

Mn 掺杂对热蒸发制备 $Mg_{2-x}Mn_xSi$ 薄膜结构和电学特性的影响*

吴宏仙¹ 廖杨芳^{1,2} 王善兰¹ 房迪¹ 谢泉¹ 张晋敏^{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 贵州 贵阳 550025;

² 贵州师范大学物理与电子科学学院 贵州 贵阳 550001

收稿日期:2016-07-18;修回日期:2016-08-24

【摘要】 采用热蒸发镀膜方法制备 $Mg_{2-x}Mn_xSi$ (原子比 $x=0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$) 半导体薄膜. 用 X 射线衍射仪 (XRD)、原子力显微 (AFM) 对 $Mg_{2-x}Mn_xSi$ 薄膜样品的晶体结构和表面形貌进行表征, 用四探针仪测试样品的电阻率, 研究 Mn 掺杂量对 Mg_2Si 薄膜结构和电阻率的影响. 结果表明, 在 Si(111) 衬底上制备 $Mg_{2-x}Mn_xSi$ 多晶薄膜, 其衍射峰 (220)、(200) 和 (111) 随 Mn 含量的增加逐渐增强. 当 $x=0.02-0.06$ 时, 制备的 $Mg_{2-x}Mn_xSi$ 薄膜具有较低的平均粗糙度和 RMS (Root Mean Square) 粗糙度. Mn 掺杂降低了 Mg_2Si 薄膜的电阻率, 且电阻率随着掺杂量的增加呈现下降趋势.

关键词: 热蒸发; Mn 掺杂; $Mg_{2-x}Mn_xSi$ 薄膜; 电学性质

PACS: TN304.1

DOI: 10.13380/j.cnki.chin.j.lowtemp.phys.2016.04.001

1 引言

Mg、Si 元素在地球上的资源寿命较长、含量丰富, 其组成的化合物 Mg_2Si 无毒、无污染, 是一种环境友好型半导体材料^[1]. Mg_2Si 具有反萤石结构, 是带隙值为 0.6~0.8 eV 的间接带隙半导体材料^[2], 可以在 Si 基片上外延生长, 和传统的 Si 工艺兼容^[3], 掺杂杂质元素出现较高的电导率和较低的热导率^[4], 在光电子器件、电子器件、能量器件领域具有重要的应用前景. 目前, 对 Mg_2Si 的掺杂主要有 Bi、Al 和 La 等, 且主要集中于研究掺杂元素对 Mg_2Si 块体的热电性质影响^[4-5] 及第一性原理计算掺杂元素对 Mg_2Si 光学性质和电子结构影响^[6-7]. 如张倩等^[5] 采用感应熔炼和热压法制备 La 掺杂的 Mg_2Si 块体材料, 性能测试表明, La 含量在一定的范围

内, 具有较高的 ZT 值, 在 774 K 下达到 0.42. 陈茜等^[6] 采用第一性原理计算 Mg_2Si 及掺 Ag 和 Al 的能带结构、态密度和光学性质, 得到未掺杂 Mg_2Si 的禁带宽度为 0.2994 eV, 掺 Ag 后 Mg_2Si 为 p 型半导体, 静态介电常数为 11.01, 折射率为 3.3175. 掺 Al 后 Mg_2Si 为 n 型半导体, 静态介电常数为 87.03, 折射率为 9.3289.

Mn 是一种常见的掺杂元素, 如孙柏和李金华等^[8-9] 研究发现 Mn 以 +2 价态掺杂 ZnO 薄膜, 其带隙变大, 在发光谱中表现为带边发射的蓝移, 随着 Mn 含量的增加, 样品的晶格常数增大. 彭香连等^[10] 研究发现 Mn 掺杂 $Bi_4O_4S_3$ 后的晶格结构几乎无影响, 但能提高超导转变温度, 减小超导温度转变宽度. 2014 年, 郑龙等^[11] 研究发现固相法合成的 $Sr_2Ru_{1-x}Mn_xO_4$ 多晶样品, Mn 掺入体系不仅增强室温磁化强度, 而且在低温下体系出现负磁阻效应. 由于

* 国家自然科学基金资助项目 (61264004); 贵州省科学技术基金项目 (黔科合 J 字 [2013] 2209 号); 贵州省自然科学基金资助项目 (黔科合 J 字 [2014] 2052); 贵州省科技厅、贵州大学联合资金资助项目 (黔科合 LH 字 [2014] 7610); 贵州大学研究生创新基金资助项目 (2016071) 资助的课题.

† E-mail: jmzhang@gzu.edu.cn

过渡金属 Mn 具有较强的磁性, 掺杂 Mn 有望扩展 Mg_2Si 在磁学领域发展. 目前, 学术界大多致力于 Mg_2Si 块体掺杂的实验和理论研究, 对于 Mg_2Si 薄膜的掺杂却鲜有报道, 对 Mn 掺杂 Mg_2Si 薄膜制备方法 & 电学性质的研究也少有报道. 而在半导体领域, 半导体材料的电学特性决定其可发展的电子器件类型, 研究 Mn 元素对 Mg_2Si 薄膜的结构特性和电学特性影响很有必要.

本文采用热蒸发镀膜设备在 Si 衬底上制备锰掺杂 $Mg_{2-x}Mn_xSi$ 薄膜, 通过 X 射线衍射仪 (XRD)、原子力显微镜 (AFM) 对 $Mg_{2-x}Mn_xSi$ 薄膜的晶体结构、表面形貌进行表征, 研究 Mn 掺杂量对 Mg_2Si 半导体薄膜结构的影响. 最后, 用直线型数字式四探针系统测试样品电阻率, 研究 Mn 掺杂对 Mg_2Si 薄膜电阻率的影响.

2 实验

选用 P 型 (111) 的 Si 衬底, 电阻率为 $0.1 \sim 0.01 \Omega \cdot \text{cm}$, 纯度为 99.99%. 首先将衬底材料分别在丙酮、无水乙醇、去离子水中超声振荡清洗 15 min, 再用氢氟酸和去离子水按 1:50 的比例配比浸泡 30 s, 然后用去离子水冲洗数遍, 最后将清洗干净的衬底放于烘箱中烘干备用. 镁颗粒纯度 99.99%, 经无水乙醇清洗, Mn 粉纯度 99.99%, 按原子比 $x=0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ 称取一定质量的 Mg 颗粒和 Mn 粉, 置于钨舟作为蒸发源材料. 待蒸发室背底真空达 $1 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 后, 逐渐增加蒸发电流, 达到 80 A 时开始蒸发, 蒸发时间约 16 min 左右. 把热蒸发沉积的 $Mg(Mn)/Si$ 样品放在铝盒内, 送入真空退火炉中进行热处理. 在 $10^{-1} \sim 10^{-2} \text{Pa}$ 、 400°C 条件下退火 4 h. 使用 D8 advance X 射线衍射仪和 CSPM 5500 原子力显微镜对薄膜的结构和表面形貌进行表征, 使用 RTS-8 直线型数字式四探针系统测试薄膜电阻率.

3 结果与讨论

图 1 是 $Mg_{2-x}Mn_xSi$ ($x=0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$) 样品的 X 射线衍射谱, 用国际标准卡片 (PDF NO. 35-0773) 对比, 除了 Si(111) 的衬底

峰以外, $Mg_{2-x}Mn_xSi$ ($x=0.02, 0.04, 0.06, 0.08$) 薄膜样品在 $2\theta=24.24^\circ, 28.07^\circ$ 和 40.12° 附近出现衍射峰 (111)、(200)、(220). 与 Mg_2Si 的衍射峰相对应且略微向左偏移, 通过布拉格衍射公式 $2d\sin\theta = n\lambda$ 计算, $x=0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ 样品的晶面间距分别为 $0.628 \text{ nm}, 0.629 \text{ nm}, 0.630 \text{ nm}, 0.634 \text{ nm}, 0.636 \text{ nm}$, 表现晶格常数增大, 说明 Mn 的掺杂并没有改变 Mg_2Si 薄膜的结构. 由于 Mg^{2+} 的离子半径为 $0.60 \text{ \AA}^{[12]}$, Mn^{2+} 的离子半径为 0.80 \AA , 大于 Mg^{2+} 的离子半径, 并且图中没有观察到锰硅化合物的衍射峰, 说明薄膜中的 Mn^{2+} 是少部分以替位原子的形式存在于 Mg_2Si 薄膜, 导致晶格畸变, 改变了晶体的晶格常数^[13]. 当 Mn 掺杂 $x=0.08$ 时, 衍射峰最尖锐, 薄膜具有更好的结晶度. 另外掺杂 Mn 的薄膜样品除了衍射峰 (111)、(200)、(220), 还出现了 (311)、(400) 和 (422) 的弱衍射峰, 并且强度亦随 Mn 含量增加逐渐增强, 说明 Mn 掺杂更有利于 Mg_2Si 晶体形成.

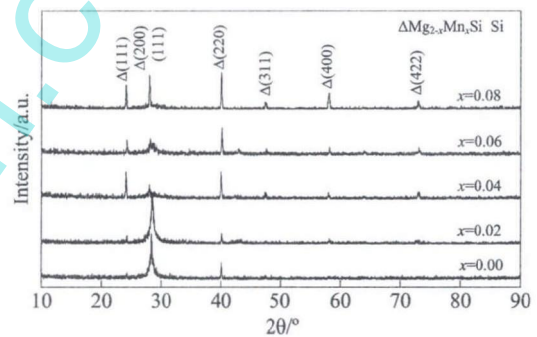


图 1 $Mg_{2-x}Mn_xSi$ ($x=0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$) 的 X 射线衍射图

表 1 中, 由 Scherrer 方程 $L = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta}$ (K 是常数, 代表晶粒的形状因子, λ 、 β 和 θ 分别是表示 X 射线波长、衍射峰的半高宽和布拉格衍射角), 计算样品主峰的平均晶粒尺寸 L , 其中 $x=0.00$ 和 0.02 薄膜样品的 (111) 峰很弱, 因此计算 (200) 和 (220) 的平均值作为晶粒尺寸平均值. 从表 1 可知, 掺杂 Mn 导致薄膜的平均晶粒尺寸先减小, 但随着 Mn 掺杂量的增加, 平均晶粒尺寸后呈现上升的趋势. 说明薄膜结晶越好, 衍射峰越尖锐, 半高宽则越小, 晶粒尺寸越大.

表 1 $Mg_{2-x}Mn_xSi$ 薄膜(111)、(200)、(220)的晶粒尺寸和平均晶粒尺寸

Mn 掺杂量 x	$L_{(111)}$ (nm)	$L_{(200)}$ (nm)	$L_{(220)}$ (nm)	L (nm)
$x=0.00$	—	24.87	59.03	41.95
$x=0.02$	—	18.27	41.66	29.97
$x=0.04$	40.72	20.14	45.29	35.38
$x=0.06$	43.55	23.02	53.32	39.96
$x=0.08$	63.79	54.60	53.47	57.28

图 2 是 $Mg_{2-x}Mn_xSi$ ($x=0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$) 薄膜样品的三维 AFM 图,从图中可看出未掺杂的 Mg_2Si 样品出现大颗粒,薄膜表面颗粒较为稀疏,掺杂 Mn 后,大颗粒消失,出现许多分布较为紧密的小颗粒.这是由于 Mn 掺杂进入晶格,使 Mg_2Si 晶格重新分布生长,随着 Mn 掺杂量的增加,小团簇不断积累成大颗粒,薄膜表面起伏度逐渐增大.当 Mn 掺杂为 0.08 时,薄膜样品表面颗粒分布比 Mg_2Si 更均匀.

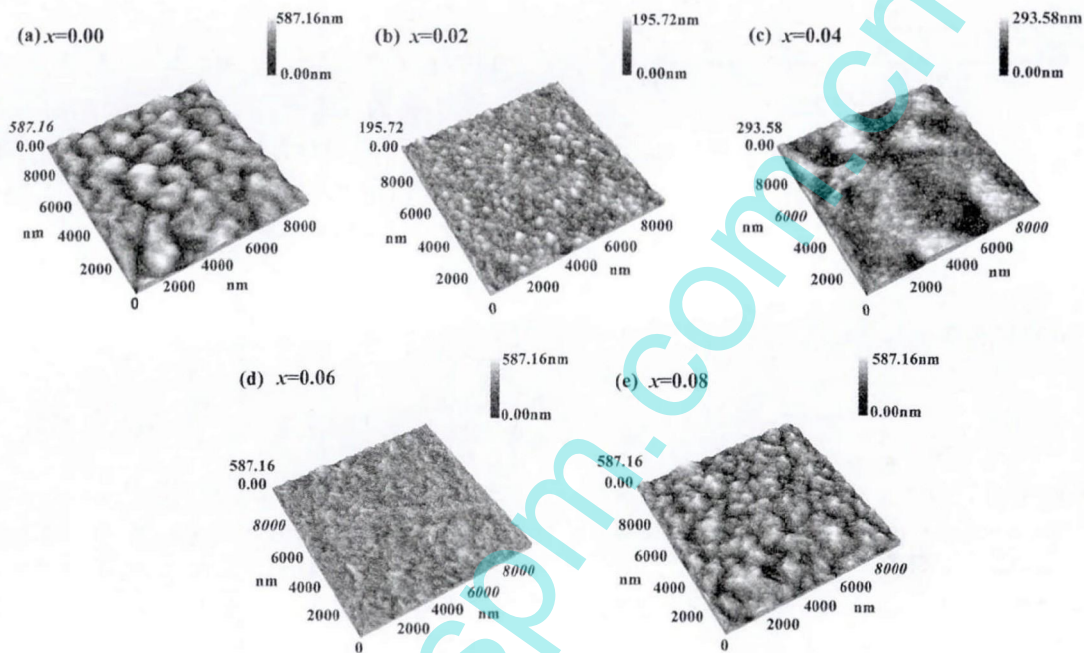


图 2 $Mg_{2-x}Mn_xSi$ ($x=0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$) 的三维的 AFM

表 2 是对 $Mg_{2-x}Mn_xSi$ ($x=0.00\sim 0.08$) 薄膜 AFM 图进行颗粒尺寸、平均粗糙度和 RMS 表面粗糙度的分析结果. AFM 图报告的颗粒尺寸比平均晶粒尺寸大一个数量级,这是由于宏观颗粒是由微观众多晶粒聚集而成.在表 2 中,掺杂 Mn 的薄膜 RMS 表面粗糙度和平均粗糙度比未掺杂的 Mg_2Si 薄膜小,我们认为 Mn 掺杂量较低时, Mn 主要进入晶格,导致 $Mg_{2-x}Mn_xSi$ 薄膜表面粗糙度比 Mg_2Si 小,增加了薄膜致密度.随着 Mn 掺杂量的继续增加,薄膜的 RMS 表面粗糙度和平均粗糙度均增大,众多小晶粒聚集成岛状结构,薄膜表面粗糙度逐渐增大.

图 3 是室温下 $Mg_{2-x}Mn_xSi$ 薄膜的电阻率随 Mn 掺杂含量变化曲线图.掺杂 Mn 制备的 Mg_{2-x}

Mn_xSi 薄膜的电阻率减小,且随着 Mn 掺杂量的增

表 2 $Mg_{2-x}Mn_xSi$ 薄膜的颗粒尺寸、平均粗糙度和 RMS 粗糙度

Mn 掺杂原子比 x	颗粒尺寸 (nm)	平均粗糙度 (nm)	RMS 粗糙度 (nm)
0.00	420.35	83.90	106
0.02	289.01	21.70	27.9
0.04	312.99	40.14	50.6
0.06	270.30	44.20	55.4
0.08	320.25	69.20	87.3

加,薄膜样品的电阻率呈现下降趋势.这与闵新民^[14]等采用第一性原理计算掺杂元素对 Mg_2Si 电子结构研究结果一致,掺杂后 Mn 的负电荷绝对值

减小,原子间距增大,导致离子键强度降低;另外,掺杂 Mn 不仅使 Mg—Si 键降低,而且 Mg—Mn 键比 Mg—Si 键低。而化学键强度的降低会导致晶格中原子对电子的束缚能力减弱,从而提高载流子迁移率,降低薄膜材料的电阻率。

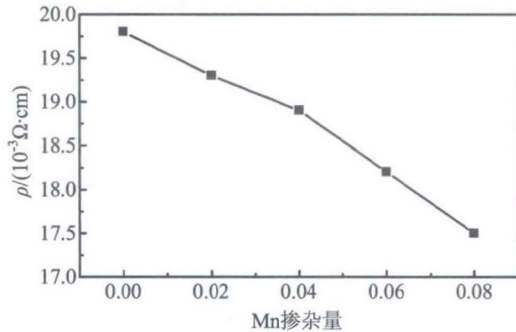


图3 $Mg_{2-x}Mn_xSi$ 薄膜 Mn 掺杂量 x 与电阻率的关系

4 结 论

在 Si(111) 衬底上采用热蒸发镀膜技术沉积不

同 Mn 掺杂量的 Mg 膜,经退火处理,制备出 $Mg_{2-x}Mn_xSi$ ($x=0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$) 薄膜,研究了 Mn 掺杂量对 Mg_2Si 薄膜的形成、结构及电阻率的影响。XRD 结果表明, Mn 离子的掺杂并没有改变 Mg_2Si 薄膜的结构,随着 Mn 掺杂量的增加, Mn^{2+} 少部分以替位的形式存在于 Mg_2Si 薄膜,导致薄膜衍射峰略微向左偏移并逐渐增强,根据 Scherrer 公式,晶粒尺寸增大。AFM 测试结果显示,掺杂量少时, Mn 主要进入晶格,导致 $Mg_{2-x}Mn_xSi$ 薄膜表面粗糙度比未掺杂 Mg_2Si 薄膜小,众多小晶粒聚集成岛状结构,薄膜表面粗糙度逐渐增大;随着 Mn 含量的进一步增加, $Mg_{2-x}Mn_xSi$ 薄膜表面起伏度增加,薄膜表面平均颗粒尺寸减小。四探针测量表明, Mn 掺杂量的增加降低了离子键和共价键强度,导致晶格中原子对电子的束缚能力减弱,从而提高载流子迁移率,降低薄膜材料的电阻率。

参 考 文 献

- [1] Atanassov A, Baleva M. On the band diagram of Mg_2Si/Si hetero junction as deduced from optical constants dispersions[J]. *Thin Solid Films*, 2007, **515**(5): 3046-3051.
- [2] Morris R G, Redin R, Danicson G C. Semiconducting properties of Mg_2Si single crystals [J]. *Phys Rev*, 1958, **109**(6): 1909-1915.
- [3] 余志强, 谢泉, 肖清泉, 等. Mg_2Si 晶体结构及消光特性的研究 [J]. *物理学报*, 2009, **58**(10): 6889-6893.
- [4] Satyala N T, Krasinski J S, Vashaee D. Thermoelectric Properties of Mg_2Si Doped with Bi and Al with Conductive Glass Inclusion[C]// Green Technologies Conference, 2012 IEEE. IEEE, 2012: 1-5.
- [5] 张倩, 朱铁军, 殷浩, 等. La 掺杂 n 型 Mg_2Si 基半导体的热电性能研究[J]. *功能材料*, 2008, **39**(12): 2008-2010.
- [6] 陈茜, 谢泉, 杨创华, 等. 掺杂 Mg_2Si 电子结构及光学性质的第一性原理计算[J]. *光学学报*, 2009, **29**(1): 229-235.
- [7] Hirayama N, Iida T, Funashima H, et al. Theoretical analysis of structure and formation energy of impurity-doped Mg_2Si : Comparison of first-principles codes for material properties[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2015, **54**(7): 1-6.
- [8] 孙柏, 赵朝阳, 徐彭寿, 等. Mn 掺杂对 ZnO 薄膜结构和光学性质的影响[J]. *无机材料学报*, 2007, **22**(5): 911-916.
- [9] 李金华, 张吉英, 赵东旭, 等. Mn 掺杂浓度对 ZnO 纳米薄膜的结构和光致发光的影响[J]. *液晶与显示*, 2006, **21**(6): 615-619.
- [10] 彭香连, 尹训庆, 冯振杰, 等. 3d 金属离子 Bi 位替代对新型层状超导体 $Bi_4O_4S_3$ 超导电性的影响[J]. *低温物理学报*, 2014(6): 405-409.
- [11] 郑龙, 胡文洁, 薛建忠, 等. $Sr_2Ru_{1-x}Mn_xO_4$ 电阻率随掺杂量 x 变化规律的研究[J]. *低温物理学报*, 2014(6): 482-486.
- [12] Kato A, Yagi T, Fukusako N. First-principles studies of intrinsic point defects in magnesium silicide. [J]. *Journal of Physics Condensed Matter*, 2009, **21**(20): 3029-3034
- [13] 赵跃智, 陈长乐, 高国棉, 等. Mn 掺杂 ZnO 薄膜的结构及光学性能研究[J]. *物理学报*, 2006, **55**(6): 3132-3136.
- [14] 闵新民, 邢学玲, 朱磊. Mg_2Si 与掺杂系列的电子结构与热电性能研究[J]. *功能材料*, 2004, **35**(z1): 1154-1155.

Effects on the Structural and Electrical Properties of $Mg_{2-x}Mn_xSi$ film Prepared by Thermal Evaporation of Mn doped amounts *

WU Hongxian¹ LIAO Yangfang^{1,2} WANG Shanlan¹
FANG Di¹ XIE Quan¹ ZHANG Jinmin^{1†}

¹ *Institute of Advanced Semiconductor Materials and Technology, College of Big Data and Information Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China;*

² *Institute of Physics and Electronic Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550001*

Received date: 2016-07-18; revised manuscript received date: 2016-08-24

【Abstract】 Semiconductor films of $Mg_{2-x}Mn_xSi$ ($x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$) are prepared by thermal evaporation technique. Crystal texture and surface appearance are characterized respectively adopting X-ray diffraction (XRD) and the atomic force microscopy (AFM). The resistivity is characterized by four-point probe method. The effects on structure and resistivity of $Mg_{2-x}Mn_xSi$ films of Mn doped amounts were studied. The results show that the intensity of diffraction peak of (220), (200) and (111) main increases gradually with the raise of Mn doping amounts. It has a low RMS (Root Mean Square) and the average roughness when $x = 0.02 \sim 0.06$. The resistivity of $Mg_{2-x}Mn_xSi$ decrease with the increasing of Mn doping amounts.

Keywords: thermal evaporation; Mn doping; $Mg_{2-x}Mn_xSi$ film; electrical property

PACS: 7460, 7490, 0290

www.spm.cn