

电子束蒸发方法研究 Mg_2Si 的薄膜及其光学带隙

肖清泉^{1,2,4,*}, 房迪², 赵珂杰³, 廖杨芳², 陈茜², 谢泉²

(1. 安顺学院 航空电子电气与信息网络贵州省高校工程技术研究中心, 贵州安顺 561000;

2. 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;

3. 中国科学院北京分院 科技合作处, 北京 100190;

4. 格林威治大学 计算力学与可靠性研究中心, 伦敦 SE10 9LS)

摘要: Mg_2Si 材料作为一种新型环境友好半导体材料, 其薄膜制备方法及其光学性质的研究对其应用研发起到基础性作用. 采用电子束蒸发方法在 Si(111) 衬底上沉积 Mg 膜, 在氩气环境下进行热处理以制备 Mg_2Si 半导体薄膜. 采用 X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、分光光度计对制备的 Mg_2Si 薄膜进行表征. 在氩气环境、温度 500 °C、压强 200 Pa 下, 研究热处理时间 (时间 3-7 h) 对 Mg_2Si 薄膜形成的影响. XRD 和 SEM 结果表明: 通过电子束蒸发沉积方法在 500 °C、热处理时间为 3~7 h 能够得到 Mg_2Si 薄膜. 热处理温度是 500 时, 最佳热处理时间是 4 h, 得到致密度好的薄膜. 通过对薄膜的红外透射谱测试, 得到了 Mg_2Si 薄膜的光学带隙, 其间接光学带隙值为 0.9433 eV, 直接光学带隙值为 1.1580 eV. 实验数据为 Mg_2Si 薄膜的研发在制备工艺和光学性质方面提供参考.

关键词: 半导体薄膜; Mg_2Si ; 电子束蒸发; 热处理

中图分类号: O484.1 **文献标识码:** A

Preparation and optical bandgap of Mg_2Si film deposited by electron beam evaporation

XIAO Qing-Quan^{1,2,4,*}, FANG Di², ZHAO Ke-Jie³, LIAO YANG-Fang², CHEN Qian², XIE Quan²

(1. Engineering Center for Avionics Electrical and Information Network of Guizhou Provincial Colleges and Universities, Anshun Guizhou 561000, China;

2. Institute of Advanced Optoelectronic Materials and Technology of College of Big Data and Information Engineering, Guizhou University, Guiyang Guizhou 550025, China;

3. Sci-tech Cooperation Office of Beijing Branch, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

4. Computational Mechanics & Reliability Group, University of Greenwich, London SE10 9LS, UK)

Abstract: As an advanced ecological friendly semiconducting material, the researches on the preparation methods and optical properties of Mg_2Si film play a fundamental role in the applications and development of Mg_2Si films. Semiconducting Mg_2Si films were prepared by electron beam evaporation deposition of Mg film onto Si (111) substrate and subsequent heat treatment under Ar gas atmosphere. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and spectrometer were used to characterize and analyze the obtained Mg_2Si films. Effects of heat treatment time (3~7 h) at 500 °C under Ar gas pressure (200 Pa) on the formation of Mg_2Si films were investigated. The XRD and SEM results show that semiconducting Mg_2Si films are obtained by electron beam evaporation deposition and subsequent

收稿日期:2016-05-25, 修回日期:2016-07-15

Received date: 2016-05-25, revised date: 2016-07-15

基金项目: 国家自然科学基金(61264004), 贵州省国际科技合作项目(黔科合外G字[2013]7003), 贵州省自然科学基金(黔科合J字[2014]2052, [2013]2209), 安顺学院航空电子电气与信息网络贵州省高校工程技术研究中心开放基金(HKDZ201403), 贵州省科技厅贵州大学联合基金(黔科合LH字[2014]7610), 贵阳市科技计划(筑科合同[2012101]2-16)

Foundation items: Supported by National Natural Science Foundation of China (61264004), the Fund for International Sci-Tech Cooperation Program of Guizhou Province, China ([2013]7003), the Natural Science Foundation of Guizhou Province, China ([2014]2052, [2013]2209), the Open Fund from Engineering Center for Avionics Electrical and Information Network of Guizhou Provincial Colleges and Universities, China (HKDZ201403), the Fund-united Project from Sci-Tech Department of Guizhou Province and Guizhou University, China ([2014]7610) and Sci-Tech Program of Guiyang City of Guizhou Province, China ([2012101]2-16)

作者简介 (Biography): 肖清泉 (1970-), 男, 湖南新邵人, 副教授, 工学博士. 主要从事半导体材料与器件研究.

* 通讯作者 (Corresponding author): E-mail: qqxiao@gzu.edu.cn

heat treatment at 500 °C for 3-7 h. 4 h is optimal heat treatment time to prepare Mg_2Si films when heat treated at 500 °C, and the compact Mg_2Si films are obtained. The calculational results of infrared transmittance spectra of the Mg_2Si films show that the indirect optical bandgap of the Mg_2Si films is 0.943 3 eV, and the direct optical bandgap is 1.158 eV. These experimental data are beneficial to the device research and development of the Mg_2Si films in the preparation process and optical properties.

Key words: semiconducting film, Mg_2Si , electron beam evaporation, heat treatment

PACS: 85.30.De, 85.30.-z, 81.05.Gc, 81.16.-c

引言

镁硅化合物(Mg_2Si)因其具有一系列优良的特性且其制备方法与现有的 Si 基微电子工艺相兼容,成为人们日益关注的新型环境友好半导体材料^[1]. 研究表明 Mg_2Si 薄膜在红外波段(1.2 ~ 1.8 μm)有很强的光学特性可用于现代通讯器件;在基底上与 n 型 Si 有着很好的欧姆接触,且接触电阻比金属 Al 还小一个数量级^[2],同时热电效率高($ZT > 1$)^[3],因此同其它半导体材料比较^[4-5], Mg_2Si 材料在光电子器件、能量器件领域具有重要的应用前景^[6-11]. 由于金属 Mg 蒸汽压很高^[12],凝结系数非常小^[13],且 Mg_2Si 高温条件下容易分解、氧化^[14],故要制备高质量 Mg_2Si 薄膜并不容易,但研究人员一直探索 Mg_2Si 薄膜的制备工艺并取得了一定的成果. Mahan 等在热 Si 衬底上采用分子束外延^[13]、杨梅君等采用脉冲激光沉积^[15]、Serikawa 等采用离子束溅射^[16]、Galkin 等采用两步固相生长^[17]等诸多方法制备 Mg_2Si 薄膜,但从 XRD 结果看,制备的薄膜还不甚理想,存在 Mg_2Si 衍射峰不强或其它杂相衍射峰较强等问题,薄膜质量将直接影响半导体薄膜器件的性能,比如红外探测器的响应能力^[18],发光二极管(LED)的发光效率^[19],因此仍有必要探索制备工艺,制备出高质量 Mg_2Si 薄膜,测量其基本物性,为 Mg_2Si 薄膜的器件应用奠定坚实基础.

课题组前期研究了磁控溅射和电阻热蒸发方法制备 Mg_2Si 等半导体薄膜的工艺,得到了非常有价值的研究成果^[20-22]. 本文在前期研究的基础上采用电子束蒸发方法制备 Mg_2Si 薄膜,研究热处理时间对 Mg_2Si 薄膜晶体结构及其形貌的影响,测试、分析其红外透射光谱,得到光学带隙,并与分子束外延方法制备的 Mg_2Si 薄膜的光学带隙进行比较,探究 Mg_2Si 薄膜最佳的制备工艺.

1 实验

选用 p 型 Si(111) 衬底,电阻率为 7 ~ 13 $\Omega \cdot cm$.

体积比为 10% 的氢氟酸浸泡 Si 衬底 3 min,用去离子水反复冲洗;无水乙醇、丙酮、去离子水超声清洗 20 min. 对蒸发源 Mg 靶表面处理后,放置于蒸发坩埚内.

电子束蒸发沉积系统型号为 ZZS-8008. 当蒸发沉积室真空度达到 1.0×10^{-3} Pa 时,将 Si 衬底预加热至 200 °C,并保持一段时间,当真空度再次达到 1.0×10^{-3} Pa 时,将电子束聚焦光斑调宽,预处理约 30 s 后开始在热 Si 衬底上蒸发沉积 Mg 膜. 电子束功率为 3 kW,使用晶振膜厚仪监控,蒸发速率保持在 10 nm/s,持续 33 s. 蒸发沉积完成后自然冷却至室温,取出并置于高真空热处理炉中. 高真空热处理炉型号为 ZZG-25. 对真空室抽真空至 6.0×10^{-4} Pa,再通入氩气进行保护,氩气气压为 200 Pa. 设置热处理炉升温速率为 5.7 °C/min. 热处理温度为 500 °C,热处理时间分别为 3 h、4 h、5 h、6 h、7 h.

采用 Bruker D8 advance 型 X 射线衍射仪、S-4800 高分辨冷场发射扫描电镜分别表征薄膜晶体结构和表面形貌,采用 Varian Cary 5000 紫外—可见—近红外测量薄膜红外透射光谱.

2 实验结果与分析

2.1 热处理时间对制备 Mg_2Si 薄膜晶体结构的影响

图 1 是电子束蒸发沉积的 Mg/Si 薄膜样品 500 °C 热处理不同时间后的 XRD 图. 从图中可以看出,未热处理时薄膜 XRD 图几乎看不出 Mg_2Si 的衍射峰,经 500 °C 热处理后均出现了 Mg_2Si 的衍射峰. 主要由于低温下沉积的薄膜由于外界温度低,粒子在衬底表面的扩散迁移和生长受限,晶粒生长不够完全,薄膜主要处于非晶态,这与脉冲激光沉积结果一致^[15]. 经高温热处理后,薄膜表面粒子得到了更多的能量,能够克服其周围的势垒进一步迁移、成团,充分生长为 Mg_2Si 薄膜,由此表明,要得到 Mg_2Si 薄膜,必须进行后续热处理. 图 2 是 Mg_2Si 标准谱(PDF No. 35-0773),比照图 2 可得热处理后得到的

薄膜除 Si(111) 衬底衍射峰外, 观察到 Mg_2Si (220)、 Mg_2Si (111) 衍射强峰和 Mg_2Si (311)、 Mg_2Si (400)、 Mg_2Si (422) 衍射弱峰. XRD 结果表明, 沉积的 Mg/Si 薄膜样品经过 500 °C 热处理 3 ~ 7 h 后获得了 Mg_2Si 薄膜.

对比热处理温度^[23], 热处理时间对 Mg_2Si 薄膜形成的影响要小, 分析 XRD 图可得, 沉积的 Mg/Si 薄膜样品经过 500 °C 热处理 3 ~ 7 h 后, 其 XRD 衍射峰随热处理时间的变化存在一定的变化规律. 图 2 Mg_2Si 标准衍射谱 Mg_2Si (220)、 Mg_2Si (111)、 Mg_2Si (422)、 Mg_2Si (311)、 Mg_2Si (400) 等一系列衍射峰中, Mg_2Si (220) 为最强衍射峰. 在图 1 其它衍射峰观察不到明显变化的情况下, 我们可以通过观察最强 Mg_2Si (220) 衍射峰的变化, 来分析热处理时间对 Mg_2Si 薄膜形成的影响. 在 $2\theta = 40.12^\circ$ 处衍射峰, 对应于 Mg-Si 系统的 Mg_2Si (220) 衍射强峰, 此峰的强度随着热处理时间的变化表现出较明显的规律性: Mg_2Si 生长的薄膜衍射峰强度先随热处理时间增加而逐渐增强, 之后随热处理时间增加而逐渐减弱, 即当热处理时间从 3 h 增加到 4 h 时, 衍射峰强度随热处理时间增加而增强, 热处理时间增至 5 h 后, 强度逐渐减小.

图 1 XRD 结果表明 500 °C 热处理 3 h, 时间虽短, Mg 原子与 Si 原子结合生成了 Mg_2Si . 热处理时间增加到 4 h, Mg_2Si 衍射峰逐渐增强, 这是因为增加热处理时间, 在 Mg/Si 界面处 Mg 原子与 Si 原子相互扩散加强, 结合生成更多 Mg_2Si 晶粒, 同时小晶粒逐渐长大, 形成较致密的 Mg_2Si 膜.

随着热处理时间增加, 发现热处理 5 h 以上时, Mg_2Si 衍射峰强度减弱. 主要原因是, 热处理过程中, Mg_2Si 的合成与分解, 都是同时存在的, 是两个方向相反的过程. 较低温度和较短时间热处理时, 虽也存在 Mg 原子的脱附及 Mg_2Si 的分解, 但在 Mg/Si 界面处, Mg 原子与 Si 原子的相互扩散结合生成 Mg_2Si 占主导. 随着热处理时间的延长, Mg 的脱附量会增加, Mg_2Si 的分解量会增加, 导致长时间热处理后, Mg_2Si 衍射峰强度会减弱.

2.2 热处理时间对 Mg_2Si 薄膜表面形貌的影响

图 3 是电子束蒸发沉积 Mg/Si 薄膜样品 500 °C 热处理 3 ~ 7 h 后的 SEM 图, 放大倍数为 5000 倍. SEM 图反映了 Mg_2Si 薄膜样品的表面形貌随热处理时间的变化规律: 增加热处理时间, 薄膜表面逐渐致密与平整, 但持续增加热处理时间, 薄膜表面致密度降低.

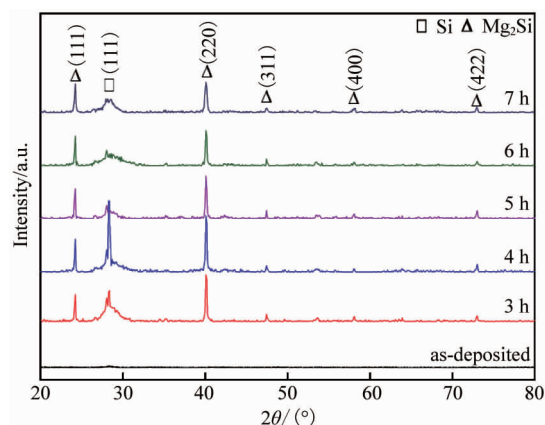


图 1 500 °C 热处理不同时间样品的 XRD 图
Fig. 1 XRD patterns of samples annealed at 500 °C for different time

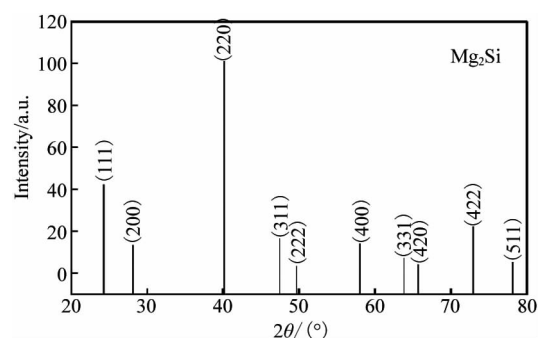


图 2 Mg_2Si 标准谱 (PDF No. 35-0773)
Fig. 2 Standard diffraction spectrum of Mg_2Si (PDF No. 35-0773)

出现上述变化规律的原因在于: 薄膜表面特性的变化取决于热处理温度和热处理时间, 取决于原子表面扩散. 表面扩散是薄膜形成的重要运输机制, 在薄膜晶化和生长过程中起着重要作用. 在富金属的硅化物中, 常常观察到金属是主要的扩散粒子, 而在单硅或二硅化合物中, Si 为主要的扩散粒子^[24], 因此在 Mg_2Si 薄膜形成过程中, Mg 与 Si 原子表面扩散, Mg 原子为主要的迁移粒子^[25]. 富 Mg 的硅化物形成很大程度就是通过 Si 键断裂, 靠 Mg 迁移形成 Mg_2Si ^[24]. 足够热处理温度, 可以加速吸附原子 Mg 和衬底原子 Si 的扩散, 破坏 Si 空间结构的团簇层, 也必须有足够热处理时间才有利于结晶. Mg_2Si 晶粒分布于薄膜表面, 随着热处理时间增加, 薄膜中细晶粒逐渐长大, 小晶粒逐渐形成大晶粒, 同时薄膜内应力逐渐消除, 薄膜致密. 当热处理时间到达最佳制备工艺后, 薄膜的致密度随着热处理时间增加而降低, 这是因为随着热处理时间的延长, Mg 的脱附

增加, Mg₂Si 的分解增多, 降低了薄膜的致密度。

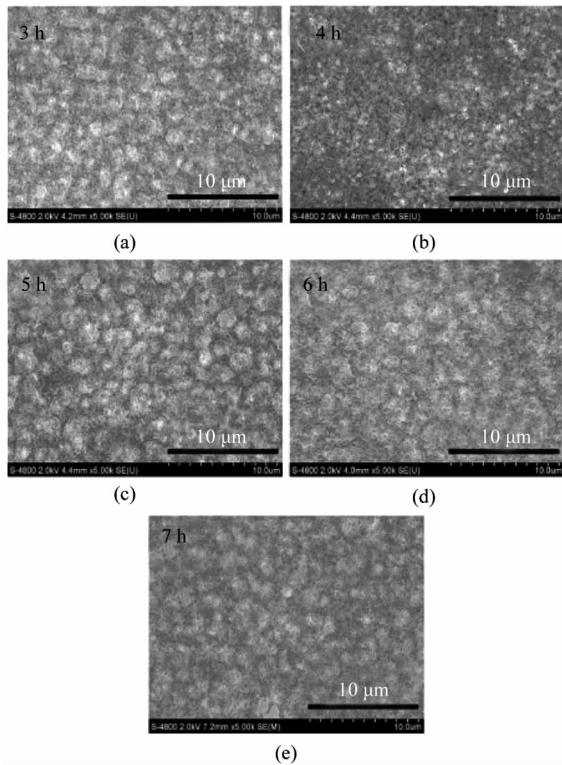


图3 500℃热处理不同时间样品的 SEM 图 (a) 3 h, (b) 4 h, (c) 5 h, (d) 6 h, (e) 7 h

Fig.3 SEM images of samples annealed at 500 °C for different time (a) 3 h, (b) 4 h, (c) 5 h, (d) 6 h, (e) 7 h

2.3 Mg₂Si 薄膜生长机制分析

电子束蒸发沉积的初始阶段, 在 Si 衬底与 Mg 沉积层之间的界面, 形成一层非常薄的 Mg 的硅化物, 这一结果已得到了实验证实^[1, 26]. 在沉积的薄膜中由于高能粒子的碰撞, 薄膜压应力逐渐增大^[27]. 此外, 沉积的 Mg/Si 薄膜中, 随着沉积膜厚增加, 压应力持续积累^[28]. 正因为如此, 在 Si 衬底与 Mg 沉积层之间的界面, 首先形成具有不同晶向的 Mg₂Si 细晶^[23]. Mg/Si 结构薄膜即使在相当低的温度下, 也会迅速形成硅化物^[1]. 在随后的热处理过程中, 生长更多的硅化物 Mg₂Si 薄膜. 此外, 在高温热处理过程中, Mg 原子与衬底 Si 原子间的键合较弱, 在 Si 衬底表面, Mg 吸附原子具有很高的表面迁移率, 这也是形成化学计量比 Mg₂Si 薄膜的必要条件. 在富金属的硅化物中, 常常观察到金属是主要的扩散粒子, 而在单硅或二硅化合物中, Si 为主要的扩散粒子^[24]. 在形成 Mg₂Si 薄膜的过程中, Mg 与 Si 原子表面扩散, Mg 原子为主要的迁移粒子^[25]. 富 Mg 的硅化物的形成很大程度就是通过 Si 键断裂、

Mg 原子迁移形成 Mg₂Si^[24]. 同时, 在热处理过程中, 具有不同取向的 Mg₂Si 细晶逐渐长大, 在 Si 表面生长不同取向的多晶 Mg₂Si 薄膜, 如图 1 所示。

2.4 薄膜的光学带隙

在薄膜材料的光学吸收边附近, 透射率与吸收系数有如下关系^[29-30]: $T = A \exp(-\alpha d)$, 其中在吸收边附近 A 近似为常数, d 为薄膜厚度. 吸收系数 α 与入射光子的能量 $h\nu$ 有如下列关系^[29-30]:

$$\alpha h\nu = C_1(h\nu - E_{dg})^{1/2}, \quad (1)$$

$$\alpha h\nu = C_2(h\nu - E_{ig})^2, \quad (2)$$

其中 $\alpha h\nu = C_1(h\nu - E_{dg})^{1/2}$ 式为直接带隙材料满足的关系, $\alpha h\nu = C_2(h\nu - E_{ig})^2$ 式为间接带隙材料满足的关系, C_1 和 C_2 均为常数. 由透射率 $T = A \exp(-\alpha d)$ 式和 $\alpha h\nu = C_2(h\nu - E_{ig})^2$ 式可得透射率 T 与带隙 E_g 的关系:

$$\left(\frac{-h\nu \ln T}{d}\right)^{1/2} = F(h\nu - E_g^{opt}), \quad (3)$$

其中 F 是与材料特征有关的常量, E_g^{opt} 为光学带隙. 根据薄膜样品的透射光谱做 $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$ 曲线, 用外延法求出 Mg₂Si 薄膜的间接光学禁带宽度. 图 4 为 500℃ 热处理不同时间时 Mg₂Si 薄膜的间接光学带隙, 其数值变化如表 1 所示. 从表中可以看出, 拟合得到的间接光学带隙变化范围是 0.934 8~0.948 9 eV, 均值为 0.943 3 eV, 比 Mahan 等人采用分子束外延方法得到的薄膜间接带隙值 0.74 eV 略大^[13]. 根据薄膜样品的透射光谱做 $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ 曲线, 用外延法求出 Mg₂Si 薄膜的直接光学禁带宽度, 图 5 为 500℃ 热处理不同时间时 Mg₂Si 薄膜的直接光学带隙, 其数值变化如表 2 所示. 直接光学带隙变化范围为 1.155 9~1.159 2 eV, 均值为 1.158 0 eV, 比 Mahan 等人采用分子束外延方法得到的薄膜直接带隙值 0.99 eV 略大^[13]. 与 Mahan 等人采用分子束外延方法制备的 Mg₂Si 薄膜的光学带隙结果有差异, 主要原因是采用电子束蒸发制备的薄膜质量和薄膜表面的平整度稍弱, 以及 Mg₂Si 薄膜层与衬底的晶体失配度稍大^[31].

3 结论

采用电子束蒸发沉积方法在 Si(111) 衬底上制备了 Mg₂Si 半导体薄膜, 并研究了热处理时间对 Mg₂Si 薄膜晶体结构及其形貌的影响. 通过对 Mg₂Si 薄膜红外透射光谱的测试, 得到了薄膜间接光学带隙和直接光学带隙, 并阐述了薄膜形成机制。

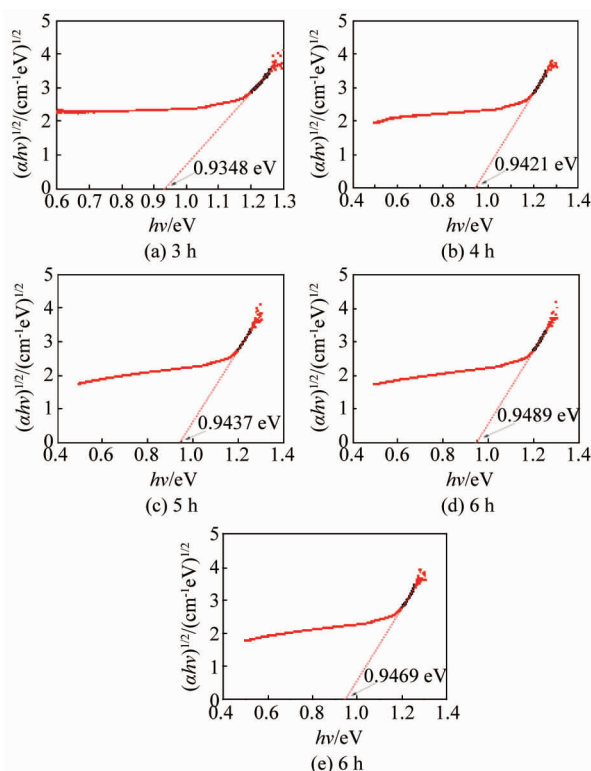


图4 500 °C热处理不同时间时薄膜的间接光学带隙 (a) 3 h, (b) 4 h, (c) 5 h, (d) 6 h, (e) 7 h

Fig. 4 Indirect optical band gap of films heat treatment at 500 °C for different time (a) 3 h, (b) 4 h, (c) 5 h, (d) 6 h, (e) 7 h

表1 拟合 Mg_2Si 薄膜的间接光学带隙

Table 1 Fitted indirect optical bandgap values of Mg_2Si films

样品编号	500 °C热处理时间 t/h	拟合的间接光学带隙 E_g/eV
1	3	0.934 8
2	4	0.942 1
3	5	0.943 7
4	6	0.948 9
5	7	0.946 9

表2 拟合 Mg_2Si 薄膜的直接光学带隙

Table 2 Fitted direct optical bandgap values of Mg_2Si films

样品编号	500 °C热处理时间 t/h	拟合的直接光学带隙 E_g/eV
1	3	1.155 9
2	4	1.157 7
3	5	1.158 2
4	6	1.159 2
5	7	1.159 1

(1) 500 °C热处理 3 ~ 7 h, 在 Si 衬底上得到了 Mg_2Si 薄膜, 热处理温度为 500 °C 时, 4 h 是最佳热处理时间, 能得到高致密度的 Mg_2Si 薄膜。

(2) 热处理时间对 Mg_2Si 薄膜表面的致密度和平整度有影响。增加热处理时间, 薄膜表面逐渐致密

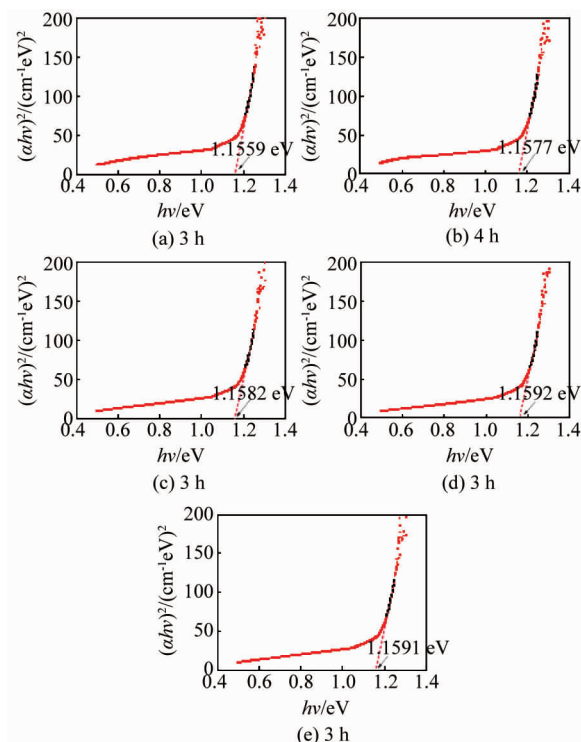


图5 500 °C热处理不同时间时薄膜的直接光学带隙 (a) 3 h, (b) 4 h, (c) 5 h, (d) 6 h, (e) 7 h

Fig. 5 Direct optical band gap of films heat treatment at 500 °C for different time (a) 3 h, (b) 4 h, (c) 5 h, (d) 6 h, (e) 7 h

和平整, 但持续增加热处理时间, 降低薄膜表面的致密度。

(3) 通过红外透射谱的测试得到: 薄膜的间接光学带隙值为 0.943 3 eV, 直接光学带隙值为 1.158 0 eV。

References

- [1] Borisenko V. *Semiconducting Silicides* [M]. New York: Springer, 2000.
- [2] Tompa G, Li Y, Agassi D, et al. Mg_2Si buffer layers on Si (100) prepared by a simple evaporation method[J]. *Journal of Electronic Materials*, 1996, **25**(6): 925 - 929.
- [3] TANG Zhi-Shi. Mg_2Si thermoelectric device developed by Japan used for generation of electricity[J]. *Functional Materials Information* (谭智实. 日本开发出用于废热发电的 Mg_2Si 热电转换元件. 功能材料信息), 2008, **6**(3): 60.
- [4] YANG Bo, SHAO Xiu-Mei, TANG Heng-Jin, et al. 32×32 pixel planar InGaAs/InP detector with response extended to visible wavelength band[J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves* (杨波, 邵秀梅, 唐恒敬, 等. 可见增强的 32×32 元平面型 InGaAs/InP 面阵探测器. 红外与毫米波学报), 2015, **34**(3): 286 - 290.
- [5] BAI Fan, FU Peng-Fei, CUI Peng, et al. Micro-nano structure of silicon and their applications in novel solar cells[J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves* (白帆, 付鹏飞, 崔鹏, 等. 硅微纳结构及其在新型太阳能电池中的应用.

- 红外与毫米波学报), 2015, **34**(4): 471 - 478.
- [6] Udono H, Tajima H, Uchikoshi M, *et al.* Crystal growth and characterization of Mg_2Si for IR-detectors and thermoelectric applications[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2015, **54**(7S2): 07JB06 - 07JB06 - 11.
- [7] Nakamura S, Mori Y, Takarabe K. Analysis of the Microstructure of Mg_2Si Thermoelectric Devices[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2014, **43**(6): 2174 - 2178.
- [8] Ma R, Liu Y, Yang Y, *et al.* Mg_2Si anode for Li-ion batteries; Linking structural change to fast capacity fading[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, **105**(21): 213901 - 213901 - 4.
- [9] Udono H, Yamanaka Y, Uchikoshi M, *et al.* Infrared photoresponse from pn-junction Mg_2Si diodes fabricated by thermal diffusion[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2013, **74**(2): 311 - 314.
- [10] Sakamoto T, Iida T, Ohno Y, *et al.* Stress Analysis and Output Power Measurement of an n- Mg_2Si Thermoelectric Power Generator with an Unconventional Structure [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2013, **43**(6): 1620 - 1629.
- [11] Kato T, Sago Y, Fujiwara H. Optoelectronic properties of Mg_2Si semiconducting layers with high absorption coefficients[J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, **110**(6): 063723 - 063723 - 5.
- [12] Margrave J L. The characterization of high-temperature vapors[M]. New York: Wiley, 1967.
- [13] Mahan J, Vantomme A, Langouche G, *et al.* Semiconducting Mg_2Si thin films prepared by molecular-beam epitaxy[J]. *Physical Review B*, 1996, **54**(23): 16965 - 16971.
- [14] Wang X, Wang Y, Zou J, *et al.* Thermal stability of Mg_2Si epitaxial film formed on Si (111) substrate by solid phase reaction [J]. *Chinese Physics B*, 2009, **18**(7): 3079 - 3083.
- [15] YANG Mei-Jun, WANG Chuan-Bin, CHEN Qiang. Growth and Microstructures Characterization of Pulsed Laser Deposited Mg_2Si Thin Film on Si(111) Substrate[J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology* (杨梅君, 王传彬, 沈强. Si(111) 基片上 Mg_2Si 薄膜的脉冲激光沉积. 真空科学与技术学报), 2014, **34**(10): 1112 - 1117.
- [16] Serikawa T, Henmi M, Yamaguchi T, *et al.* Depositions and microstructures of Mg-Si thin film by ion beam sputtering[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2006, **200**(14-15): 4233 - 4239.
- [17] Galkin N G, Vavanova S V, Maslov A M, *et al.* Solid phase growth and properties of Mg_2Si films on Si (111) [J]. *Thin Solid Films*, 2007, **515**(22): 8230 - 8236.
- [18] HUANG Liang, JING You-Liang, LIU Xi-Hui, *et al.* Far-infrared reflectance spectra and photoelectric characteristics of $In_0.01Sb_0.99$ thin films and the annealing effects [J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves* (黄亮, 景友亮, 刘希辉, 等. $In_0.01Sb_0.99$ 薄膜的红外反射光谱及探测特性和退火的影响. 红外与毫米波学报), 2015, **34**(4): 437 - 441.
- [19] DUAN Li-Hua, ZHANG Shu-Fang, ZHOU Yong. *et al.* Preparation and photoelectric characteristics of high speed superluminescent diode emitting at 1053 nm[J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves* (段利华, 张淑芳, 周勇, 等. 1053 nm 高速超辐射发光二极管的研制及其光电特性. 红外与毫米波学报), 2015, **34**(2): 218 - 223.
- [20] XIAO Qing-Quan, XIE Quan, SHEN Xiang-Qian. Preparation of single phase semiconducting Mg_2Si film on si substrate by low vacuum heat treatment[J]. *Journal of Functional Materials* (肖清泉, 谢泉, 沈向前, 等. Si 衬底上低真空热处理制备单一相 Mg_2Si 半导体薄膜. 功能材料), 2013, **44**(4): 585 - 589.
- [21] YU Hong, XIE Quan, XIAO Qing-Quan. Thermal evaporation method of semiconducting Mg_2Si films[J]. *Journal of Functional Materials* (余宏, 谢泉, 肖清泉, 等. Mg_2Si 半导体薄膜的热蒸发制备. 功能材料), 2013, **44**(8): 1204 - 1207.
- [22] TANG Hua-Jie, ZHANG Jin-Min, JING Hao, *et al.* Influence of sputtering pressures on the optical properties of manganese film based on spectroscopic ellipsometry[J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves* (唐华杰, 张晋敏, 金浩, 等. 椭圆偏振研究溅射气压对锰膜光学性质的影响. 红外与毫米波学报). 2015, **34**(3): 347 - 351.
- [23] Xiao Q, Xie Q, Shen X, *et al.* Effects of magnesium film thickness and annealing temperature on formation of Mg_2Si films on silicon (111) substrate deposited by magnetron sputtering[J]. *Applied Surface Science*, 2011, **257**(17): 7800 - 7804.
- [24] Ohring M. The materials science of thin films: deposition and structure [M]. Salt Lake City: Academic Press, 2002: 704.
- [25] Chu W, Lau S, Mayer J, *et al.* Implanted Noble-Gas Atoms as Diffusion Markers in Silicide Formation[J]. *Thin Solid Films*, 1975, **25**(2): 395 - 402.
- [26] An K, Park R, Kim J, *et al.* Initial interface formation study of the Mg/Si (111) system[J]. *Journal of Applied Physics*, 1995, **78**(2): 1151 - 1155.
- [27] Thornton J A, Tabock J, Hoffman D. Internal stresses in metallic films deposited by cylindrical magnetron sputtering [J]. *Thin Solid Films*, 1979, **64**(1): 111 - 119.
- [28] Serikawa T, Henmi M, Kondoh K. Microstructure and Mg concentration of Mg-Si thin film deposited by ion beam sputtering on glass substrate[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2004, **22**(5): 1971 - 1974.
- [29] Pal U, Samanta D, Ghorai S, *et al.* Optical constants of vacuum-evaporated polycrystalline cadmium selenide thin films[J]. *Journal of Applied Physics*, 1993, **74**(10): 6368 - 6374.
- [30] DENG Jin-Xiang, WANG Xu-Yang, YAO Qian, *et al.* Optical band gap of cubic boron nitride thin films deposited by sputtering[J]. *Acta Physica Sinica* (邓金祥, 汪旭洋, 姚倩, 等. 立方氮化硼薄膜的光学带隙. 物理学报), 2008, **57**(10): 6331 - 6335.
- [31] CHEN Qian. Study on the electronic structure and properties of the advanced ecological friendly semiconducting material Mg_2Si [D]. Guizhou University (陈茜. 新型环境友好半导体材料 Mg_2Si 的电子结构及其性质研究, 贵州大学博士论文), 2010.