

退火温度和溅射时间对磁控溅射法 制备 Mg₂Si 薄膜的影响 *

陈茜[†], 马新宇, 廖杨芳, 肖清泉, 谢泉

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

收稿日期: 2018-06-06; 接收日期: 2019-04-09

【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 Mg₂Si 薄膜。首先在钠钙玻璃衬底上交替溅射沉积两层 Si、Mg 薄膜, 冷却至室温后原位退火 4 h, 制备出一系列 Mg₂Si 薄膜样品。通过 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)对所得薄膜样品的晶体结构和表面形貌进行表征, 讨论了退火温度和溅射 Si/Mg/Si/Mg 时间对制备 Mg₂Si 薄膜的影响。结果表明, 采用磁控溅射法在钠钙玻璃衬底上交替溅射两层 Si、Mg 薄膜, 通过原位退火方式成功制备出单一相的 Mg₂Si 薄膜, 溅射 Si/Mg/Si/Mg 的时间为 12.5/9/12.5/9 min, 退火温度为 550 ℃时, 制备的 Mg₂Si 薄膜结晶度最好, 连续性和致密性最强。这对后续 Mg₂Si 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, 交替溅射, 退火温度, 溅射时间

PACS: 7460, 7490

DOI: 10.13380/j.ltpl.2019.02.008

The Effects of Annealing Temperature and Sputtering Time on The Preparation of Mg₂Si films by Magnetron Sputtering

CHEN Qian[†], MA Xinyu, LIAO Yangfang, XIAO Qingquan, XIE Quan

Institute of New Optoelectronic Materials and Technology, College of Big date and Information Engineering,
Guizhou University, Guiyang 550025, China

Received date: 2018-06-06; accepted date: 2019-04-09

【Abstract】 Semiconductor Mg₂Si thin films were prepared on soda-lime glass substrates by magnetron sputtering and in-situ annealing. Two layers of both Si film and Mg film were alternately sputtering-deposited sequentially on the soda-lime glass substrates and cooled at room temperature. Subsequently, a series of Mg₂Si thin films were prepared by 4 hours' in-situ annealing. The crystal structure and surface morphology of Mg₂Si thin films were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The effects of annealing temperature and time on sputtered Si/Mg/Si/Mg films of Mg₂Si thin films were discussed. The single-phase Mg₂Si thin films were obtained by two layers of both Si film and Mg film alternately on soda-lime glass substrate by magnetron sputtering and in-situ annealing. The films that have the highest crystallinity, continuity and compactness were achieved with the annealing temperature of 550 ℃ and the Si/Mg/Si/Mg sputtering time of 12.5/9/12.5/9 min. The presented results provided an important reference for the design and preparation of Mg₂Si thin

* 贵州省留学回国人员科技活动择优资助项目(黔人项目资助合同[2018]0009), 贵州省科技计划项目(黔科合平台人才[2017]5788号)资助的课题。

[†] chenzhangqianer@163.com

film devices.

Keywords: magnetron sputtering, in-situ annealing, alternate sputtering, annealing temperature, sputtering time

PACS: 7460, 7490

DOI: 10.13380/j.ltpl.2019.02.008

Reference method: CHEN Qian, MA Xinyu, LIAO Yangfang, XIAO Qingquan, XIE Quan, Low. Temp. Phys. Lett. **41**,0129 (2019)

1 引言

半导体行业经过几十年的发展,已经进入了一个相对成熟的阶段,出现了种类繁多的电子产品。在产业大发展的同时,我们也面对着严峻的环境压力。据联合国网站消息,国际电信联盟和联合国大学等机构2017年发布的《2017年全球电子垃圾监测报告》显示^[1],2016年全球产生了4470万吨废弃电子设备。其中只有20%被回收利用,约有4%被直接埋入地下,剩余的76%,将近3410万吨可能最终被焚烧,或留在人们的家中。废弃的半导体元器件中含有大量的铅、汞、镓、砷等有害化合物和对人体危害的元素,这些元器件往往没有得到合适有效的处理。若填埋到土壤中,随着雨水的渗透作用,可能会污染水源,危及人类健康;直接焚烧,也会产生大量有害气体,污染大气。因此,环境问题成了困扰半导体产业发展的重要因素。为了创建资源节约型社会,为了人类的可持续发展,这就要求我们寻找、探索、研究新型环境友好型半导体材料^[2-3],它既要满足性能的需求,还要满足环境协调性,这样的材料往往具有以下特点:

- (1)组成元素资源丰富,开采难度低;
- (2)组成元素对人体无害,对环境无污染,可回收利用,实现资源的持续发展;
- (3)与当前生产工艺相兼容;
- (4)具有良好的光电特性,能用于能量器件,电子器件等元件中。

地壳中含量丰富的Mg和Si元素组成的Mg₂Si就是一种环境友好型半导体材料^[4-5]。具有开采难度低,无毒无污染,适合大规模工业生产的优点。有良好的光电特性^[6-9]。化学性质极其稳定,可通过多种方法制备,适合不同应用场景下不同规模的生产,兼容传统Si工艺。在光电器件和能量器件等方面有着广泛的应用前景^[10-12]。因此研究制备高质量的Mg₂Si薄膜就很有意义。

表1 双层膜溅射参数及不同温度退火参数

编号	溅射气压 /Pa(Si)	溅射气压 /Pa(Mg)	溅射功率 /W	溅射时间 /min(Si)	溅射时间 /min (Mg)	退火温度 /°C	退火时间 /h
1	2.0	3.0	100	12.5	9	400	4.0
2	2.0	3.0	100	12.5	9	450	4.0
3	2.0	3.0	100	12.5	9	500	4.0
4	2.0	3.0	100	12.5	9	550	4.0
5	2.0	3.0	100	12.5	9	600	4.0

本课题组已经成功采用磁控溅射法在钠钙玻璃衬底上溅射单层Si膜和Mg膜通过原位退火方式制备出高质量的Mg₂Si薄膜。为了进一步提高成膜质量,本次实验尝试交替溅射两层Si膜、Mg膜,增大Si、Mg原子的接触面积,原位退火热处理制备Mg₂Si薄膜。采用X射线衍射仪、扫描电子显微镜表征不同工艺条件制备薄膜样品的晶体结构和表面形貌。

2 实验

本次实验采用的磁控溅射和热处理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,溅射采用钠钙玻璃衬底,规格为15 mm×15 mm。将其依次放入装有丙酮、酒精、去离子水的烧杯中超声清洗15 min,去除表面的有机物等,烘干后放入磁控溅射系统的溅射室。溅射使用的Si靶纯度为99.999%,直径60 mm,厚5 mm; Mg靶纯度为99.95%,直径60 mm,厚5 mm。当溅射室背底真空度达到 5×10^{-5} Pa时,依次交替溅射沉积两层Si膜和Mg膜,如图1所示。

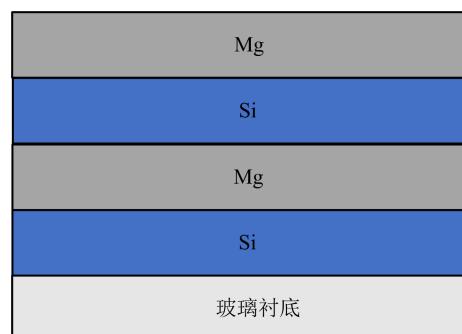


图1 溅射两层Si、Mg薄膜示意图

本次实验设置了退火温度和溅射Si、Mg薄膜厚度两组梯度,研究了退火温度和薄膜厚度对溅射两层Si、Mg薄膜的影响,具体工艺参数如表1和表2所示,为了便于精确控制,薄膜厚度采用溅射时间来表述,其中Si膜的溅射速率为10 nm/min,Mg膜的溅射速率为80 nm/min。

表 2 双层膜不同厚度参数及退火参数

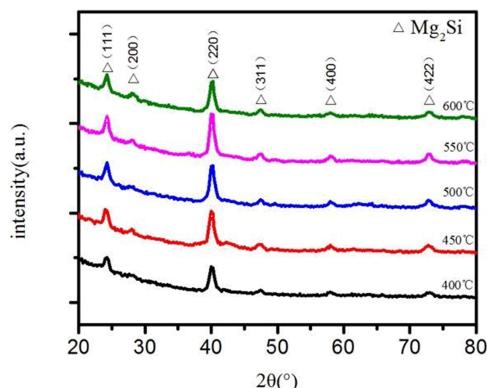
编号	溅射气压 /Pa(Si)	溅射气压 /Pa(Mg)	溅射功率 /W	溅射时间 /min(Si)	溅射时间 /min (Mg)	退火温度 /℃	退火时间 /h
1	2.0	3.0	100	8.0	5.75	550	4.0
2	2.0	3.0	100	9.5	6.84	550	4.0
3	2.0	3.0	100	11	7.90	550	4.0
4	2.0	3.0	100	12.5	9.0	550	4.0
5	2.0	3.0	100	14	10.1	550	4.0

3 结果与讨论

3.1 退火温度对溅射两层 Si、Mg 制备 Mg₂Si 的影响

3.1.1 退火温度对 Mg₂Si 晶体结构的影响

图 2 是室温下沉积的 Si/Mg/Si/Mg 薄膜样品在不同原位退火温度下退火 4 h 后所得样品的 X 射线衍射谱, 可以看出, 退火温度变化对制备 Mg₂Si 薄膜有较大影响。在相同退火时间条件下, 当退火温度较低时, Mg₂Si 衍射峰强度随着退火温度的升高而增加, 其中 Mg₂Si(220) 衍射峰表现最为明显。当温度到达 550 ℃时, Mg₂Si(220) 衍射峰强度最大。当退火温度继续升高, Mg₂Si 各衍射峰强度都不同程度的降低。

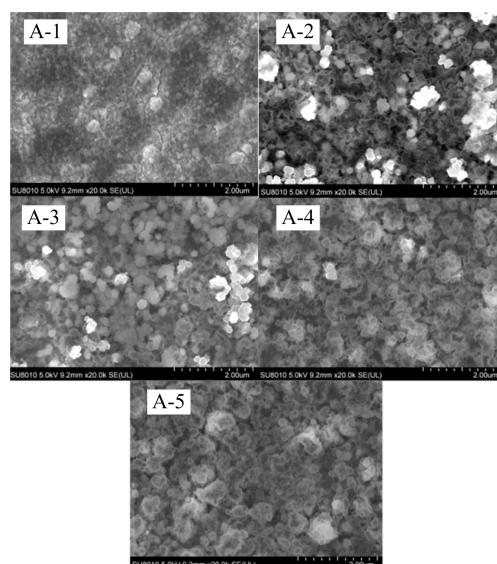
图 2 不同退火温度制备的 Mg₂Si 薄膜 XRD 图

退火温度在 400 ℃~550 ℃ 时, Mg₂Si 薄膜衍射峰强度随温度的升高而增强, 这是由于在较低温度时, Si 原子与 Mg 原子不能获得足够大的动能, 扩散运动不够剧烈, 导致 Si 原子与 Mg 原子没有足够的能量结合生成大量的 Mg₂Si, 但接触面较单层膜溅射有了很大提高, 有 Si/Mg、Mg/Si、Si/Mg 三个接触面, 扩散形成的 Mg₂Si 化合物相对单层膜溅射时更多。当退火温度增加时, 原子间的热运动加剧,

大量的 Si、Mg 原子结合生成 Mg₂Si, 这个过程在退火温度为 550 ℃ 时最为剧烈。当退火温度大于 550 ℃ 时, 随着退火温度继续升高, Mg₂Si 的衍射峰强度开始下降, 即 Mg₂Si 薄膜出现分解。

3.1.2 退火温度对 Mg₂Si 表面形貌的影响

图 3 是室温下沉积的 Si/Mg/Si/Mg 薄膜样品在不同原位退火温度下退火 4 h 后所得样品的 SEM 图。A-1~A-5 的退火温度分别为 400、450、500、550、600 ℃。温度为 400 ℃ 时, 薄膜表面零星出现六边形结构的晶粒, 大部分区域并无晶粒出现, 基本无连续性; 随着退火温度的逐渐升高, 薄膜表面出现大量的六边形结构晶粒, 薄膜表面致密性、连续性大大增强; 当退火温度继续升高到 550 ℃ 时, 薄膜表面出现了大量的、规则的、连续且致密的晶粒, 薄膜质量最高, 连续性致密性最强。当退火温度继续升高到 600 ℃ 时, 如 A-5 所示, 此时薄膜质量仍然较高, 有大量的六边形晶粒, 晶粒尺寸相对于 550 ℃ 退火温度制备的 Mg₂Si 薄膜晶粒大, 晶粒出现团簇现象, 薄膜表面开始出现缺陷。

图 3 不同退火温度制备的 Mg₂Si 薄膜 SEM 图

3.2 溅射两层不同厚度 Si、Mg 对制备 Mg_2Si 的影响

3.2.1 双层膜溅射厚度对 Mg_2Si 薄膜晶体结构的影响

图 4 是溅射沉积不同厚度的 Si/Mg/Si/Mg 薄膜样品在 550 °C 退火温度, 4 h 退火时间条件下制备的薄膜样品的 XRD 图。

可以看出, 当溅射 Si/Mg/Si/Mg 薄膜时间为 8.0/5.75/8.0/5.75 min 时, 薄膜样品 Mg_2Si 衍射峰强度较弱, 只在 $2\theta = 40.12^\circ$ 附近出现较为明显的 $Mg_2Si(220)$ 衍射峰, 薄膜厚度较薄, 并未大量生成 Mg_2Si 薄膜; 当 Si/Mg/Si/Mg 溅射时间增加到 9.5/6.84/9.5/6.84 min 时, 出现了 $Mg_2Si(111)$ 、 $Mg_2Si(220)$ 衍射峰, $Mg_2Si(111)$ 衍射峰强度较弱, 相比 8.0 min 溅射时间, $Mg_2Si(220)$ 衍射峰强度有了一定程度的增强, 总体强度仍较弱; 随着溅射时间继续增加到 11/7.9/11/7.9 min, 退火制备的 Mg_2Si 薄膜样品中各衍射峰强度有了明显的增强, 出现 $Mg_2Si(111)$ 、 $Mg_2Si(220)$ 、 $Mg_2Si(311)$ 、 $Mg_2Si(400)$ 、 $Mg_2Si(422)$ 等衍射峰, 最强衍射峰为 $Mg_2Si(220)$, 当薄膜厚度继续增加时, Mg_2Si 各衍射峰强度只有略微增加。

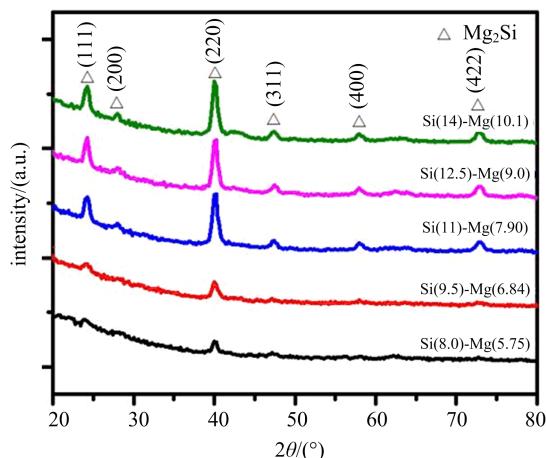


图 4 双层溅射不同厚度制备的 Mg_2Si 薄膜 XRD 图

这是由于溅射沉积的薄膜样品 Si/Mg/Si/Mg 共计存在 3 个 Si/Mg 接触面, 当薄膜较薄时, Si 原子与 Mg 原子充分接触扩散形成 Mg_2Si , 随着薄膜厚度的增加, Si 原子和 Mg 原子增多, 即可生长更多的 Mg_2Si 晶粒。当薄膜厚度增大到一定程度后, Si/Mg 接触面处形成的 Mg_2Si 膜阻止了剩余 Si 原子与 Mg 原子的结合, 导致 Mg_2Si 数量不在显著增加。

3.2.2 双层膜溅射厚度对 Mg_2Si 薄膜表面形貌的影响

图 5 是溅射沉积不同厚度的 Si/Mg/Si/Mg 薄膜样品在 550 °C 退火温度, 4 h 退火时间条件下制备的薄膜样品的 SEM 图。B-1~B-5 溅射 Si/Mg/Si/Mg 薄膜样品的时间分别为 8.0/5.75/8.0/5.75 min、9.5/6.84/9.5/6.84 min、11/7.9/11/7.9 min、12.5/9.0/12.5/9.0 min、14/10.1/14/10.1 min。

可以看出, 薄膜较薄时, 如 B-1、B-2 所示, 仅零星的出现一些晶粒, 并未形成连续的、致密的薄膜; 随着溅射厚度增加, 如 B-3 所示, 薄膜表面出现了大量六边形结构的晶粒, 晶粒排布非常致密, 薄膜表现出了非常好的延展性, 但是表面不够平整; 当薄膜厚度继续增加, 如 B-4 所示, 薄膜表面仍有大量的, 规则的六边形结构晶粒, 连续性、均匀性最强, 薄膜表面最为平整; 当溅射 Si/Mg/Si/Mg 薄膜时间达到 14/10.1/14/10.1 min 时, 制备的 Mg_2Si 薄膜表面形貌如图 B-5 所示, 薄膜表面质量略微下降。

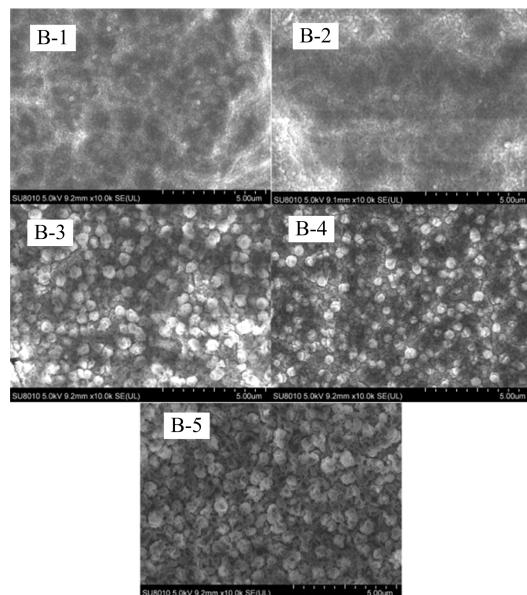


图 5 双层溅射不同厚度制备的 Mg_2Si 薄膜 SEM 图

综上, 在钠钙玻璃衬底上交替溅射两层 Si/Mg 膜原位退火制备 Mg_2Si 薄膜, 最适合的溅射 Si/Mg/Si/Mg 时间为 12.5/9/12.5/9 min。

4 结 论

本次实验采用磁控溅射法在钠钙玻璃衬底上交替溅射沉积两层 Si/Mg 薄膜, 冷却至室温后不离开真空环境直接退火 4 h 制备 Mg_2Si 薄膜。通过 X 射

线衍射仪、扫描电子显微镜表征了薄膜的晶体结构和表面形貌,讨论了不同工艺条件对磁控溅射法原位退火方式制备 Mg₂Si 薄膜的影响^[13]. 结果显示,在交替溅射两层 Si/Mg 薄膜的情况下,溅射 Si/

Mg/Si/Mg 的时间为 12.5/9/12.5/9 min,退火温度为 550 °C 时成功制备出 Mg₂Si 薄膜,此时 Mg₂Si 晶粒数量最多,表面形貌最好,质量最高.

参 考 文 献

- [1] Balde. C. P, Wang. F, Kuehr. R, Stegmann. P, *United Nations University, International Telecommunication Union, and International Solid Waste Association*, (2017).
- [2] 左铁镛, 聂祚仁, 北京:科学出版社,1-45 (2003).
- [3] Makita. Y, *Proceeding of Japan-UK joint Workshop on Kankyo-Semiconductors. Tsukuba International Congress Center*, (2000) 3.
- [4] H. Yu, Q. Xie, Q. Q. Xiao, *J. Appl. Biomater Fung. J*, **44** (2013), 1204.
- [5] Roberts. G. A, Cairns. E. J, Reimer. J. A, *J. Power. Sources. J*, **110** (2002), 424.
- [6] Riffel. M, *Scripta Mater*, **32** (1995), 1951.
- [7] Yoshinaga. M, Iida. T, Noda. M, *Bulk, Thin. Solid. Films. J*, **461** (2004), 86.
- [8] Tatsuoka. H, Takagi. N, Okaya. S, Matsuyama. T, Kuwabara. H, *Thin. Solid. Films. J*, **461** (2004), 57.
- [9] 王永远, 谢泉, 纳米科技, **10** (2013), 14.
- [10] Y. F. Liao, Q. Xie, Q. Q. Xiao, Q. Chen, M. H. Fan, J. Xie, H. X. Wu, *Appl. Sure Sci*, **403** (2016), 302.
- [11] Galkin. N. G, Vavanova. S. V, Maslov. A M, Galkin. K. N, Gerasimenko. A. V, Kaidalova. T. A, *Thin. Solid. Films. J*, **515** (2007), 8230.
- [12] Margrave. J. L, *New York: Wiley*, (1967) 56.
- [13] 马新宇, 贵州大学[D], (2018)