原位退火制备的 Mg_2Si 薄膜结晶度最好.

晶粒尺寸可由谢乐公式计算[14]

$$D=\frac{K\lambda}{B\cdot\cos\theta} \tag{1}$$

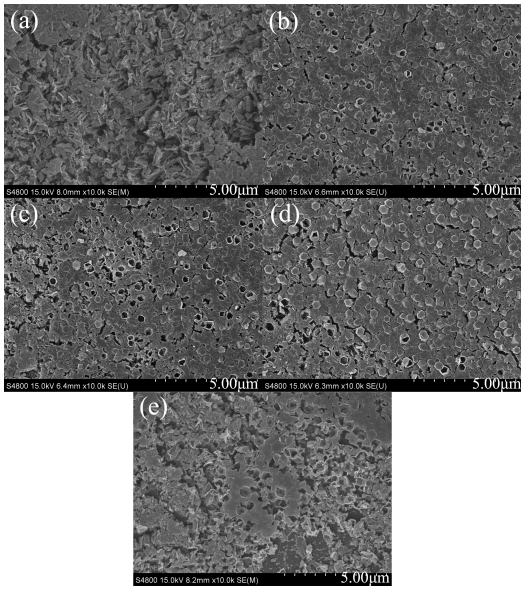
其中，K 为常数，值为 0.89，λ 为 X 射线波长，B 和 θ 分别为半高宽、衍射角.计算结果如表 1 所示，在 400～550 ℃区间内，原位退火温度越高，晶粒尺寸越大，550 ℃时晶粒尺寸最大.当温度增加到 600 ℃时，晶粒尺寸减小.

表 1 不同退火温度下 Mg_2Si 薄膜晶粒尺寸

退火温度(℃)	晶粒尺寸(nm)
400	27.303
450	34.209
500	35.969
550	57.832
600	51.181

3.2 Mg_2Si 薄膜的 SEM 表征

图 2 为不同原位退火温度条件下 Mg_2Si 薄膜的 SEM 图，由图可以看到，在 400 ℃时薄膜表面非常粗糙，随着温度的升高，薄膜表面的连续性逐渐增强，550 ℃时连续性最强，550～600 ℃时，薄膜开始粗糙.



(a)400 ℃；(b)450 ℃；(c)500 ℃；(d)550 ℃；(e)600 ℃

图 2 不同原位退火温度下 Mg_2Si 薄膜的 SEM 图

在 400 ℃时，薄膜表面非常粗糙，只产生少量六边形结构晶体，随着温度的增加，样品薄膜表面出现大量的、具有周期性的六边形结构，薄膜表面连续性、致密性逐渐增强.当温度达到 550 ℃时，晶粒最大，表面的连续性和致密性最好，这是因为随着温度的升高，可以消除晶体残余应力，稳定尺寸，细化晶粒，消除组织缺陷.当温度继续升高时，晶粒逐渐变小，薄膜表面较为粗糙，这是由于在温度过高的时候，Mg_2Si 的分解速率大于形成速率，薄膜出现一定程度的分解，使晶体产生缺陷.这与 XRD 结果相符.

3.3 Mg_2Si 薄膜电学性质分析

Mg_2Si 薄膜的方块电阻是膜层电学性能的一个重要参数，可以反映膜层导电性的好坏.为了检测制备 Mg_2Si 薄膜的电学性质，本次实验采用直线型数字式四探针(RTS-8)，在室温条件测试不同原位退火温度条件下制备的 Mg_2Si 薄膜方块电阻，测量示意图如图 3 所示，两侧探针通入直流电 I，薄膜样品表面产生的感应电动势 V 由内侧量探针测得，通过公式(2)即可求得薄膜的方块电阻[15]，式中 R_W 单位为欧姆，符号为 Ω/□，V_{23} 为 2、3 探针间的电压值，单位 mV，I 为 1、4 探针流过的电流，单位 mA.

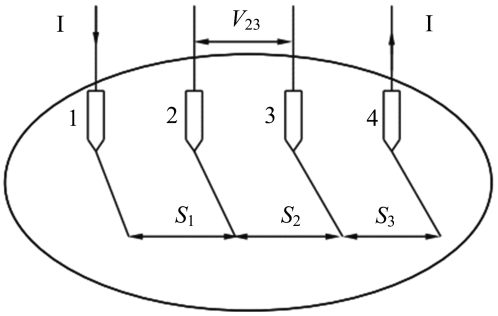


图 3 四探针测量示意图

$$R_W = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{V_{23}}{I} \tag{2}$$

为了使测试结果更加准确，在样品测试的过程中，选择样品的上、下、左、右、中五个点分别测量薄膜样品的方块电阻，将所得结果取平均值作为最终结果，得出不同原位退火温度下 Mg_2Si 薄膜的方块电阻，图 4 表示样品的方块电阻随着原位退火温度变化(400～600 ℃)的关系.

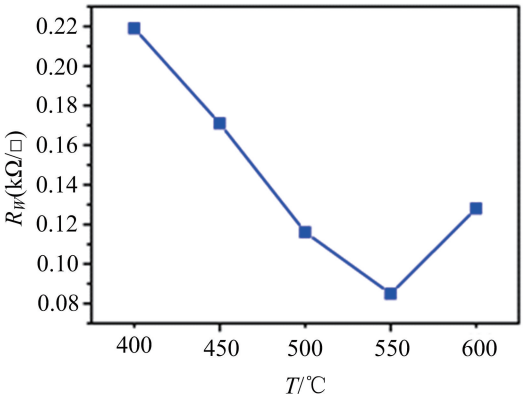


图 4 不同原位退火温度下 Mg_2Si 薄膜方块电阻变化趋势

当薄膜厚度基本不变时，其电阻率与方块电阻成正比，即 $\rho=R_W t$，(t 为薄膜厚度)．而 $\rho=\frac{1}{en\mu}$ (n 为载流子浓度，μ 为载流子迁移率)．从图 4 可以看出，方块电阻随退火温度的变化可以分为两部分．一部分是，当退火温度从 400 ℃增大到 550 ℃时，方块电阻从 0.22 kΩ/□ 快速降低到 0.08 kΩ/□ ；另一部分是，当温度高于 550 ℃时，方块电阻增大．在所研究的温度范围内，550 ℃退火的样品，方块电阻最小．这是由于制备的 Mg_2Si 薄膜为多晶薄膜，薄膜含有很多晶粒和晶界，从 SEM 的结果可看出．这些晶界会引入缺陷能级，这些缺陷态能捕获临近的电子，使其电离产生浅施主能级，导致晶界附近的能带向上弯曲；然后在导带上形成晶界势垒，该势垒会阻止载流子跃迁到导带．当退火温度较低时，晶粒较小时，晶界彼此靠近，晶界势垒重叠，导致导带最小值上升，远离费米面，电子跃迁到导带困难，宏观表现为方块电阻大．当退火温度逐渐升高，晶粒逐渐长大，晶界彼此分离，晶界势垒不再重叠，导带最小值靠近费米面．从 SEM 图可以明显看出晶粒大小和晶界随温度的变化情况．由于导带最小值降低，电子能较容易摆脱陷阱的束缚而到达导带．宏观表现为电阻率降低，薄膜方块电阻减小．进一步增加退火温度，晶粒生长被扰乱，薄膜质量恶化，导带附近的缺陷势垒进一步增大，导致薄膜的方块电阻增加．另一方面，高温时长程的电声子相互作用也会导致多晶薄膜的方块电阻增加[16]．再一方面，当温度高于 550 ℃时，样品中出现少量的 MgO，由于 MgO 属于绝缘体(带隙值为 7.8 eV)，因此样品的方块电阻增大．从 XRD 和 SEM 结果均可看出，当退火温度低于 550 ℃时，随着温度的升高，薄膜的结晶质量越来越好，更好的结晶质量使得晶界散射减小，载流子迁移率增大，从而导致方块电阻减小．该方块电阻随退火温度的变化趋势与文献[17-18]报道的结果一致．该结果对于后续的 Mg_2Si 器件的设计与制备具有重要的参考价值．

4 结　　论

本次实验采用磁控溅射技术在钠钙玻璃衬底上分别沉积 Si 膜和 Mg 膜，冷却至室温后不离开真空环境直接原位退火 4 h，在不同退火温度下制备出一系列 Mg_2Si 薄膜样品，通过 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)对薄膜样品的晶体结构和表面形貌进行表征，结果显示成功在钠钙玻璃衬底上制备出 Mg_2Si 薄膜，随着原位退火温度的增加，Mg_2Si 薄膜的连续性和致密性逐渐增强，当退火温度为 550 ℃时，Mg_2Si(220)衍射峰最强，表面形貌最为致密，温度继续升高时，Mg_2Si 的分解逐渐占据主导，晶体表面出现缺陷．采用四探针测试仪分析了退火温度对 Mg_2Si 薄膜方块电阻的影响，Mg_2Si 薄膜的方块电阻随着薄膜连续性的增强逐渐减小，550 ℃时薄膜连续性最好，晶粒最大，Mg_2Si 薄膜的方块电阻最小．温度高于 550 ℃时，Mg_2Si 薄膜开始分解，连续性降低，方块电阻增大．

参　考　文　献

[1] M. Baleva, G. Zlateva, A. Atanassov, M. Abrashev, *Phys. Rev. B*, **72** (2005), 115330.

[2] G. A. Roberts, E. G. Cairns, J. A. Reimer, *Power Sources*, **110** (2002), 424.

[3] Z. Q. Yu, *Actaphysica Sinica*, **58** (2009), 6889.

[4] A. Atanassov, M. Baleva, *Thin Solid Films*, **515** (2007), 3046.

[5] 陈茜，谢泉，杨创华，赵凤娟，光学学报，**29** (2009)，229.

[6] J. E. Mahan, A. Vantomme, G. Langouche, G. P. Becker, *Phys. Rev. B*, **54** (1996), 16965.

[7] T. Serikawa, M. Henmi, T. Yamaguchi, H. Oginuma, K. Kondoh, *J Jpn Met*, **69** (2005), 31.

[8] T. Serikawa, M. Henmi, T. Yamaguchi, H. Oginuma, K. Kondoh, *Surf Coat Tech* , **200** (2006), 4233.

[9] T. Serikawa, M. Henmi, K. Kondoh, *J Vac Sci Technol A*, **22** (2004), 1971.

[10] H. Yu, Q. Xie, Q. Chen, *J Wuhan Univ Technol*, **29** (2014), 612.

[11] 肖清泉，谢泉，沈向前，张晋敏，陈茜，功能材料，**44** (2013)，585.

[12] 石刚，李亚军，左少华，江锦春，胡古今，褚君浩，红外与毫米波学报，**30** (2011)，507.

[13] Y. F. Liao, Q. Xie, Q. Q. Xiao, Q. Chen, M. H. Fan, J. Xie, H. X. Wu, *Appl Surf Sci*, **403** (2017), 302.

[14] A. W. Burton, K. Ong, T. Rea, I. Y. Chan, *Micropor Mesopor Mat*, **7**(2009), 75.
[15] 关自强, 真空, **51** (2014), 44.
[16] L. Tian, D. Zhou, Y. Ma, X. Zhang, Y. Wang, *Superlattice Microst*, in-press, DOI:10.1016/j.spmi.2017.05.003.
[17] H. R. Modayemzadeh, M. G. Varnamkhasti, H. Zabolian, *Appl Optics*, **52** (2013), 3444.
[18] S. Song, T. Yang, Y. Xin, L. Jiang, Y. Li, Z. Pang, S. Han, *Curr Appl Phys*, **7**(2010), 452.

Effects of In-situ Annealing Temperature on Structure and Square Resistance of Mg_2Si Thin Films

MA Xinyu[1] CHEN Qian[1] LIAO Yangfang[1,2] XIAO Qingquan[1]
CHEN Qing[1] YAO Ziyi[1] XIE Quan[1]

[1] *Institute of Advanced Semiconductor Materials and Technology, College of Big date and Information Engineering, Guizhou University, Guiyang* 550025, *China*;
[2] *School of Physics and Electronic Science of Guizhou Normal University, Guiyang* 550001

Received date: 2017-06-14; accepted date: 2017-09-20

【Abstract】 Semiconductor Mg_2Si thin films were prepared on soda-lime glass substrates by magnetron sputtering and in-situ annealing. Si films and Mg films were sputtering-deposited sequentially on the soda-lime glass substrates and cooled at room temperature. Subsequently, a series of Mg_2Si thin films were prepared at different annealing temperatures ranging from 400 ℃ to 600 ℃ for 4 hours. The crystal structure and surface morphology of Mg_2Si thin films were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). Square resistances of samples were measured by four-point probe. The effects of different annealing temperatures on the structure, surface morphology and electrical properties of Mg_2Si films were discussed. The results show that the single-phase Mg_2Si thin films were obtained on the soda-lime glass substrate by in-situ annealing method. The films show the highest crystallinity, continuity, compactness and the lowest square resistance at the annealing temperature of 550 ℃. This provides an important reference for the design and preparation of Mg_2Si thin film devices.

Keywords: magnetron sputtering, in situ annealing, Mg_2Si film, annealing temperature, square resistance
PACS: 7460, 7490