

DOI: 10.3969/j.issn.1007-5461.2023.04.008

退火温度对蓝宝石衬底上 Mg₂Si 薄膜质量和光学性质的影响

廖杨芳¹, 谢泉^{2*}

(1 贵州师范大学物理与电子科学学院, 贵州 贵阳 550001;

2 贵州大学大数据与信息工程学院, 贵州 贵阳 550025)

摘要: 采用磁控溅射法在蓝宝石衬底上制备了结晶良好的 Mg₂Si 多晶薄膜, 研究了退火温度 (375~475 °C) 对薄膜晶体结构、表面形貌、拉曼光谱和光学性质的影响。X 射线衍射 (XRD) 结果表明, 当退火温度为 400 °C 时 Mg₂Si (220) 衍射峰强度最强, 样品结晶质量最好, 未见明显可观测的 MgO 相。扫描电镜 (SEM) 结果表明, 所有样品表面均呈现清晰可见的规则六边形, 且退火温度对形貌影响较小。拉曼光谱结果显示所有样品均呈现出 Mg₂Si 薄膜的特征峰 (256 cm⁻¹ 附近的 F_{2g} 振动模), 同时出现 345 cm⁻¹ 附近的 F_{1u} (LO) 声子模, 表明生成样品均为结晶良好的 Mg₂Si 薄膜。对薄膜光学性质的研究表明, 随着退火温度升高, 样品光学带隙先增大后减小。

关键词: 材料; 薄膜; Mg₂Si; 退火温度; 蓝宝石衬底; 光学带隙

中图分类号: TN304

文献标识码: A

文章编号: 1007-5461(2023)04-00492-08

Effect of annealing temperature on the quality and optical properties of Mg₂Si films on sapphire substrates

LIAO Yangfang¹, XIE Quan^{2*}

(1 School of Physics and Electronic Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China;

2 College of Big Data and Information Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: The Mg₂Si polycrystalline films are fabricated on sapphire substrates by magnetron sputtering and post annealing treatment, and then the effect of annealing temperature (375~475 °C) on the crystal structure, surface morphology, Raman spectra and optical properties of the film is investigated. The X-ray diffraction (XRD) results show that when annealing temperature is 400 °C, the (220) diffraction peak of Mg₂Si film is the strongest, the crystal quality is the best, and no obvious MgO phase can be observed. The scanning electron microscopy (SEM) results show that all samples are regular hexagonal, and the annealing temperature has little effect on the morphology. The Raman spectra results show that all samples exhibit the characteristic peaks of Mg₂Si films (with F_{2g} vibration mode at near 256 cm⁻¹, and F_{1u} (LO) phonon mode at near 345 cm⁻¹), indicating that all fabricated samples are Mg₂Si films with good

基金项目: 贵州省科技计划项目 (黔科合基础 [2019] 1225 号), 贵州师范大学资助博士科研项目 (GZNUD [2018] 15 号)

作者简介: 廖杨芳 (1977 -), 女, 湖南衡阳人, 博士, 副教授, 主要从事半导体材料与器件方面的研究。E-mail: 723530283@qq.com

导师简介: 谢泉 (1964 -), 湖南邵阳人, 教授, 博士生导师, 主要从事半导体材料与器件方面的研究。E-mail: qxie@gzu.edu.cn

收稿日期: 2021-07-23; 修改日期: 2021-08-19

*通信作者。

crystallization. The results of optical properties of the sample films show that, with the increase of annealing temperature, the optical band gap of the samples increases first and then decreases.

Key words: material; thin film; Mg₂Si; annealing temperature; sapphire substrate; optical band gap

0 引言

Mg₂Si性能优异,是最受欢迎的环境友好型半导体之一,被广泛应用于热电和电池材料等领域^[1-5],尤其是因为其具有高吸收系数,Mg₂Si在光电方面有巨大的应用潜能。Kato等^[6]报道当光子能量为2.5 eV时,Mg₂Si多晶薄膜的吸收系数是Si的40倍,且当光子能量大于2.75 eV时,Mg₂Si多晶薄膜的吸收系数大于10⁶ cm⁻¹,使得Mg₂Si成为优良的薄膜太阳能电池吸收层材料。Udono等^[7]报道Mg₂Si pn结具有良好的整流特性及较高的红外响应率。Yuan等^[8]报道Mg₂Si光敏电阻器在红外波段也具有良好的光谱响应,使Mg₂Si成为红外光学器件的优良候选材料。

对于Mg₂Si薄膜的制备,主要考虑两个方面影响,一是制备方法的选择,二是衬底材料的选择。目前主要采用的制备方法有:分子束外延法、磁控溅射法、热蒸发法和脉冲激光沉积法。这些方法制备的Mg₂Si薄膜主要以多晶形式存在。以Mahan等^[9]采用分子束外延法在Si衬底上成功制备了Mg₂Si多晶薄膜为开端,后来Xiao等^[10]、Hu等^[11]、Aizawa等^[12]分别采用不同方法在Si衬底上制备了结晶良好的Mg₂Si多晶薄膜。在这些制备方法中,磁控溅射法由于其设备操作简单且适合大面积镀膜而备受青睐。

由于不同衬底的晶格常数、热膨胀系数、光学性质和电学性质不同,因此在不同衬底上制备的Mg₂Si薄膜性能也存在差异。Mg₂Si制备工艺与Si兼容,因此到目前为止,Si衬底是制备Mg₂Si薄膜最常用衬底。虽然Si衬底在Mg₂Si基光电子器件中有巨大潜在应用,但Si衬底吸收可见光,导致即使非常薄的Mg₂Si薄膜在可见光波段也没有很好的透射率。为了获得Mg₂Si薄膜的光学性质,透明绝缘衬底成为制备Mg₂Si薄膜的另一选择,这些衬底材料包括:石英^[13]、SrTiO₃^[14]、MgO^[15]、CaF₂^[16]和蓝宝石^[16]等。热失配是挑选衬底材料的重要依据。石英、SrTiO₃、MgO、CaF₂的热膨胀系数分别为0.55×10⁻⁶、10.4×10⁻⁶、13.8×10⁻⁶、18.9×10⁻⁶/K,而Mg₂Si的热膨胀系数为7.5×10⁻⁶/K^[17],可见石英、SrTiO₃、MgO、CaF₂与Mg₂Si之间均存在较大的热失配。而蓝宝石和Mg₂Si之间的热失配非常小(蓝宝石热膨胀系数为7.3×10⁻⁶/K^[18]),因此蓝宝石将成为制备Mg₂Si基光电子器件的重要衬底候选材料。

Katagiri等^[18]采用磁控溅射法在蓝宝石衬底上成功制备了Mg₂Si薄膜并测得薄膜的热电性能,他们发现,当在Mg靶上加些小Si片,且当Si/(Mg+Si)的面积比为0.03时,可以获得化学计量比的Mg₂Si薄膜。该方法为研究者提供了一种制备Mg₂Si薄膜的良好思路,但Si/(Mg+Si)的面积比不易控制,造成制备薄膜的可重复性较低。且到目前为止,未见在蓝宝石衬底上制备Mg₂Si薄膜的光学性质研究。

本文采用易于控制的分层磁控溅射加后退火方法在蓝宝石衬底上制备Mg₂Si薄膜,研究退火温度对薄膜结构和光学性质的影响,为后续设计和制备Mg₂Si基光电子器件提供了参考。

1 实验

1.1 样品的制备

采用分层溅射法在蓝宝石衬底上制备Mg₂Si薄膜,制备过程如下:(1)清洗蓝宝石衬底。蓝宝石衬底分别

用丙酮、乙醇、去离子水超声清洗 20 min, 吹干后送入磁控溅射系统; (2) 溅射室背底气压为 2.0×10^{-5} Pa、溅射功率为 110 W。首先对 Si 靶预溅射, 去除 Si 靶表面的氧化物, 然后在蓝宝石衬底上直流溅射沉积 Si 膜, 溅射时间为 25 min, 沉积厚度约 190 nm; (3) 对 Mg 靶预溅射, 去除 Mg 靶表面氧化物, 然后在 Si 膜上射频溅射沉积 Mg 膜。溅射功率为 100W, 溅射时间为 20 min, 溅射沉积的 Mg 膜厚度约 1600 nm; (4) 将 Mg/Si 衬底样品放入高真空退火炉中退火, 退火炉背底气压为 4.0×10^{-4} Pa, 退火时将气压调至 10^{-2} Pa 进行低真空退火, 退火时间为 4 h, 退火温度分别为 375、400、425、450、475 °C。制备过程中控制退火温度极为重要。Kogut 等^[9]报道退火温度为 350 °C 时可以形成 Mg_2Si , 但强度非常微弱, 但当退火温度为 500 °C 时, Mg_2Si 几乎完全分解, XRD 谱中只出现 MgO 。因此, 本研究将退火温度范围设定在 375~475 °C 之间, 退火温度间隔设为 25 °C。由于 Mg 的饱和蒸汽压高且凝结系数低, 在退火过程中 Mg 容易蒸发, 因此为了获得化学计量比的 Mg_2Si , 必须溅射沉积一定多余的 Mg^[9]。

1.2 样品的测试

用 X 射线衍射仪 (PANalytical, Netherlands) 对薄膜晶体结构进行表征, 为减小衬底对薄膜的影响, 采用掠入射模式进行测试, 掠入射角度为 0.5°, 加速电压为 45 kV, 加速电流为 40 mA。用场发射扫描电子显微镜 (SU8010, Hitachi, Japan) 观察薄膜表面形貌, 测试电压为 5 kV。用拉曼光谱仪 (Horiba Jobin Yvon, France) 532 nm 激光束作激光源, 激光束功率为 10 mW。光谱仪采用标准硅在 520.7 cm^{-1} 处的拉曼位移进行校准。用装有积分球的紫外/可见/近红外分光光度计 (Lambda 950, Perkin Elmer, USA) 记录薄膜 800~2500 nm 范围内的透射光谱, 扫描速度为 5 nm/s。

2 结果与讨论

2.1 结晶质量

图 1 为在蓝宝石衬底上先沉积 Si 膜, 再沉积 Mg 膜, 并在不同温度下退火 (375~475 °C) 形成的 Mg_2Si 薄膜的 XRD 图。从图中可以观察到 Mg_2Si 的衍射峰, 即 Mg_2Si (111)、 Mg_2Si (200)、 Mg_2Si (220)、 Mg_2Si (311)、 Mg_2Si (400) 和 Mg_2Si (422) 等, 其中最强的衍射峰均为 Mg_2Si (220)。随着退火温度升高, Mg_2Si (220) 衍射峰的强度先增强, 当退火温度为 450 °C 时达到最强, 后开始减弱。虽然退火温度为 425 °C 或 450 °C 时, Mg_2Si (220) 衍射峰较强, 但此时样品中已出现明显的 MgO (200) 和 MgO (220) 衍射峰, 说明 400 °C 为最优的 Mg_2Si 退火温度。

当退火温度为 375~475 °C 时, 样品的 XRD 主峰 Mg_2Si (220) 对应的晶面间距分别为: 2.2427、2.2455、2.2453、2.2560、2.2322 nm, 由于 Mg_2Si 属于面心立方晶格, 其晶格常数 a 与 (220) 晶面间距 d 之间的关系为: $a = 2\sqrt{2}d$, 计算相应的晶格常数 a 依次为 6.343、6.351、6.351、6.381、6.314 nm。无应力 Mg_2Si 粉末 (ICDD Card #35-0773) 的晶格常数为 6.350 nm。说明退火温度为 400 °C 和 425 °C 的样品应力较小。

2.2 表面形貌

图 2 (a)~(e) 为在 375~475 °C、退火 4 h 的 Mg_2Si 薄膜的表面形貌。从图中可以看出, 样品表面均匀致密。样品表面分布规则的小六边形, 其边界清晰可见。随着退火温度升高, 样品颗粒大小略有增大, 但增大不明显, 说明蓝宝石衬底上 Mg_2Si 薄膜的热稳定性较好。该表面形貌与 Li 等^[7]制备的 Mg_2Si 颗粒 [图 2 (f) 红色虚

线框内] 表面形貌极为相似。根据 Bravais - Friedel 晶体生长定律^[17], 点阵密度越小的晶面, 生长速度越快, 在生长过程中逐渐退化、消失; 反之, 点阵密度越大的晶面生长速度越慢, 最终将保留下来。Mg₂Si 晶体属于面心立方反萤石结构, 点阵密度由小到大的主要晶面依次为{100}、{110}和{111}。因此, {100}晶面有最快的生长速率, 最终退化为角或边, 而{110}和{111}晶面的生长速率相对较慢, 最终形成表面为六边形的晶体。

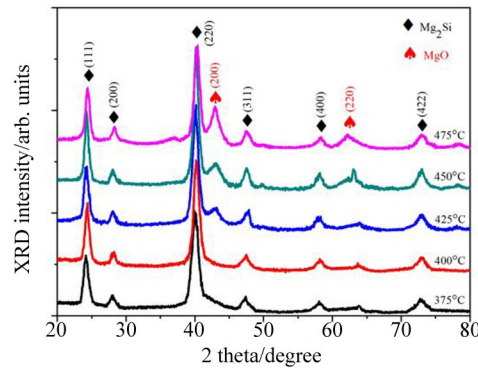


图 1 蓝宝石衬底上不同退火温度的 Mg₂Si 薄膜 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of Mg₂Si films on sapphire substrates annealed at different temperature

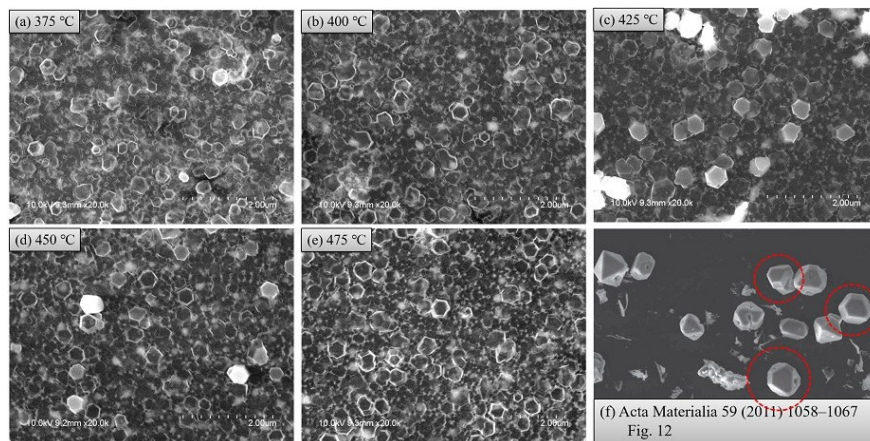


图 2 (a)~(e) 蓝宝石衬底上不同退火温度的 Mg₂Si 薄膜 SEM 图; (f) 参考文献 [17] 中 Mg₂Si 颗粒的 SEM 图

Fig. 2 (a)-(e) SEM images of Mg₂Si thin films on sapphire substrates annealed at different temperature;

(f) A SEM image of Mg₂Si particles in reference [17]

2.3 拉曼光谱分析

拉曼光谱作为一种快速、非破坏性的测试手段而被广泛使用。Mg₂Si 晶体属于 $Fm\bar{3}m(O_h^5)$ 空间群, 存在反演中心, 一个 Mg₂Si 原胞中含有 3 个原子, 因此其含有 6 支光学声子模。由于 Mg₂Si 晶体具有 O_h 对称性, x、y、z 三个坐标轴等价, 因此 Mg₂Si 是各向同性的, 导致振动模式三重简并。根据群论分析, 在布里渊区中心, 这 6 支光学声子的不可约表示为 3F_{2g}+3F_{1u}, 其中 F_{2g} 为拉曼活性模, 而 F_{1u} 为红外活性模^[20]。对于拉曼活性模 (F_{2g}), 在布里渊区中心的波函数为偶宇称, 要求本征矢必须在反演操作下对称, 因此 F_{2g} 模表示 Si 原子不参与振动, 而相邻的 Mg 原子向相反方向运动 [图 3(c)]。对于红外活性模 (F_{1u}), 在布里渊区中心的波函数为奇宇称, 本征矢在反演操作下不对称, 因此, F_{1u} 模表示 Mg 原子和 Si 原子相对运动。在 Mg₂Si 中, Mg 原子位于 Si 原子组成的四面体中心, 因此, Mg 原子与其最近邻的 Si 原子向相反方向运动 [图 3(d)]。在宏观电场作用下, F_{1u} 模将发生 LO-TO 劈裂, 其中 F_{1u}(LO) 声子在共振拉曼散射光谱中被激活^[21]。

图3(a)为在蓝宝石衬底上、不同退火温度下形成的 Mg_2Si 薄膜的拉曼光谱。可以看出,所有样品呈现出的最强散射峰均在 256 cm^{-1} 附近,该峰归因于 Mg_2Si 薄膜的 F_{2g} 振动模,与Zlateva等^[20]、Baleva等^[21]等观测的结果几乎一致。该峰的强弱及半高宽的大小可表示样品结晶质量好坏。图3(b)为不同退火温度下各样品的 256 cm^{-1} 附近散射峰(F_{2g} 峰)的强度及半高宽比较,经拟合后,退火温度为 375 、 400 、 425 、 450 、 $475\text{ }^\circ\text{C}$ 的样品,其 F_{2g} 拉曼峰的半高宽依次为 14.23 、 10.87 、 18.48 、 19.17 、 23.83 cm^{-1} 。从图中可以看出, $400\text{ }^\circ\text{C}$ 退火的 Mg_2Si 薄膜的 F_{2g} 峰最强,半高宽最窄,说明 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 退火的样品结晶质量最好;当退火温度高于 $400\text{ }^\circ\text{C}$,随着退火温度升高, F_{2g} 峰的强度减弱,半高宽变宽,当退火温度为 $475\text{ }^\circ\text{C}$ 时,样品的 F_{2g} 峰变得最弱,半高宽最宽。

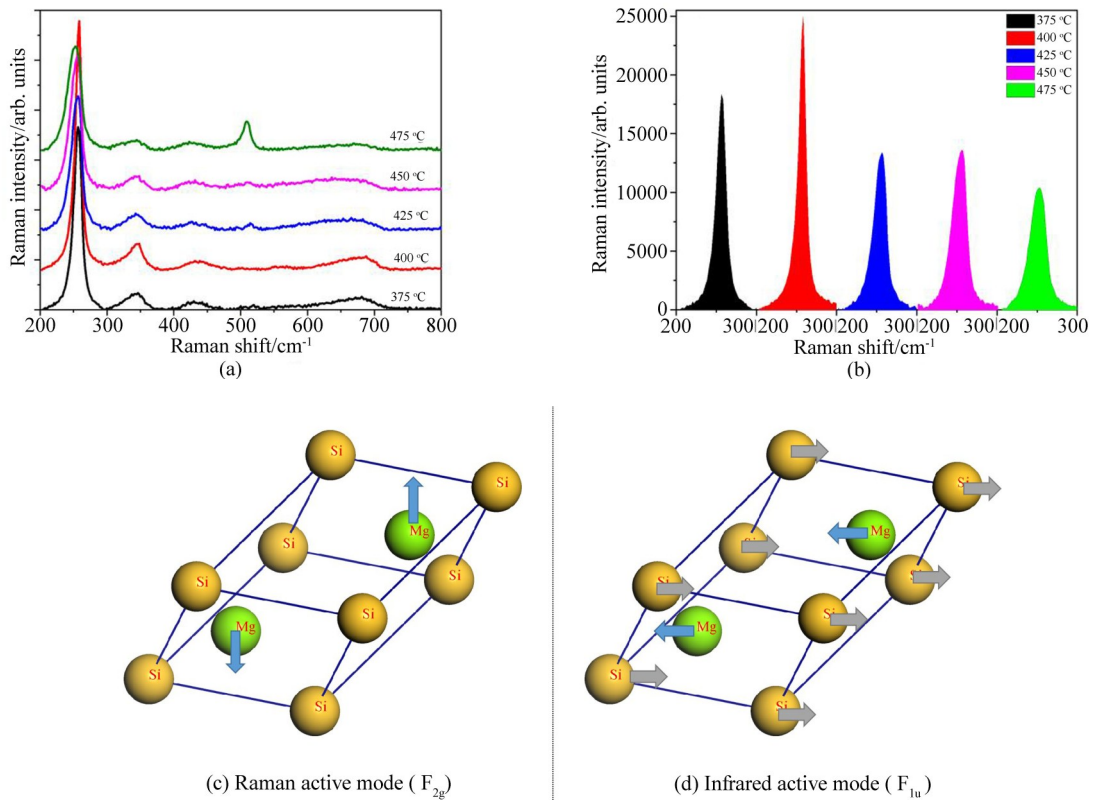


图3 (a) 蓝宝石衬底上不同退火温度的 Mg_2Si 薄膜拉曼光谱 ($200\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 范围); (b) 不同退火温度下各样品的 256 cm^{-1} 附近散射峰 (F_{2g} 峰)的强度比较 ($200\sim 300\text{ cm}^{-1}$ 范围); (c) Mg_2Si 的拉曼活性模(F_{2g})振动示意图; (d) Mg_2Si 的红外活性模(F_{1u})振动示意图

Fig. 3 (a) Raman spectra of Mg_2Si films on sapphire substrates annealed at different temperature (in the range of $200\sim 800\text{ cm}^{-1}$);

(b) Comparison of the intensity of the scattering peaks near 256 cm^{-1} of each sample at different annealing temperature (in the range of $200\sim 300\text{ cm}^{-1}$); (c) Raman active mode (F_{2g}) of Mg_2Si ; (d) Infrared active mode (F_{1u}) of Mg_2Si

样品中均出现 345 cm^{-1} 附近的散射峰,该峰归因于 F_{1u} (LO)声子模^[22]。 690 cm^{-1} 附近的声子色散峰归因于2LO声子^[22]。图中还出现了 430 cm^{-1} 附近的散射峰,该峰是由于样品有微弱的氧化(存在 MgO)导致的^[23]。但 $425\sim 475\text{ }^\circ\text{C}$ 退火的样品中 MgO 的含量并不像图1(XRD)所示的明显,这是由于 MgO 属于岩盐结构,一级拉曼是禁戒的,只有当晶体对称性降低(由于应力等原因造成晶体微弱变形)时,一级拉曼才会被激活,因此图3(a)中观察到的 MgO 一级拉曼峰非常微弱^[24]。另外, $475\text{ }^\circ\text{C}$ 下退火的样品中出现了明显的 508 cm^{-1} 附近的散射峰,该峰可能与 Mg_2Si 的 $2F_{2g}$ 声子有关^[25]。

2.4 光学性质

图4为蓝宝石衬底上不同退火温度下 Mg₂Si 薄膜的红外透射光谱, 其波长范围为 900~2500 nm。从图中可以看出, 退火温度为 450 °C 样品的透射率最高, 而退火温度为 475 °C 样品的透射率最低。结合图1可知, 当退火温度为 450 °C 时, 样品的结晶质量最好, 虽然样品中含有少量的 MgO, 但 MgO 不吸收该波段的光子, 因此其透射率高; 然而, 当退火温度为 475 °C 时, 样品的结晶质量较差, 且 MgO 含量较多, 晶界散射作用明显增强, 导致样品的透射率低。

样品透射率 T 与吸收系数 α 之间的关系为 $T = A \exp(-\alpha d)$, 其中 A 为常数, d 为样品厚度。另外, 样品吸收系数 α 和入射光子能量 $h\nu$ 之间的关系式可用 Tauc 公式表示为 $\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^n$, 其中 B 为常数, E_g 为材料的光学带隙, 指数 n 与跃迁类型有关, Mg₂Si 为间接带隙半导体, 取 $n = 2$ [25]。图5为蓝宝石衬底上不同退火温度下 Mg₂Si 薄膜的 $\sqrt{\alpha h\nu}$ 与入射光子能量 $h\nu$ 之间的函数关系图(Tauc 图), 这里假设每个样品的厚度均匀且相同。将图线的线性部分外推至与横轴的交点得到材料的光学带隙。从图中可以看出, 当退火温度从 375 °C 升高到 450 °C 时, Mg₂Si 薄膜的光学带隙从 0.625 eV 增加到 0.779 eV, 但当退火温度继续升高至 475 °C 时, 薄膜的光学带隙减小至 0.629 eV。

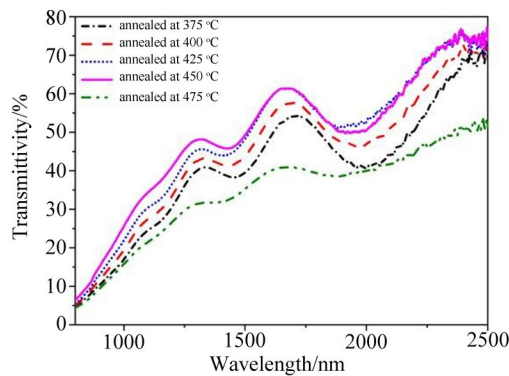


图4 蓝宝石衬底不同退火温度下 Mg₂Si 薄膜红外透射光谱

Fig. 4 Infrared transmittance spectra of Mg₂Si films on sapphire substrates annealed at different temperature

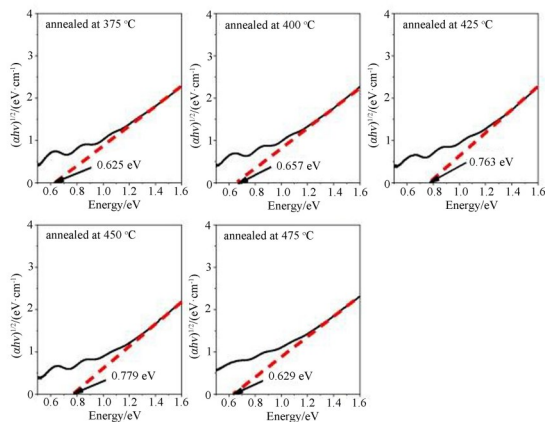


图5 蓝宝石衬底上不同退火温度下 Mg₂Si 薄膜 Tauc 图

Fig. 5 Tauc plots of Mg₂Si films on sapphire substrates annealed at different temperature

薄膜的光学带隙随退火温度变化明显, 主要与两个因素有关: 其一, 退火温度影响晶格常数。晶格常数不同造成晶格周期势不同, 晶格周期势影响电子能带结构, 从而影响材料的光学带隙^[26]。其二, 退火温度影响载流子浓度, 从而影响光学带隙。 Mg_2Si 晶体属于立方反萤石结构, 一个晶胞中含有 4 个 Si 原子和 8 个 Mg 原子, 这 8 个 Mg 原子中间有一个“空洞”, 由于 Mg 的迁移率高, “空洞”部分被 Mg 占据(填隙 Mg), 形成电离施主, 导致 Mg_2Si 呈现 n 型导电, 因此, 填隙 Mg 被认为是 Mg_2Si 呈 n 型导电的主要来源。当退火温度从 375 °C 升高到 450 °C 时, 由于形成更多的填隙 Mg, 导致晶格常数增大, 同时导带的载流子浓度增加, 导致价带的电子跃迁到导带的未占据态需要的能量更多。但当退火温度过高时 (475 °C), Mg 容易蒸发, 导致晶格常数变小, 同时使导带的载流子浓度减小; 另外, 退火温度为 475 °C 时, 样品氧化较严重, 进一步减小载流子浓度, 从而使带隙减小。

3 结 论

采用磁控溅射法加后退火方法在蓝宝石衬底上制备了结晶良好的 Mg_2Si 多晶薄膜, 研究了不同退火温度(375~475 °C) 对薄膜的晶体结构、表面形貌、拉曼光谱和光学性质的影响。XRD 结果表明, 当 Si 膜沉积时间为 25 min, Mg 膜沉积时间为 20 min, 退火温度为 400 °C 时样品结晶质量较好, 未见明显的 MgO 相。SEM 结果表明, 不同退火温度的样品表面均呈现清晰的规则六边形, 且形貌稳定。由拉曼光谱分析可知, 所有样品均呈现出 Mg_2Si 薄膜的特征峰(256 cm^{-1} 附近的 F_{2g} 振动模), 同时出现 345 cm^{-1} 附近的 F_{1u} (LO) 声子模, 表明生成的样品均为结晶良好的 Mg_2Si 薄膜。随着退火温度升高, 样品的光学带隙先增加后减小。本研究为 Mg_2Si 基光电子器件的设计和实现提供了一定的参考。

参考文献:

- [1] Wang S L, Liao Y F, Fang D, *et al.* Preparation and optical band gap of Al-doped Mg_2Si thin films [J]. *Chinese Journal of Quantum Electronics*, 2017, 34(5): 635-640.
王善兰, 廖杨芳, 房迪, 等. Al 掺杂半导体 Mg_2Si 薄膜的制备及光学带隙研究 [J]. 量子电子学报, 2017, 34(5): 635-640.
- [2] Souda D, Shimizu K, Ohishi Y, *et al.* High thermoelectric power factor of Si- Mg_2Si nanocomposite ribbons synthesized by melt spinning [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(2): 1962-1968.
- [3] Imai Y, Hirayama N, Yamamoto A, *et al.* Changes of the band structure of Mg_2Si induced by interstitial doping with nonmetallic elements [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2020, 59: SFFC04.
- [4] Li Y J, Yang K, Zhou T Y, *et al.* First-principles study on electronic structure and optical properties of Nd-doped Mg_2Si [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2021, 50(5): 825-830.
李阳军, 杨昆, 周庭艳, 等. Nd 掺杂 Mg_2Si 电子结构和光学性质的第一性原理研究 [J]. 人工晶体学报, 2021, 50(5): 825-830.
- [5] He A N, Xiao Q Q, Qin M Z, *et al.* First-principles calculation on electronic structure and optical properties of Mg_2Si doped with Na and Lu [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2019, 48(12): 2194-2200.
何安娜, 肖清泉, 秦铭哲, 等. Na、Lu 掺杂 Mg_2Si 的电子结构及光学性质的第一性原理计算 [J]. 人工晶体学报, 2019, 48(12): 2194-2200.
- [6] 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.

- [7] Udono H, Yamanaka Y, Uchikoshi M, *et al.* Infrared photoresponse from pn-junction Mg₂Si diodes fabricated by thermal diffusion [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2013, 74(2): 311-314.
- [8] Yuan Z B, Xiao Q Q, Liao Y F, *et al.* Study on photosensitive resistance characteristics of Mg₂Si thin films [J]. *Low Temperature Physical Letters*, 2017, 39(5): 33-38.
袁正兵, 肖清泉, 廖杨芳, 等. Mg₂Si薄膜的光敏电阻特性研究 [J]. *低温物理学报*, 2017, 39(5): 33-38.
- [9] Mahan J E, Vantomme A, Langouche G, *et al.* Semiconducting Mg₂Si thin films prepared by molecular-beam epitaxy [J]. *Physical Review B*, 1996, 54(23): 16965-16971.
- [10] Xiao Q Q, Xie Q, Shen X Q, *et al.* Effects of magnesium film thickness and annealing temperature on formation of Mg₂Si films on silicon (111) substrate deposited by magnetron sputtering [J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(17): 7800-7804.
- [11] Hu X K, Mayson D, Barnett M R. Synthesis of Mg₂Si for thermoelectric applications using magnesium alloy and spark plasma sintering [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 589: 485-490.
- [12] Aizawa T, Song R B. Mechanically induced reaction for solid-state synthesis of Mg₂Si and Mg₂Sn [J]. *Intermetallics*, 2006, 14(4): 382-391.
- [13] Liao Y F, Xie Q, Xiao Q Q, *et al.* Photoluminescence of Mg₂Si films fabricated by magnetron sputtering [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 403: 302-307.
- [14] Akiyama K, Katagiri A, Ogawa S, *et al.* Epitaxial growth of Mg₂Si films on strontium titanate single crystals [J]. *Physica Status Solidi (c)*, 2013, 10(12): 1688-1691.
- [15] Katagiri A, Ogawa S, Oikawa T, *et al.* Structural characterization of epitaxial Mg₂Si films grown on MgO and MgO-buffered Al₂O₃ substrates [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2015, 54(7): 07JC01.
- [16] Kurokawa M, Uehara M, Ichinose D, *et al.* Preparation of preferentially (111)-oriented Mg₂Si thin films on (001)Al₂O₃ and (100)CaF₂ substrates and their thermoelectric properties [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2017, 56: 05DC02.
- [17] Li C, Wu Y Y, Li H, *et al.* Morphological evolution and growth mechanism of primary Mg₂Si phase in Al-Mg₂Si alloys [J]. *Acta Materialia*, 2011, 59(3): 1058-1067.
- [18] Katagiri A, Ogawa S, Uehara M, *et al.* Growth of (111)-oriented epitaxial magnesium silicide (Mg₂Si) films on (001) Al₂O₃ substrates by RF magnetron sputtering and their properties [J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(7): 5151-5158.
- [19] Kogut I, Record M C. Growth of magnesium silicide thin films on Si(100), Si(111) and SOI substrates during rapid thermal processing [J]. *Intermetallics*, 2013, 32: 184-193.
- [20] Zlateva G, Atanassov A, Baleva M, *et al.* Raman scattering characterization of ion-beam synthesized Mg₂Si, 2 [J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2006, 3(2): 224-228.
- [21] Baleva M, Zlateva G, Atanassov A, *et al.* Resonant Raman scattering in ion-beam-synthesized Mg₂Si in a silicon matrix [J]. *Physical Review B*, 2005, 72(11): 115330.
- [22] Liao Y F, Fan M H, Xie Q, *et al.* Defect-induced room-temperature visible light luminescence in Mg₂Si:Al films [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 458: 360-368.
- [23] Ishikawa K, Fujima N, Komura H. First-order Raman scattering in MgO microcrystals [J]. *Journal of Applied Physics*, 1985, 57(3): 973-975.
- [24] Chen L, Xu C, Zhang X F, *et al.* Raman and infrared-active modes in MgO nanotubes [J]. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 2009, 41(5): 852-855.
- [25] Manson N B, Von Der Ohe W, Chodos S L. Second-order Raman spectrum of MgO [J]. *Physical Review B*, 1971, 3(6): 1968-1972.
- [26] Daniel G P, Justinvector V B, Nair P B, *et al.* Effect of annealing temperature on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by RF magnetron sputtering [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2010, 405(7): 1782-1786.