

NiO 薄膜的脉冲激光沉积及其结构和光学特性研究

李 琳, 董 燕, 余 亮, 文亚南, 梁 齐

(合肥工业大学 电子科学与应用物理学院, 安徽 合肥 230009)

摘要: 利用脉冲激光沉积法在 ITO 玻璃衬底上制备了 NiO 薄膜, 利用 XRD、AFM 对样品的晶体结构和表面形貌进行了表征, 并对其透射光谱进行了测试, 研究了衬底温度及脉冲激光能量对所制 NiO 薄膜的结构、形貌和光学特性的影响。结果表明: 在脉冲激光能量为 180 mJ、衬底温度为 600~700 条件下所制备的样品为沿 (111) 晶面择优取向生长的多晶 NiO 薄膜, 薄膜结晶质量良好, 表面颗粒排列均匀, 可见光透射率较高, 禁带宽度为 3.40~3.47 eV。

关键词: NiO; 多晶薄膜; 宽禁带半导体; 脉冲激光沉积; 透射率; 择优取向

doi: 10.3969/j.issn.1001-2028.2013.08.006

中图分类号: TN304.2; O484

文献标识码: A

文章编号: 1001-2028 (2013) 08-0022-04

Pulsed laser deposition of NiO thin films and study of their structure and optical properties

LI Lin, DONG Yan, YU Liang, WEN Yanan, LIANG Qi

(School of Electronic Science and Applied Physics, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: NiO thin films were prepared on ITO glass substrates by pulsed laser deposition. The crystal structures and surface morphologies of the prepared samples were characterized by XRD and AFM. The optical transmission spectra of the deposited films were measured. The influences of the substrate temperature and pulsed laser energy on the structure, morphology and optical properties of the prepared NiO films were investigated. The results show that the NiO thin films grown at substrate temperature from 600 to 700 with 180 mJ of pulsed laser energy are polycrystalline and preferentially oriented along the (111) plane, with good crystallinity, uniform surface crystallites, high visible light transmissivity, and energy gaps of 3.40–3.47 eV.

Key words: NiO; polycrystalline thin film; wide bandgap semiconductor; pulsed laser deposition; transmissivity; preferential orientation

NiO 是 p 型宽禁带半导体材料, 为立方氯化钠结构, 其化学稳定性很高, 并具有一些独特而优良的特性, 在电致变色薄膜、气敏传感器、光催化、锂离子电池电极、阻变开关、阻变存储器、透明导电薄膜及紫外探测等方面都有着良好的应用前景^[1-7]。近年来, NiO 薄膜的研究受到较大关注, 高质量、性能优良的 NiO 薄膜的制备已成为具有重要意义的基础课题。NiO 薄膜的制备方法主要有磁控溅射法^[6-7]、热蒸发法^[8]、脉冲激光沉积法^[9-11]、溶胶-凝胶法^[12]和喷雾热解法^[13]等, 而制备方法以及制备条件对于 NiO 薄膜的相关性质如结晶状况、化学配比、表面形貌、

电学、光学及磁学性质等都有影响。

脉冲激光沉积法(Pulsed Laser Deposition, PLD) 具有沉积速率高、生长参数独立可调、可精确控制化学计量比和可外延沉积薄膜等优点。利用 PLD 法在 ITO 玻璃(玻璃基片上镀有透明导电 $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$ 薄膜)衬底上生长高质量 NiO 薄膜, 对于基于宽禁带 p 型半导体材料的薄膜器件的研究与应用有着重要意义, 但相关文献报道较少, 且已有实验结果的沉积薄膜结晶质量也不高。笔者利用 PLD 法在 ITO 玻璃衬底上制备 NiO 薄膜, 通过改变沉积参数如脉冲激光能量及衬底温度制备 NiO 薄膜, 对所制备薄

收稿日期: 2013-05-07 通讯作者: 梁齐

基金项目: 安徽省自然科学基金资助项目 (No. 11040606M63)

作者简介: 梁齐 (1958 -), 男, 安徽凤台人, 副教授, 主要从事半导体薄膜材料与器件研究, E-mail: liangqi@126.com ;

李琳 (1988 -), 女, 山东青岛人, 研究生, 研究方向为微纳功能材料与器件, E-mail: jiaozhoulin@163.com。

膜的晶体结构、表面形貌和光学特性等进行测试、分析,以确定高质量 NiO 薄膜的生长条件。

1 实验

高纯 NiO 陶瓷靶材是使用纯度为 99.99% 的 NiO 粉未经压制成型及 1300 °C 高温烧结而制成的。镀膜前,分别使用丙酮和无水乙醇对衬底基片进行 10 min 的超声清洗。待基片清洗完毕,烘干后将其装入基片托并放入沉积室。

实验所使用的脉冲激光沉积设备为 PLD-450 脉冲激光沉积系统和 COMPexPro102 KrF 准分子激光器,衬底为 ITO 玻璃。首先使用机械泵和分子泵抽真空至 5×10^{-4} Pa,然后充入高纯氧气;使激光经过透镜聚焦于靶材表面,烧蚀 NiO 靶材并形成等离子体羽辉进而在衬底上生长 NiO 薄膜。薄膜沉积时,靶材和基片均匀转动,靶材表面的烧蚀面积约为 $0.1 \text{ cm} \times 0.2 \text{ cm}$ 。实验所用沉积参数:靶基距为 5 cm,单脉冲激光能量分别为 150 mJ 和 180 mJ,衬底温度为 500~700 °C,激光重复频率为 5 Hz,氧分压为 30 Pa,沉积时间为 60 min。

使用 D/MAX2500VL/PC 型 X 射线衍射仪 (CuK α 靶, $\lambda=0.15406 \text{ nm}$) 对所制备的 NiO 靶材和 NiO 薄膜进行 XRD 测试,使用 CSPM 4000 型原子力显微镜对 NiO 薄膜表面形貌进行表征,使用 LRS-3 型荧光光谱仪对透射光谱进行测量,使用 ELLIP-A 型椭圆偏仪对薄膜厚度进行测定。

2 结果与分析

2.1 NiO 薄膜的 XRD 分析

图 1 为脉冲激光能量为 150 mJ、不同衬底温度下生长的 NiO 薄膜样品的 XRD 谱。由图可见,当衬底温度为 500 °C 和 600 °C 时,其 XRD 谱中仅出现强度非常小的与 NiO (111) 晶面对应的衍射峰及微弱的 (200) 峰和 (220) 峰,说明此条件下所制备的

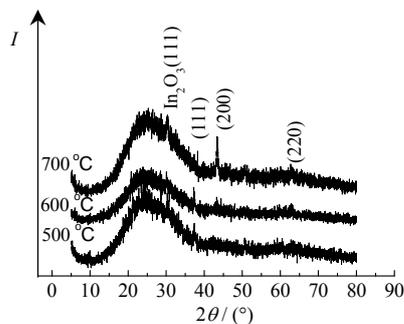


图 1 脉冲激光能量为 150 mJ、不同衬底温度下生长的 NiO 薄膜样品的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of NiO thin film samples grown at different substrate temperatures with 150 mJ of pulsed laser energy

NiO 薄膜的结晶程度很差,以非晶结构为主;当衬底温度为 700 °C 时,所制样品的 XRD 谱中 (200) 峰较强,而 (111) 峰和 (220) 峰较弱,可见该温度下所制薄膜的结晶程度有所提高。此外所有样品的 XRD 谱中还均出现对应 ITO 中 In_2O_3 (111) 晶面的衍射峰。

图 2 为脉冲激光能量为 180 mJ、不同衬底温度下生长的 NiO 薄膜样品的 XRD 谱。由图可见,所有样品的 XRD 谱均在 $2\theta=37.3^\circ$ 附近出现了 NiO (111) 晶面的衍射峰,在 43.3° 附近出现了 NiO (200) 晶面的衍射峰,在 62.9° 附近出现了 NiO (220) 晶面的衍射峰,其中 (111) 衍射峰强度明显比其他峰强得多,由此可见该条件下所制薄膜是沿 (111) 晶面择优生长的。其各衍射峰位与 NiO 标准卡 (PDF No. 04-0835) 的相应峰位均能很好地吻合,表明制备的薄膜为多晶 NiO 薄膜。当衬底温度为 500 °C 和 550 °C 时, NiO (111) 晶面的衍射峰强度较小,说明薄膜的结晶程度不高;当衬底温度为 600~700 °C 时 (111) 衍射峰强度增强,薄膜的结晶程度较高。衍射峰强度和结晶程度随衬底温度升高而提高,可以归因于氧化动力学过程的增强^[14]。

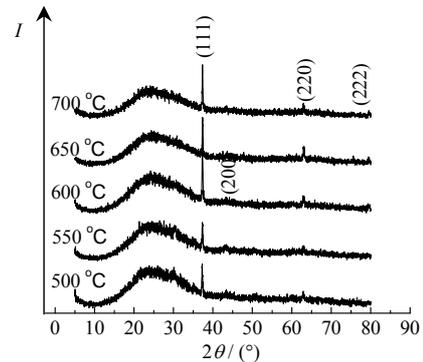


图 2 脉冲激光能量为 180 mJ、不同衬底温度下生长的 NiO 薄膜样品的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of NiO thin film samples grown at different substrate temperatures with 180 mJ of pulsed laser energy

图 3 所示为脉冲激光能量为 180 mJ、不同衬底温度下生长的 NiO 薄膜样品 (111) 衍射峰的半高宽 (FWHM) 值与晶粒尺寸,薄膜晶粒尺寸是根据 Scherrer 公式计算得到的。Scherrer 公式为^[9]:

$$D = k\lambda / (\beta \cos\theta) \quad (1)$$

式中: D 为晶粒度; k 为 Scherrer 常数,其值为 0.9; λ 为 X 射线波长 (0.1504 nm); β 为衍射峰的半高宽 (弧度); θ 为衍射角。

由图可见,衬底温度为 500~600 °C 时所制样品的 (111) 晶面衍射峰半高宽 (FWHM) 值接近,晶粒尺寸相近,随着衬底温度继续升高半高宽下降明显,晶粒尺寸增加,至 700 °C 时,所制薄膜的 (111) 衍射峰半高宽达到最小值,为 0.19° ,晶粒尺寸最大,

为 43.7 nm。

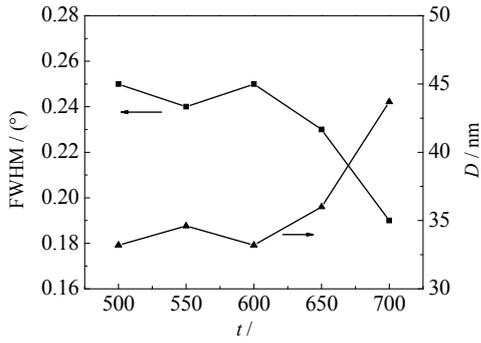


图3 脉冲激光能量为 180 mJ、不同衬底温度下生长的 NiO 样品的 XRD(111)衍射峰 FWHM 值和晶粒尺寸

Fig.3 FWHM of XRD(111) diffraction peak and grain sizes of NiO samples grown at different substrate temperatures with 180 mJ of pulsed laser energy

同时可以利用布拉格公式和立方晶格面间距公式计算 NiO 薄膜的晶格常数^[15]，布拉格公式为：

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (2)$$

立方晶格面间距公式为：

$$d_{hkl} = a / \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (3)$$

式中： λ 为 X 射线的波长； θ 为衍射角； hkl 为晶面指数； d_{hkl} 为 (hkl) 晶面族的面间距； a 为晶格常数。图 4 是根据脉冲激光能量为 180 mJ 时生长的 NiO 薄膜样品 (111) 晶面衍射峰的数据计算得到的晶格常数。由图可见，当衬底温度由 500 升高至 650，晶格常数由 0.4175 nm 下降至最小值 0.4132 nm；衬底温度继续升高至 700 时，晶格常数变大至 0.4166 nm。NiO 薄膜的面间距和晶格常数的变化反映了薄膜中的应力变化状况^[16]，所制备 NiO 薄膜中存在一定的张应力。衬底温度为 500 时所生长薄膜的晶格常数与标准样品的晶格常数很接近，应力很小；随着衬底温度升高，薄膜的晶格常数变小，应力变大，当 650 时，应力达到最大值，700 时应力又有所减小。

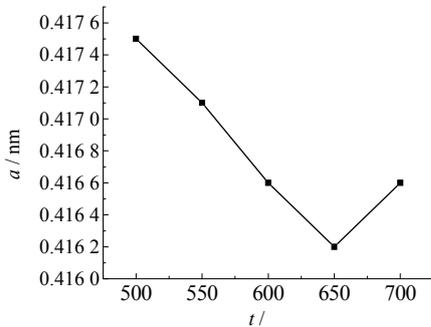


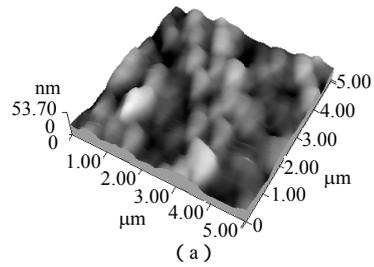
图4 脉冲激光能量为 180 mJ 时生长的 NiO 薄膜的晶格常数随衬底温度的变化

Fig.4 Variation of lattice parameter with substrate temperature of NiO films grown with 180 mJ of pulsed laser energy

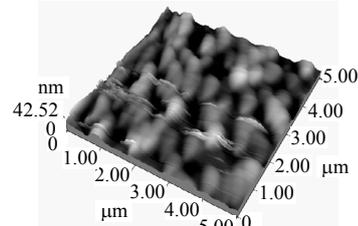
另外，利用冷热探针法测试 NiO 薄膜的导电类型，结果表明所制备 NiO 薄膜均为 p 型。

2.2 NiO 薄膜的 AFM 分析

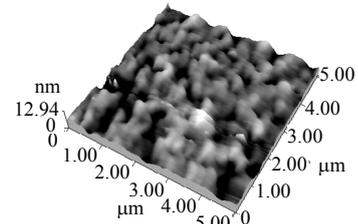
图 5 为脉冲激光能量为 180 mJ、不同衬底温度下生长的 NiO 薄膜表面形貌的 AFM 照片，衬底温度为 500, 550, 600, 650 和 700 时所制的样品表面平均粗糙度 (R_a) 分别为 4.6, 4.5, 1.2, 1.0 和 1.3 nm，平均颗粒直径分别为 530, 410, 320, 295 和 306 nm。由图可见，衬底温度 500 和 550 时所制的样品表面颗粒尺寸大，颗粒排列不均匀，粗糙度较大；衬底温度为 600, 650 和 700 的样品颗粒尺寸略小，颗粒排列较为均匀，粗糙度比较小。



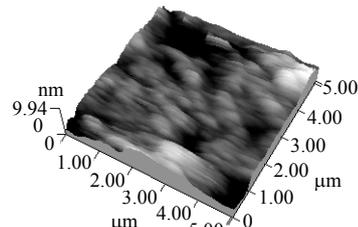
(a)



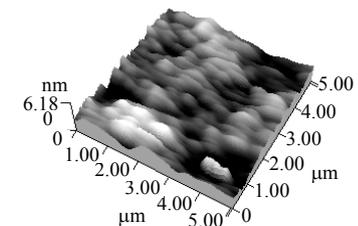
(b)



(c)



(d)



(e)

(a) $t_s=500$; (b) $t_s=550$; (c) $t_s=600$; (d) $t_s=650$; (e) $t_s=700$

图5 脉冲激光能量为 180 mJ、不同衬底温度 t_s 下生长的 NiO 薄膜表面形貌的 AFM 照片 (扫描范围为 5 $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$)

Fig.5 AFM images of surface morphologies of NiO thin films grown at different substrate temperatures with 180 mJ of pulsed laser energy (scan range: 5 $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$)

2.3 NiO 薄膜的光学特性

图 6 为脉冲激光能量为 180 mJ、不同衬底温度下制备的 NiO 薄膜的透射光谱。由图可见，在可见光区域，样品的透射率均较高，其中，衬底温度为 650 时所制备样品的透射率最高，平均超过 80%，衬底温度为 600 时所制备样品透射率比较均匀且超过 70%。所有样品透射率在 350 nm 附近急剧下降，这对应于带边吸收。

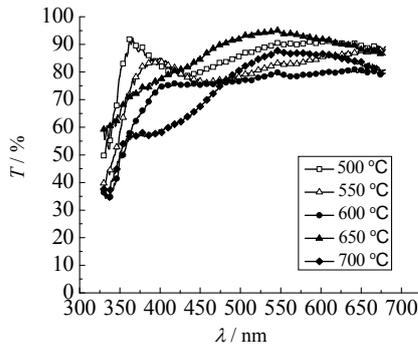


图 6 脉冲激光能量为 180 mJ、不同衬底温度下生长的 NiO 薄膜的透射光谱

Fig.6 Optical transmission spectra of NiO thin films grown at different substrate temperatures with 180 mJ of pulsed laser energy

利用公式(4)对薄膜样品的吸收系数 α 进行计算^[7]：

$$\alpha = \ln(1/T)/d \quad (4)$$

式中： d 为薄膜厚度； T 为薄膜透射率。

在衬底温度为 500~700 的条件下所制备的 NiO 薄膜的厚度分别为 390.1, 372.4, 358.0, 346.7 和 325.5 nm。图 7 为脉冲激光能量为 180 mJ 不同衬底温度 (500~700) 下所制备 NiO 薄膜的 $(ahv)^2 \sim hv$ 关系曲线，利用图中曲线线性部分外推所确定衬底温度为 500~700 的条件下所制备的 NiO 薄膜材料直接跃迁禁带宽度^[7]分别为：3.56, 3.57, 3.47, 3.47 和 3.40 eV，该结果与文献报道的 NiO 薄膜禁带宽度 (3.15~4.10 eV)^[6,13,14-16] 相符合。

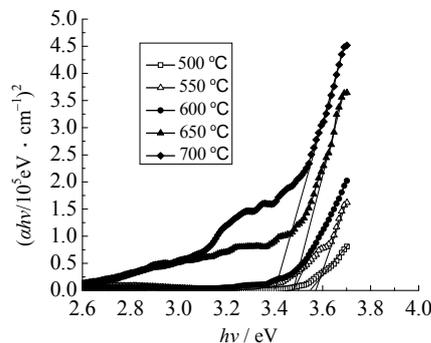


图 7 脉冲激光能量为 180 mJ 时不同衬底温度生长的 NiO 薄膜的 $(ahv)^2 \sim hv$ 关系曲线

Fig.7 $(ahv)^2 \sim hv$ curves of NiO thin films grown at different substrate temperatures with 180 mJ of pulsed laser energy

3 结论

利用脉冲激光沉积法在 ITO 玻璃衬底上制备 NiO 薄膜，通过 XRD、AFM 和透射光谱测试分析了衬底温度 (500~700) 及脉冲激光能量对 NiO 薄膜结晶状况、表面形貌和光学特性的影响。在脉冲激光能量为 180 mJ、衬底温度为 600~700 的条件下可制备表面颗粒排列较均匀、结晶质量良好且沿 (111) 晶面择优取向生长的 NiO 多晶薄膜，样品的可见光透射率较高，禁带宽度为 3.40~3.47 eV，可以作为高质量的宽禁带 p 型材料在薄膜器件上获得重要应用。

参考文献：

- [1] YOU Y H, SO B S, HWANG J H, et al. Impedance spectroscopy characterization of resistance switching NiO thin films prepared through atomic layer deposition [J]. Appl Phys Lett, 2006, 89(22): 222105.
- [2] SEO S, LEE M J, SEO D H, et al. Conductivity switching characteristics and reset current in NiO films [J]. Appl Phys Lett, 2005, 86(9): 093509.
- [3] PARK G S, LI X S, KIM D C, et al. Observation of electric-field induced Ni filament channels in polycrystalline NiO_x film [J]. Appl Phys Lett, 2007, 91(22): 222103.
- [4] KIM D C, LEE M J, AHN S E, et al. Improvement of resistive memory switching in NiO using IrO₂ [J]. Appl Phys Lett, 2006, 88(23): 232106.
- [5] KIM S I, LEE J H, CHANG Y W, et al. Reversible resistive switching behaviors in NiO nanowires [J]. Appl Phys Lett, 2008, 93(3): 033503.
- [6] PENG T C, XIAO X H, HAND X Y, et al. Characterization of DC reactive magnetron sputtered NiO films using spectroscopic ellipsometry [J]. Appl Surf Sci, 2011, 257(13): 5908-5912.
- [7] AI L, FANG G J, YUAN L Y, et al. Influence of substrate temperature on electrical and optical properties of p-type semitransparent conductive nickel oxide thin films deposited by radio frequency sputtering [J]. Appl Surf Sci, 2008, 254(8): 2401-2405.
- [8] CHOI J M, IM S. Ultraviolet enhanced Si-photodetector using p-NiO films [J]. Appl Surf Sci, 2005, 244(1/2/3/4): 435-438.
- [9] FASAKI I, KOUTOULAKI A, KOMPITSAS M, et al. Structural, electrical and mechanical properties of NiO thin films grown by pulsed laser deposition [J]. Appl Surf Sci, 2010, 257(2): 429-433.
- [10] KAKEHI Y, NAKAO S, SATOH K, et al. Room-temperature epitaxial growth of NiO (111) thin films by pulsed laser deposition [J]. J Crystal Growth, 2002, 237/238/239(1): 591-595.
- [11] 贝力, 朱俊, 赵丹, 等. 脉冲激光沉积制备 NiO(111)外延薄膜及其结构研究 [J]. 电子元件与材料, 2009, 28(7): 36-38.
- [12] LEE Y M, LAI C H. Preparation and characterization of solid n-TiO₂/p-NiO heterojunction electrodes for all-solid-state dye-sensitized solar cells [J]. Solid-State Electron, 2009, 53(10): 1116-1125.
- [13] PUSPHARAJAH P, RADHAKRISHNA S, AROF A K. Transparent conducting lithium-doped nickel oxide thin films by spray pyrolysis technique [J]. J Mater Sci, 1997, 32 (11): 3001-3006.
- [14] SASI B, GOPCHANDRAN K G. Preparation and characterization of nanostructured NiO thin films by reactive-pulsed laser ablation technique [J]. Solar Energy Ater Solar Cells, 2007, 91(15/16): 1505-1509.
- [15] KUO T Y, CHEN S C, PENG W C, et al. Influences of process parameters on texture and microstructure of NiO films [J]. Thin Solid Films, 2011, 519(15): 4940-4943.
- [16] VERMA V, KATTIYAR M. Effect of the deposition parameters on the structural and magnetic properties of pulsed laser ablated NiO thin film [J]. Thin Solid Films, 2013, 527: 369-376.
- [17] SATO H, MINAMI T, TAKATA S, et al. Transparent conducting p-type NiO thin films prepared by magnetron sputtering [J]. Thin Solid Films, 1993, 236(1/2): 27-31.

(编辑：邓学敏)