

文章编号 1674-2915(2010)05-0446-06

# 环境友好半导体 $Mg_2Si$ 薄膜的研究进展

赵珂杰, 谢 泉, 肖清泉, 余志强

(贵州大学 理学院, 新型光电子材料与技术研究所, 贵州 贵阳 550025)

摘要: 介绍了近年来  $Mg_2Si$  薄膜的研究进展。从  $Mg_2Si$  材料的晶体结构出发, 重点对  $Mg_2Si$  薄膜的基本性质、制备方法和应用前景进行了论述。研究表明,  $Mg_2Si$  是一种窄带隙间接半导体材料, 在光电和热电领域都具有较好的应用价值, 因其兼具了组成元素地层含量丰富、无毒、无污染等优点, 被视为是一种新型的环境友好半导体材料。在  $Mg_2Si$  薄膜的外延生长技术方面, 目前比较成熟的方法有分子束外延、脉冲激光沉积、反应扩散等多种, 但普遍存在制备条件较苛刻, 成膜质量不高等缺点。最后, 对目前存在的问题及未来的研究动向做了简要讨论。

关键词:  $Mg_2Si$ ; 半导体薄膜; 材料制备

中图分类号: TN304.2; TN304.055 文献标识码: A

## Study on semiconductor $Mg_2Si$ thin films

ZHAO Ke-jie, XIE Quan, XIAO Qing-quan, YU Zhi-qiang

(*Institute of Advanced Optoelectronic Materials and Technology,  
College of Science, Guizhou University, Guiyang 550025, China*)

**Abstract:** Recent developments of  $Mg_2Si$  films are reviewed. On the basis of the crystal structure of  $Mg_2Si$ , the basic properties, preparation methods, and application prospects of the films are presented. The researches show that  $Mg_2Si$  is a kind of semiconductor with narrow-band-gap, which has good applications in photovoltaic and thermoelectric devices. Furthermore, the film is a new kind of environmental-friendly semiconductor material, and because the compositions of elements are rich in strata and non-toxic pollution, the materials attract great attention. In the technique of epitaxial growth, the relatively mature methods include molecular beam epitaxy, pulsed laser deposition, reaction-diffusion and so on. However, these methods have the problems of harsh preparation and poor quality of the thin film. Finally, current problems and future research trends of the materials are briefly discussed.

**Key words:**  $Mg_2Si$ ; semiconductor thin film; material preparation

收稿日期: 2010-03-11; 修订日期: 2010-05-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 6076602); 科技部国际合作专项资助项目 (No. 2008DFA52210); 贵州省信息产业厅资助项目 (No. 0831)

## 1 引言

近年来, 环境污染问题成为全球关注的热点, 而不断蓬勃发展的半导体产业, 由于涉及多种有毒有害材料, 更引起多方关注。人们必须面对人类赖以生存的地球由于过多使用半导体材料而带来的资源短缺和环境污染等问题。为了解决以上矛盾, 学术界提出了环境友好半导体的概念<sup>[1]</sup>。 $Mg_2Si$  正是这样一种由自然界存储量丰富的元素组成的环境友好半导体材料, 它具有以下优点: 组成元素 Si、Mg 的地层蕴藏量大、价格低廉;  $Mg_2Si$  无毒、无污染、耐腐蚀、抗氧化; 可以在 Si 基片上外延生长, 和传统的 Si 工艺兼容。基于上述原因,  $Mg_2Si$  引起了广泛的关注, 且近年来不断有新的研究成果面世。本文从  $Mg_2Si$  材料的晶体结构出发, 介绍了其能带结构和光电、热电特性, 重点讨论了  $Mg_2Si$  薄膜的几种制备方法和应用, 并探讨了有待解决的一些问题和研究趋势。

## 2 $Mg_2Si$ 的晶体结构

由图 1 所示的 Mg-Si 相图中可以看到,  $Mg_2Si$  是 Mg-Si 二元体系唯一的稳定化合物, 这有利于制备  $Mg_2Si$  薄膜。 $Mg_2Si$  具有反萤石晶体结构, 空间群为  $Fm\bar{3}m$  (No. 225), 面心立方 (fcc) 晶格, 晶格常数为  $a = 0.635 \text{ nm}$ 。图 2 所示为硅原子形成边长为  $a$  的面心立方结构, 镁原子在其内部形成

边长为  $a/2$  的简立方结构。每个晶胞内含有 8 个 Mg 原子和 4 个 Si 原子。由于晶格结构的原因,  $Mg_2Si$  与 Si ( $a = 0.357 \text{ nm}$ ) 的错配度达到 18%, 因此, 尽管尝试了各种生长方法, 但是目前还没有在 Si 基片上得到厚度超过 1 nm 的单晶  $Mg_2Si$  薄膜材料<sup>[2]</sup>。

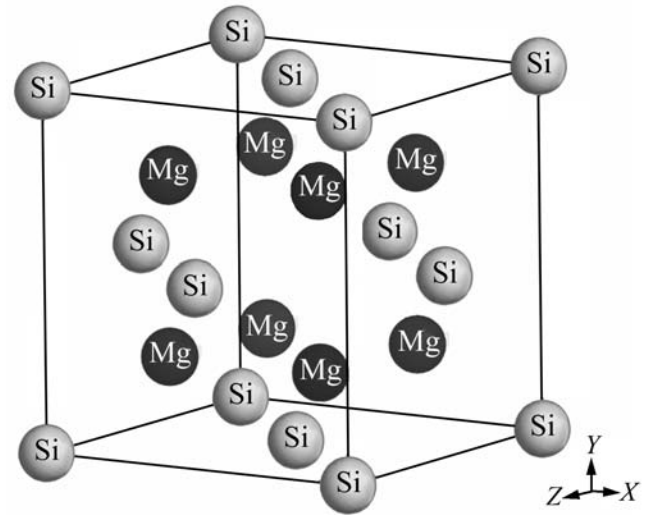


图 2  $Mg_2Si$  的晶体结构示意图

Fig. 2 Crystal structure of  $Mg_2Si$

## 3 $Mg_2Si$ 的电子能带结构

近年来, 学术界普遍认为  $Mg_2Si$  是一种窄带隙间接半导体材料, 拥有  $0.118 \sim 0.8 \text{ eV}$  的带隙宽度, 但是在具体数值上一直存在争议, 特别是理论计算数值与实验测定值差距较大。

在实验方面, 主要采用对光学吸收系数进行测试的方法得到实验数据。在吸收边附近, 直接带隙半导体的吸收系数与光子能量关系<sup>[3]</sup>为:

$$(\alpha) = A(h\nu - E_g^{\text{dir}})^{1/2}, \quad (1)$$

而对间接带隙而言则有:

$$(\alpha) = A(h\nu - E_g^{\text{indir}} - E_{\text{ph}})^{1/2}. \quad (2)$$

俄罗斯的 Samsonov 等人通过光学吸收谱实验证实, 块体的  $Mg_2Si$  晶体有  $0.78 \text{ eV}$  的带隙<sup>[4]</sup>; 日本的 Daiki Tamura 等人所做的基于块体  $Mg_2Si$  材料光学吸收谱的研究, 给出的数据为: 在  $300 \text{ K}$  下, 其间接带隙值为  $0.66 \text{ eV}$ , 而在  $4 \text{ K}$  下为  $0.74 \text{ eV}$ <sup>[5]</sup>; 比利时的 A. Vantomme 等人, 通过对 Si(111) 基片上生成的  $600 \text{ nm}$  厚  $Mg_2Si$  膜进行吸收系数的测试, 得到的间接带隙值为  $0.74 \text{ eV}$ , 并有两个临近的直接带隙值分别为  $0.83 \text{ eV}$  和

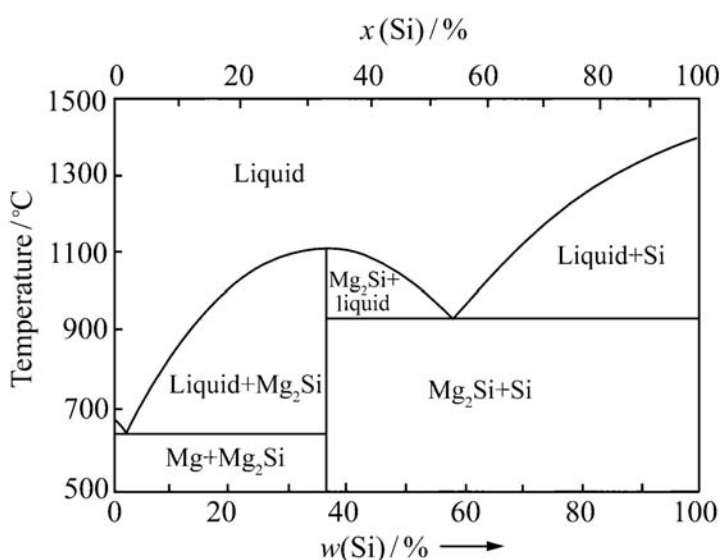


图 1 Mg-Si 体系相图

Fig. 1 Phase diagram of Mg-Si system

$0.99 \text{ eV}^{[6]}$ , 如图 3 所示。

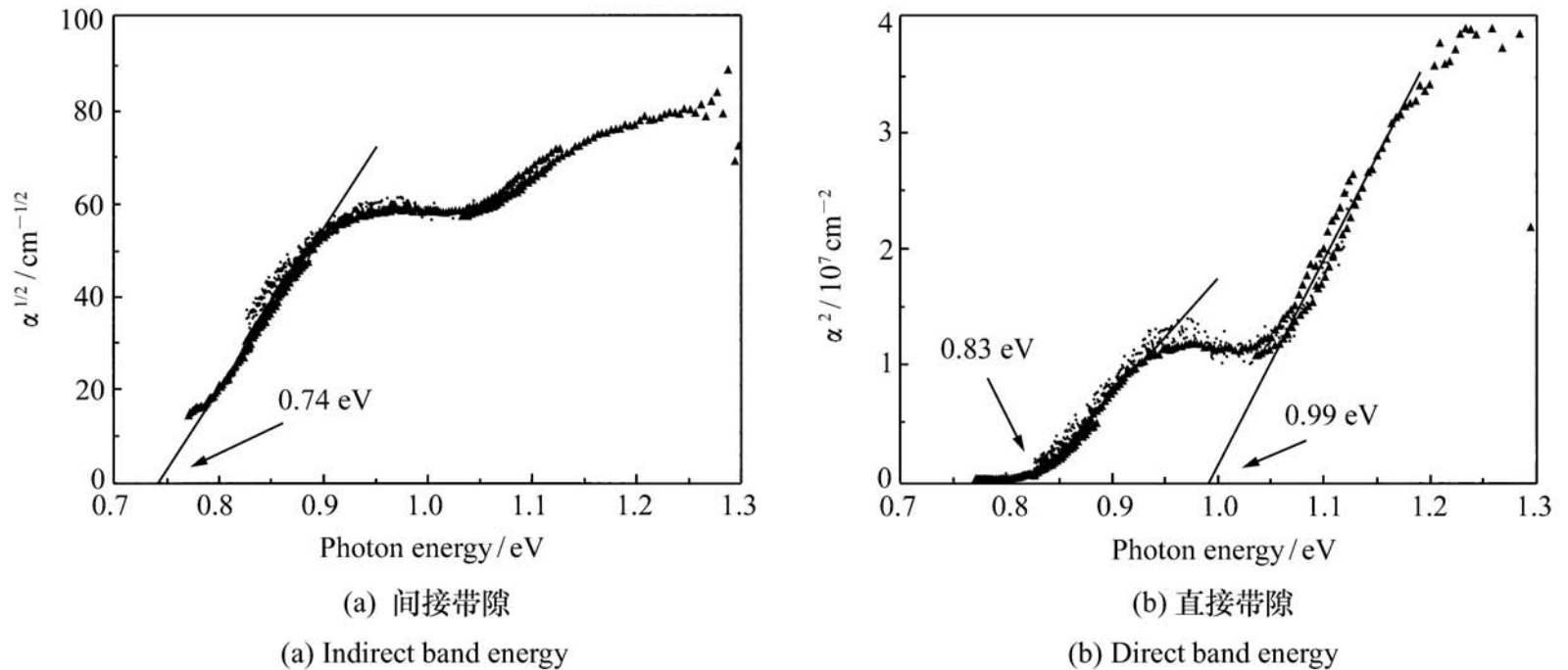


图 3 室温下  $\text{Mg}_2\text{Si}$  光学吸收系数与光子能量的关系

Fig 3 Optical absorption coefficients and photon energies of  $\text{Mg}_2\text{Si}$  in room temperature

而在理论计算方面, 由于选取的计算方法或关联势函数有所不同, 得到的结果亦有所差异, 其中, 1969 年, M. Y. Au-Yang 采用经验赝势方法, 计算了  $\text{Mg}_2\text{Si}$  的能带结构和介电函数, 得到间接带隙为  $0.53 \text{ eV}^{[7]}$ ; 1970 年, Aymerich F 采用早期的经验赝势计算了  $\text{Mg}_2\text{Si}$  的能带结构, 得到间接带隙为  $0.49 \text{ eV}^{[8]}$ ; 1993 年, Corkill 和 Cohen 采用从头算赝势方法, 得到一个带隙宽度为  $0.118 \text{ eV}$  的间接带隙<sup>[9]</sup>; 2002 年, Yoji Imai 采用第一性原理

赝势平面波的 CASTEP 软件包计算得到  $\text{Mg}_2\text{Si}$  的能带结构, 计算结果显示其间接带隙值为  $0.2994 \text{ eV}^{[12]}$ , 如图 4 所示。

## 4 $\text{Mg}_2\text{Si}$ 薄膜的制备

目前已经有多种技术被应用于  $\text{Mg}_2\text{Si}$  薄膜材料的制备, 其中包括: 脉冲激光沉积 (Pulsed Laser Deposition, PLD), 分子束外延 (Molecular-beam Epitaxy, MBE), 离子束合成 (Ion-beam Synthesis, IBS), 反应扩散 (Reactive Diffusion, RD) 等, 但普遍存在的问题是, 制备条件较苛刻, 成膜质量不高。本实验小组正致力于采用磁控溅射方法 (Magnetron Sputtering) 制备高质量  $\text{Mg}_2\text{Si}$  薄膜, 并已取得了一定进展。

### 4.1 脉冲激光沉积 (PLD)

Seung-Wan Song 等人, 采用 PLD 方法, 得到了经 HRTEM 表征的  $\text{Mg}_2\text{Si}$  薄膜, 其实验过程是: 在  $250^\circ\text{C}$  下, 在不锈钢基片上生长  $\text{Mg}_2\text{Si}$  薄膜, 时间为  $10 \sim 60 \text{ min}$ , 依据时间长短, 薄膜厚度为  $30 \sim 380 \text{ nm}$ , 而后经过  $500^\circ\text{C}$  退火  $5 \text{ h}$ , 结果获得了较好的结晶性, 由此说明较短的 PLD 时间, 与所生成薄膜的结构有一定关系, 对结晶能力有一定影响<sup>[13]</sup>。

在该实验小组进行的另一组实验中, 采用固

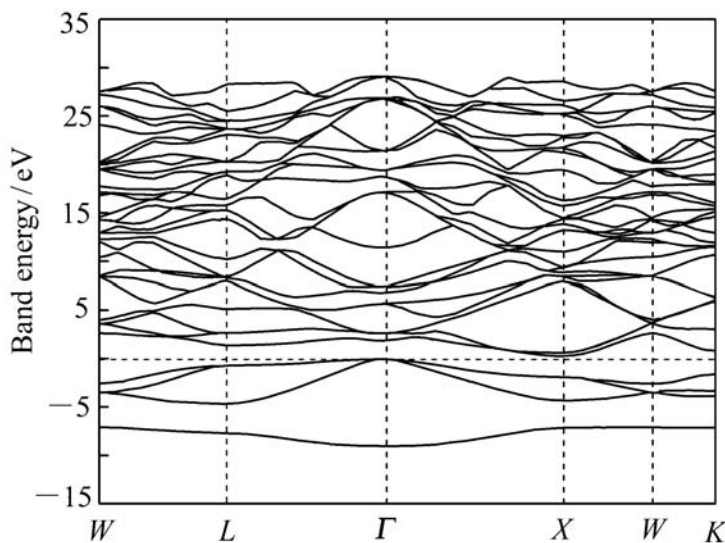


图 4  $\text{Mg}_2\text{Si}$  能带结构

Fig. 4 Calculated band structure of  $\text{Mg}_2\text{Si}$

赝势方法计算了  $\text{Mg}_2\text{Si}$  的能带结构和态密度, 得到间接带隙为  $0.28 \text{ eV}^{[10]}$ ; 2003 年, 又采用同种方法得到间接带隙为  $0.277 \text{ eV}^{[11]}$ ; 陈茜等人使用

定在 Si 晶圆上的 6 mm 直径抛光不锈钢作为基片, 在 250 °C 环境下, 背底 Ar 气压为 1330 mPa 条件下, PLD 激光脉冲参数设置为: 10 Hz, 300 mJ/pulse, 靶材距样品 5 cm, 时间 10 ~ 60 min。通过扫描电镜测试, 得到薄膜厚度分别为 30 ~ 380 nm, 但除 380 nm 的样品外, 在 XRD 图中所显示的结晶状态均不好<sup>[14]</sup>, 见图 5。

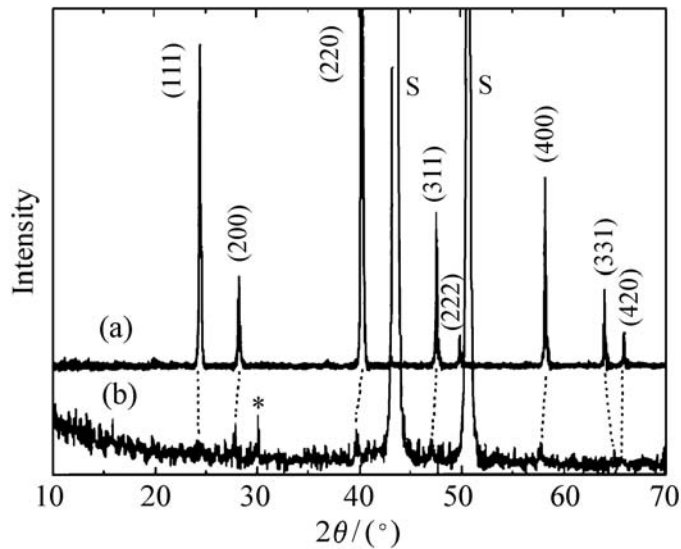


图 5 XRD 图像

(a) 标准  $Mg_2Si$  靶材粉末; (b) PLD 方法制备的 380 nm  $Mg_2Si$  薄膜

Fig. 5 XRD patterns of (a)  $Mg_2Si$  powder used for target and (b) 380 nm  $Mg_2Si$  PLD film

#### 4.2 分子束外延 (MBE)

John E. Mahan 等人采用 MBE 方法得到了经 XRD 表征的  $Mg_2Si$  薄膜, 基本实验过程为: 采用 Si(111) 和 Si(001) 基片, 使用 HF 溶液清洗基片后, 预先进行真空下 400 °C 退火, 再在 800 °C 下

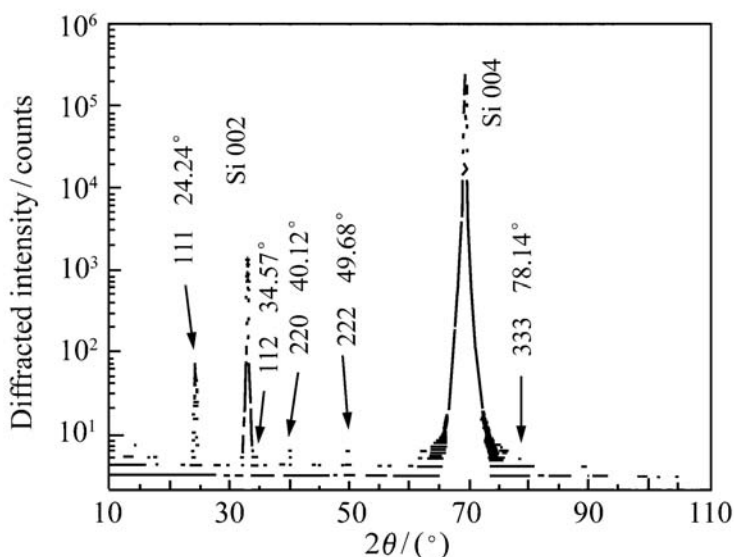


图 6 MBE 方法制备  $Mg_2Si$  的 XRD 图像

Fig. 6 XRD patterns of  $Mg_2Si$  by MBE

进行 Si 离子束清洗。采用 Si-Mg 共溅的方法, Si 流量约为 Mg 流量的 4 ~ 10 倍, 基片温度为 200 °C。经 RBS 测试试验样品, 生成 81 nm 的  $Mg_2Si$ , XRD 图如图 6 所示<sup>[15]</sup>。

#### 4.3 离子束合成 (IBS)

E. Goranova 等人采用 IBS 制备  $Mg_2Si$  薄膜, 其实验过程为: 将 Mg 源加热到 500 °C, 提供  $Mg^+$  离子, 实验过程中 Mg 的蒸汽压为 1.33 ~ 13.3 Pa 以抑制挥发, 衬底温度保持在 230 °C。然后在 500 °C 条件下快速退火持续 30 s ~ 5 min。经过 IR 测试, 结果表明, 存在  $Mg_2Si$  相<sup>[16]</sup>。

#### 4.4 反应扩散 (RD)

T. S. Kamilov 的实验小组, 采用 RD 方法制备  $Mg_2Si$  薄膜, 并给出了实验装置示意图。其实验方案为: 采用 p 型高阻硅片 ( $\rho = 3000 \Omega \cdot cm$ ) 和 n 型低阻硅片 ( $\rho = 100 \sim 600 \Omega \cdot cm$ ), 厚度约为 200 ~ 350  $\mu m$ 。将被切割成 10 mm  $\times$  10 mm 的样品和 Mg 片放入石墨坩埚中, 再将石墨坩埚置于适应容器中, 抽真空到  $1.33 \times 10^{-2}$  Pa, 将密封的适应容器放入扩散炉中, 加热到 700 ~ 1100 °C, 正负温差不超过 10 °C, 具体位置和温区如图 7 所示。在温度达 500 ~ 600 °C 时, Mg 的蒸汽压达 13.3 ~ 133 Pa, 整个扩散过程持续 30 ~ 40 min, 再缓慢自然冷却到室温。结果得到  $Mg_2Si$  相, 并发现多晶  $Mg_2Si$  薄膜的结晶质量与基片温度有很大关系, 随着基片温度的升高,  $Mg_2Si$  晶粒增大<sup>[17]</sup>。

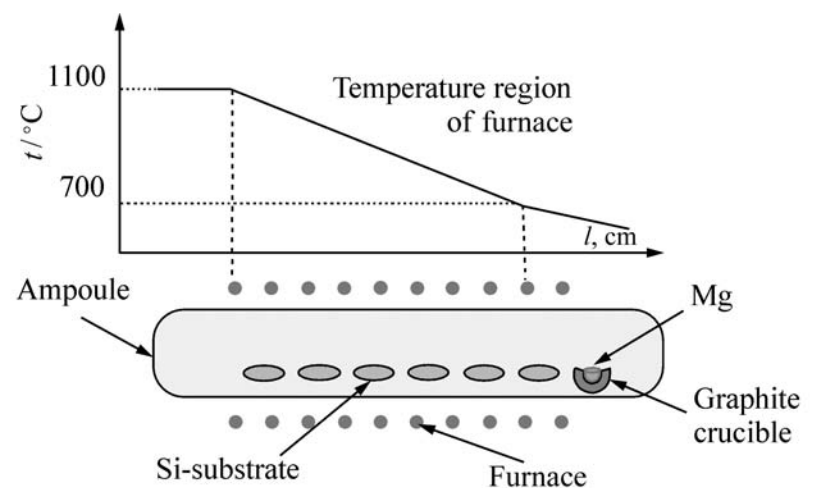


图 7 反应扩散装置示意图

Fig. 7 Schematic diagram of reaction-diffusion device

#### 4.5 其他方法

制备  $Mg_2Si$  薄膜还有许多其他方法, 如:

(1) W. K. Chu 等利用 Mg 薄膜与 Si 基片在

200 条件下反应生成  $Mg_2Si$  薄膜, 反应过程中  $Mg$  占主要地位, 但是没有提供更详细的实验方案<sup>[18]</sup>。

(2) M Wittner 等采用 MBE 结合脉冲激光退火的方法制备  $Mg_2Si$  薄膜, 发现了在脉冲激光的照射下, 金属和  $Si$  都出现了融化现象, 最终在多晶硅化物的表面还形成了一薄层的多晶硅<sup>[19]</sup>。

(3) P. L. Janega 等人通过使 100 nm 厚的  $Mg$  膜与  $Si(100)$  基片热反应的方法制备  $Mg_2Si$  薄膜, 且为了防止反应中的挥发现象, 在反应开始前覆盖了 500 nm 厚的  $Al$  层。实验采用了高真空的环境和快速退火设备<sup>[20]</sup>。

(4) P. Boher 等人在室温条件下, 通过采用射频溅射方法使用  $Mg_2Si$  靶制备了非结晶的  $W/Mg_2Si$  多层膜, 基片采用了  $Si(111)$  和玻璃材料, 并指出, 之所以采用以上方法是由于  $Mg$  较低的熔点和较高的蒸汽压给实验带来了困难<sup>[21]</sup>。

## 5 半导体 $Mg_2Si$ 薄膜材料的应用前景

### 5.1 光电材料

作为一种窄带隙半导体材料,  $Mg_2Si$  在作为光电材料应用时, 因其在 1.2 ~ 1.8  $\mu m$  红外线波段的光能传感方面有应用前景及其在生长  $Mg_2Si/Si$  异质结方面<sup>[22]</sup> 的价值而受到关注。

### 5.2 热电材料

作为热电材料时,  $Mg_2Si$  的研究更为广泛。研究人员试图通过掺杂不同元素来改变其性能。已经确定, 掺  $Ag$  和  $Cu$  将得到  $p$  型的半导体, 而掺  $Sb$ ,  $Al$  和  $Bi$  可以得到  $n$  型的半导体  $Mg_2Si$  材料。

热电材料需要具有较好的品质因数  $Z$ , 由公

式(3)可知:

$$Z = \frac{s^2}{\rho \kappa}, \quad (3)$$

式中,  $Z$  是由较大的 seeback 系数  $s$ , 较小的电阻率  $\rho$  和较小的热传导率  $\kappa$  决定的。在掺杂  $Sb$  的情况下得到在 862 K 条件下,  $ZT$  有最大值 0.56<sup>[23]</sup>; 在掺杂  $Bi$  时,  $ZT$  在 862 K 下达到 0.86<sup>[24]</sup>; 而 V. K. Zaitsev 等人通过对  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  的研究发现在  $x=0.4$  时, 获得了  $ZT > 1$  的水平<sup>[25]</sup>, 这些结果证明  $Mg_2Si$  具有良好的热电材料应用前景。

## 6 结束语

$Mg_2Si$  作为一种新型环境友好半导体材料, 具有原料资源丰富, 组成元素无毒无污染, 可以在  $Si$  基片上外延生长, 和传统的  $Si$  工艺兼容等多项优点, 近年来得到了较多关注, 在制备和应用等方面都取得了很多成果。但是,  $Mg_2Si$  的发展仍然面临很多困难, 存在的问题主要有: (1)  $Mg_2Si$  薄膜材料的制备方法虽然很多, 但由于其本身晶格结构特点, 导致其与  $Si$  基片错配度较大, 给单晶生长带来了很大困难, 未来需要对其在不同应力情况下的晶格结构进行深入研究; (2) 其能带结构目前还存在争议, 需要进一步确认; (3) 虽然目前已经有文献报道通过掺杂可以改变其光电和热电特性, 但是对其掺杂替代机理仍未掌握。

纵观人类材料演变发展的历史, 一种新兴的材料代替原有的材料, 必然会经历一个曲折复杂的过程。相信随着研究的不断深入, 作为新型环境友好半导体材料的  $Mg_2Si$  会拥有一个光明的前景。

### 参考文献:

- [1] MAKITA Y. Kankyo Semiconductors-why and how[ A]. Proceeding of Japan-UK joint Workshop on Kankyo-Semiconductors[ C]. Tsukuba International Congress Center, August 3-4, 2000.
- [2] WANG Y, WANG X N, MEI Z X, et al.. Epitaxial orientation of  $Mg_2Si(110)$  thin film on  $Si(111)$  substrate[ J]. *J. Appl. Phys.*, 2007, 102(12): 126102-126104.
- [3] 方容川. 固体光谱学[ M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2003: 60.  
FANG R CH. *Solid Spectroscopy*[ M]. Hefei: University of Science and Technology of China Press, 2003: 60. (in Chinese)
- [4] SAMSONOV G V, DVORINA L A. *Silicides*[ M]. Moscow: Metallurgy Publishing House, 1979: 447.

- [5] TAMURA D, NAGAI R, SUGIMOTO K, *et al.* . Melt growth and characterization of  $Mg_2Si$  bulk crystals[ J] . *Thin Solid Films*, 2007, 515: 8272-8276.
- [6] VANTOMME A, LANGOUCHE G, MAHAN J E, *et al.* . Growth mechanism and optical properties of semiconducting  $Mg_2Si$  thin films[ J] . *Microelectronic Eng.* , 2000, 50( 1-4) : 237-242.
- [7] AU-YANG M Y, COHEN M. Electronic structure and optical properties of  $Mg_2Si$ ,  $Mg_2Ge$ , and  $Mg_2Sn$ [ J] . *Physical Rev.* , 1969, 178( 3) : 1358-1364.
- [8] AYMERICH F, MULA G. Pseudopotential band structures of  $Mg_2Si$ ,  $Mg_2Ge$ ,  $Mg_2Sn$ , and of the solid solution  $Mg_2Ge$ ,  $Sn$  [ J] . *Physical Status Solidi*, 1970, 42( 2) : 697-704.
- [9] CORKILL J L, COHEN M L. Structural, bonding, and electronic properties of IIA-IV antifluorite compounds[ J] . *Physical Rev. B*, 1993, 48( 23) : 17138-17144.
- [10] IMAI Y, WATANABE A. Energetics of alkaline-earth metal silicides calculated using a first-principle pseudopotential method[ J] . *Intermetallics*, 2002, 10: 333-341.
- [11] IMAI Y, WATANABE A, MUKAIDA M. Electronic structures of semiconducting alkaline-earth metal silicides[ J] . *J. Alloy. Comp.* , 2003, 358( 1-2) : 257-263.
- [12] 陈茜, 谢泉, 闫万琚, 等.  $Mg_2Si$  电子结构及光学性质的研究[ J] . 功能材料, 2007 年增刊( 38) 卷: 4119-4123.  
CHEN Q, XIE Q, YAN W J, *et al.* . Study on the electronic structure and optical properties for  $Mg_2Si$  [ J] . *Functional Materials*, 2007 Supplement( 38) Vol: 4119-4123. ( in Chinese)
- [13] SONG S W, STRIEBEL K A, SONG X Y, *et al.* . Amorphous and nanocrystalline  $Mg_2Si$  thin-film electrodes[ J] . *J. Power Sources*, 2003, 119-121: 110-112.
- [14] SONG S W, STRIEBEL K A, *et al.* . Electrochemical studies of nanocrystalline  $Mg_2Si$  thin film electrodes orepared by pulsed laser deposition[ J] . *J. Electrochem. Soc.* , 2003, 150( 1) : 121-127.
- [15] MAHAN J E, VANTOMME A, LANGOUCHE G, *et al.* . Semiconducting  $Mg_2Si$  thin films prepared by molecular-beam epitaxy[ J] . *Physical Rev. B*, 1996, 54( 23) : 16965-16971.
- [16] GORANOVA E, AMOV B, BALEVA M, *et al.* . Ion beam synthesis of  $Mg_2Si$ [ J] . *J. Mater. Sci.* , 2004, 39: 1857-1859.
- [17] KAMILOV T S, KABILOV D K, KAMILOVA R Kn, *et al.* . Investigation of the magnesium silicide  $Mg_2Si$  films[ C] . 2006 International Conference on Thermoelectrics, Vienna, Austria 6-10 Aug, 2006: 468-469.
- [18] CHU W K, LAU S S, M LLER H, *et al.* . Implanted noble gas atoms as diffusion markers in silicide formation[ J] . *Thin Solid Films*, 1975, 25( 2) : 393-402.
- [19] WITTMER M, L THY W, Von ALLMEN M. Laser induced reaction of magnesium with silicon[ J] . *Phys. Lett. A*, 1979, 75( 1-2) : 127-130.
- [20] JANECA P L, MCCAFFREY J, LANDHEER D, *et al.* . Contact resistivity of some magnesium/silicon and magnesium silicide/silicon structures[ J] . *Appl. Phys. Lett.* , 1988, 53( 21) : 2056-2058.
- [21] BOHER P, HOUDY P, K HNE M, *et al.* . Tungsten/magnesium silicide multilayers for soft X-ray optics[ J] . *J. X-Ray Sci. Technol.* , 1992, 3( 2) : 118-132.
- [22] VANTOMME A, MAHAN J E, LANGOUCHE G B, *et al.* . Thin film growth of semiconducting  $Mg_2Si$  by codeposition[ J] . *Appl. Phys. Lett.* , 1997, 70( 9) : 1086-1088.
- [23] TANI J, KIDO H. Thermoelectric properties of Sb-doped  $Mg_2Si$  semiconductors[ J] . *Intermetallics*, 2007, 15: 1202-1207.
- [24] TANI J, KIDO H. Thermoelectric properties of Bi-doped  $Mg_2Si$  semiconductors[ J] . *Physical B*, 2005, 364: 218-224.
- [25] SONG R B, AIZAWA T, SUN J Q. Synthesis of  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  solid solutions as thermoelectric materials by bulk mechanical alloying and hot pressing[ J] . *Mater. Sci. Eng. B*, 2007, 136( 2-3) : 111-117.

作者简介: 赵珂杰( 1983—), 男, 河北石家庄人, 硕士, 主要从事新型电子功能材料的研究。E-mail: kejie8308@ 163. com

谢 泉( 1964—), 男, 湖南邵阳人, 教授, 博士生导师, 主要从事新型电子功能材料的研究。

E-mail: qxie@ gzu. edu. cn