

# PLD 法制备 NiO 薄膜及结构和形貌的研究\*

汪礼柱, 梁金, 何晓雄, 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(PLD)在 Si 衬底上制备 NiO 薄膜, 利用 X 射线衍射(XRD)和原子力显微镜(AFM)对所制备薄膜的晶体结构和表面形貌进行表征分析, 研究衬底温度和脉冲激光能量对 NiO 薄膜结构和形貌的影响, 得到生长质量较高、择优取向的多晶 NiO 薄膜的一种最佳制备条件。制备了 p-NiO/n-Si 异质结器件, I-V 特性测试表明, 器件具有良好的整流特性。

**关键词**: NiO 薄膜; 脉冲激光沉积(PLD); 结构; 形貌

中图分类号: TN304.2; O484

文献标识码: A

文章编号: 1002-0322(2013)02-0022-05

## Growth of NiO thin films by PLD and their structure and morphology

WANG Li-zhu, LIANG Jin, HE Xiao-xiong, LIANG Qi

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

**Abstract**: NiO thin films were prepared on Si substrates by pulsed laser deposition (PLD). The crystalline structure and surface morphology of the films were characterized by XRD and AFM. Influence of the substrate temperature and pulsed laser energy on the structure and morphology of the films were investigated. The optimum preparation parameters were obtained for growth of polycrystalline NiO thin films with high quality and preferred orientation. The p-NiO/n-Si heterojunction device was fabricated and its I-V curve showed a good rectifying characteristic.

**Key words**: NiO thin film; pulsed laser deposition(PLD); structure; morphology

氧化镍(nickel oxide, NiO)是具有 3d 电子结构的过渡金属氧化物<sup>[1,2]</sup>, 立方氯化钠结构, 是一种典型的 p 型宽禁带半导体材料, NiO 在室温下的禁带宽度为 3.6 eV~4.0 eV<sup>[3-5]</sup>。NiO 具有独特而优良的特性, 是一种重要的功能材料, 在气敏传感器、催化剂、电致变色薄膜、锂离子电池电极、阻变存储器及紫外探测等方面都有着良好的应用前景<sup>[6-10]</sup>, 高质量 NiO 薄膜的生长及其异质结器件的制备已受到较大关注, 相关研究课题具有重要意义。NiO 薄膜及其异质结器件制备方法主要有脉冲激光沉积法<sup>[11,12]</sup>、热蒸发法<sup>[13]</sup>、射频磁控溅射法<sup>[14,15,16]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[17]</sup>和化学浴沉积法<sup>[18]</sup>等。

脉冲激光沉积(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。本文利用 PLD 法制备 NiO 薄膜及 NiO/Si 异质结器件。生长高质量的 NiO 薄膜是获得具有良好性能的异质结器件的基础。通过改变沉积参数如衬底温度及脉冲激光能量制备 NiO 薄膜, 对所制备薄膜的晶体结构和表面形貌等进行表征、分析, 确定 NiO 薄膜的最佳生长条件。在此基础上, 制备 p-NiO/n-Si 异质结器件, 并进行测试分析。

## 1 实验

### 1.1 靶材制备与基片清洗

制备了高纯 NiO 陶瓷靶材, 并研究了其结晶状况。靶材制备的原料采用纯度为 99.99% 的高纯 NiO 颗粒。用玛瑙研钵将 NiO 颗粒研磨成精细粉末, 进行压制成型与高温烧结。利用 16T 微型

收稿日期: 2012-10-16

作者简介: 汪礼柱(1972-), 男, 安徽省肥西县人, 硕士生。

通讯作者: 梁齐, 副教授, 硕士生导师。

\* 基金项目: 安徽省自然科学基金(11040606M63)。

压力机将 NiO 粉末压制成  $\Phi 25.4 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$  的密实圆片,将其放入 CVD(G)-05/50/2 型高温管式炉中,升温至  $1300^\circ\text{C}$  后保温 2 h,即可烧结成陶瓷靶材。

镀膜前,对衬底基片分别进行丙酮和无水乙醇 10 min 的超声清洗。基片清洗完毕,烘干后装入基片托并放入沉积室。

### 1.2 在 Si 衬底上制备 NiO 薄膜

实验所使用的脉冲激光沉积设备为 PLD-450 系统(中国科学院沈阳科学仪器研制中心有限公司)和 COMPexPro102 KrF 准分子激光器(Lambda Physik 公司)。选用 Si(111)作为衬底。使用机械泵和分子泵抽真空至  $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ ,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沉积生长 NiO 薄膜。靶材和基片均匀速转动,靶材表面的烧蚀面积约为  $0.1 \times 0.2 \text{ cm}^2$ 。沉积参数:靶基距为 5 cm,衬底温度为  $450^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ 、单脉冲激光能量分别为 150 mJ 和 180 mJ、激光重复频率为 5 Hz、氧压为 30 Pa、沉积时间为 60 min。

### 1.3 p-NiO/n-Si 异质结器件的制备

利用脉冲激光沉积法在电阻率为  $10 \Omega \cdot \text{cm}$  的 n 型 Si 片上生长 NiO 薄膜,制备 p-NiO/n-Si 异质结,并制备了 Ti-Au 和 Au 电极,之后对器件进行测试分析。器件结构如图 1 所示。异质结面积为  $5 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$ 。

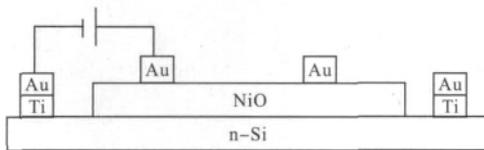


图 1 p-NiO/n-Si 异质结器件结构

Fig.1 The structure of p-NiO/n-Si heterojunction device

NiO 的生长条件设置为薄膜制备实验所得的最佳工艺参数,即衬底温度为  $600^\circ\text{C}$ ,氧压为 30 Pa,脉冲激光能量为 150 mJ,激光重复频率为 5 Hz。在 NiO 薄膜制备好之后,利用电子束蒸发法分别在 p 区、n 区沉积面积为  $1 \text{ mm}^2$  的金属 Au 和 Ti-Au 电极。

### 1.4 测试

使用 D/MAX2500VL/PC 型 X 射线衍射仪( $\text{CuK}\alpha$  靶,  $\lambda=0.15406 \text{ nm}$ ,日本理学公司)进行所制备 NiO 靶材和 NiO 薄膜的 XRD 测试,使用 CSPM 4000 型原子力显微镜(本原纳米仪器公司)进行 NiO 薄膜表面形貌的表征,使用 4200-SCS 型半导体参数测试系统(美国 Keithley 公司)进行 p-NiO/n-Si 异质结器件的 I-V 测试。

## 2 结果分析

### 2.1 NiO 靶材的结构表征

图 2 为所制备的 NiO 陶瓷靶材的 XRD 图。经过与标准 NiO 的 PDF 卡片对比分析发现,高纯 NiO 靶材样品对应的 XRD 图中各晶向的衍射峰位与标准 NiO 样品相应峰位基本吻合,说明所制备的高纯 NiO 靶材为多晶结构,且结晶质量良好。

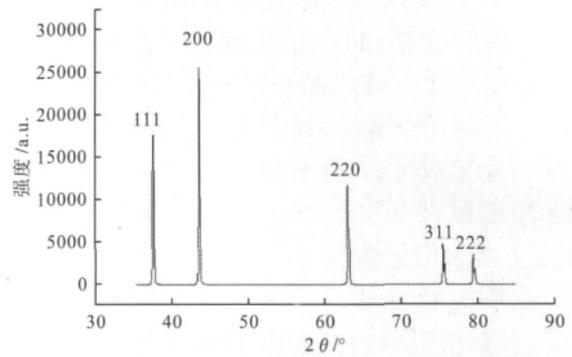


图 2 高纯 NiO 靶材的 XRD 图

Fig.2 XRD pattern of high purity NiO target

### 2.2 NiO 薄膜的 XRD 分析

#### (1) 不同衬底温度下样品的 XRD 分析

研究衬底温度对薄膜结晶质量的影响。实验中保持单脉冲激光能量为 150 mJ 不变,衬底温度由  $450^\circ\text{C}$  变化到  $700^\circ\text{C}$ ,间隔  $50^\circ\text{C}$ 。

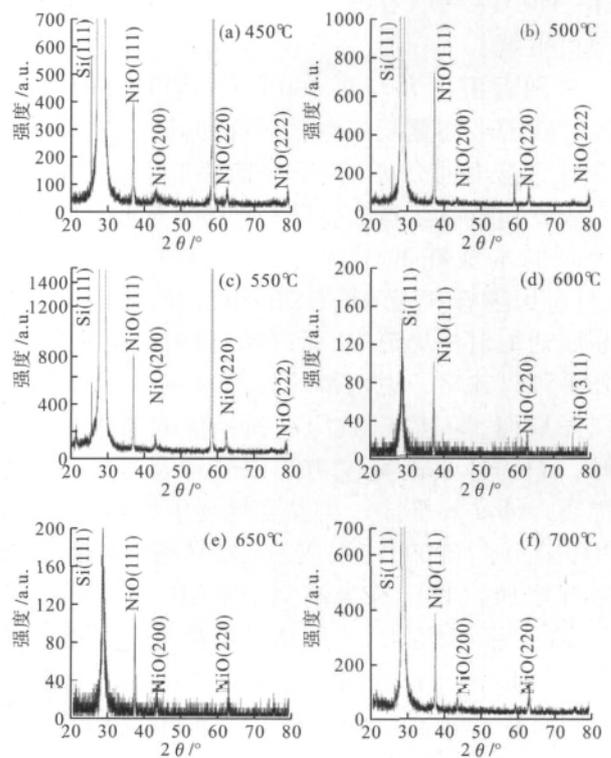


图 3 脉冲激光能量为 150mJ、不同衬底温度下的 NiO 薄膜样品的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of NiO thin film samples deposited at different substrate temperatures with pulsed laser energy of 150mJ

表 1 NiO 样品的 XRD(111)衍射峰的 FWHM 值和晶粒尺寸  
 Table 1 FWHM of XRD(111) diffraction peak and grain sizes of NiO samples

衬底温度(°C)	450	500	550	600	650	700
FWHM(°)	0.279	0.268	0.242	0.175	0.195	0.227
晶粒尺寸(nm)	29.7	30.9	34.3	47.4	42.5	36.5

图 3 给出了脉冲激光能量为 150 mJ、不同衬底温度下生长的 NiO 薄膜样品的 XRD 图。表 1 为 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:  $D = k\lambda / \beta \cos\theta$ , 其中  $D$  为晶粒尺寸;  $k$  为 Scherrer 常数,其值为 0.9;  $\lambda$  为 X 射线波长(0.1504 nm);  $\beta$  为半高宽度值(弧度),  $\theta$  为衍射角度。

由图分析可见,所生长的 NiO 薄膜的 XRD 图谱,多数衍射峰位与标准 PDF 卡片能很好地吻合,表明制备的薄膜为多晶 NiO 薄膜。

所有样品均在  $2\theta=28.4^\circ$  左右出现较强的衍射峰,为衬底 Si(111)的本征峰。所有样品均有在  $2\theta=37.3^\circ$  附近的 NiO(111)、在  $43.3^\circ$  附近的 NiO(200)和在  $62.9^\circ$  附近的 NiO(220)等衍射峰,其中(111)衍射峰强度都较大,说明薄膜是沿(111)晶面择优生长的。在较低沉积温度(450°C~550°C)下,还出现了一些未知杂相的衍射峰。

随着温度升高至 500°C 和 550°C, NiO(111)衍射峰的半高宽随着温度升高而降低,这说明随着衬底温度的升高,粒子的迁移能增大,更有利于成核和结晶。当温度升高至 600°C 时,排除 Si 衬底的本征峰的干扰外,仅存在较强的 NiO(111)衍射峰和很弱的(220)衍射峰,对应于其他晶面的衍射峰均消失,而(220)衍射峰也非常弱,几乎可以忽略,说明薄膜样品呈现很强的(111)晶面取向,即具有(111)晶面择优取向生长。此时,(111)峰半高宽仅为  $0.175^\circ$ ,表明结晶性能提高,结晶效果佳。当温度继续增加到 650°C 及 700°C 时,(200)衍射峰和(220)衍射峰的强度略有增加,(111)峰半高宽(FWHM)值随着衬底温度的升高而增大,说明结晶质量略有下降。

所以,当衬底温度在 600°C~700°C 的时候,成膜质量良好,而 600°C 为最佳沉积温度。

(2) 不同脉冲激光能量下样品的 XRD 分析

研究脉冲激光能量对薄膜结晶质量的影响,比较两个不同脉冲激光能量所沉积薄膜的结晶状况。

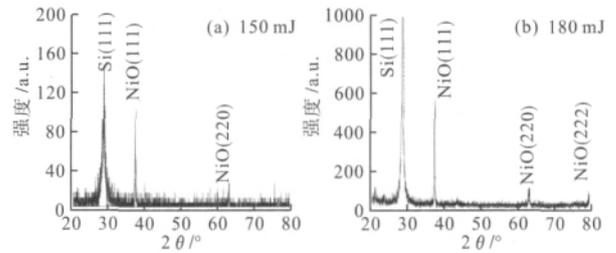


图 4 衬底温度为 600°C、不同脉冲激光能量下的 NiO 薄膜样品的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of NiO thin film samples deposited at the substrate temperature of 600°C with different pulsed laser energy

图 4 为衬底温度为 600°C、单脉冲激光能量分别为 150 mJ 和 180 mJ 下所沉积的 NiO 薄膜样品的 XRD 图。由图可以看出,脉冲激光能量为 180 mJ 的 XRD 图中出现了较强的 NiO(111)衍射峰以及两个相对非常弱的(220)和(222)衍射峰,说明了所得到的 NiO 样品有良好的沿(111)晶面的择优取向性,这说明衬底温度 600°C、脉冲激光能量 180 mJ 条件下沉积的 NiO 薄膜结晶状况良好。

脉冲激光能量为 180 mJ 时,半高宽值为  $0.242^\circ$ ,大于脉冲激光能量为 150 mJ 时的半高宽值  $0.175^\circ$ ,所以 150 mJ 为脉冲激光沉积 NiO 薄膜的最佳脉冲激光能量。

2.3 NiO 薄膜的 AFM 分析

(1) 不同衬底温度下的 NiO 薄膜 AFM 图

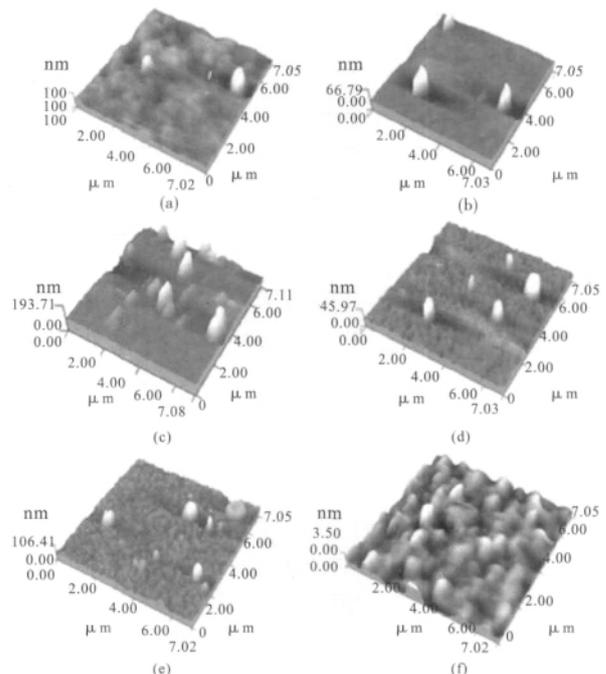


图 5 不同衬底温度下生长 NiO 薄膜表面形貌的 AFM 图(扫描范围为  $7\mu\text{m} \times 7\mu\text{m}$ )

Fig.5 AFM images of surface morphology of NiO thin films deposited at different substrate temperatures (scan range:  $7\mu\text{m} \times 7\mu\text{m}$ )

图 5 为不同衬底温度下的 NiO 薄膜表面形貌的 AFM 图,不同衬底温度(450℃~700℃)样品表面的平均颗粒直径分别为 340 nm、260 nm、305 nm、135 nm、143 nm 和 527 nm。衬底温度为 400℃~550℃时的样品表面颗粒大小不均,平均颗粒尺寸较大;衬底温度为 600℃和 650℃时的样品表面由少量离散分布的较大颗粒与紧密排列、均匀生长的较小颗粒构成的,平均颗粒直径较小,分别为 135 nm 和 143 nm,其小颗粒生长形成了细密的组织结构;衬底温度为 700℃时的样品表面是由均匀排列的大颗粒构成。结合 XRD 的(111)衍射峰半高宽数据,表明在 600℃下的 NiO 薄膜结晶质量相对较好。

### (2) 不同脉冲激光能量沉积 NiO 薄膜的 AFM 图

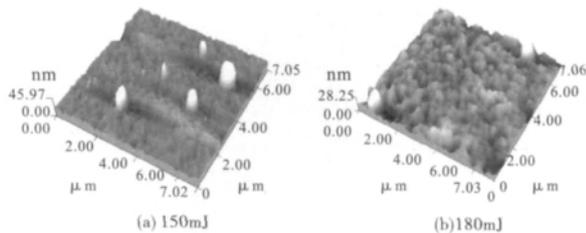


图 6 不同脉冲激光能量下的 NiO 薄膜表面形貌的 AFM 图

Fig.6 AFM images of surface morphology of NiO thin films deposited with different pulsed laser energy

图 6 为不同的脉冲激光能量下制备的 NiO 薄膜的 AFM 三维图像,扫描范围为  $7\ \mu\text{m} \times 7\ \mu\text{m}$ 。由图可见,除了个别大颗粒外,薄膜表面颗粒生长的十分均匀,并且均有很好的取向性。图 6(a)的 NiO 薄膜表面形貌比图 6(b)的薄膜表面要平整和光滑,而且颗粒大小也要均匀些。图 6(a)的薄膜表面算数平均粗糙度(RA)为 3.04 nm,平均颗粒直径为 135 nm,图 6(b)的薄膜表面平均粗糙度(RA)为 3.34 nm,平均颗粒直径为 196 nm。即脉冲激光能量为 150 mJ 下生长的颗粒尺寸较小,粗糙度小,而且均匀性更好,所以对于在 Si 衬底上生长 NiO 薄膜,激光能量 150 mJ 要优于 180 mJ。

综合以上对 XRD 和 AFM 测试结果的分析,得到制备质量良好的 NiO 薄膜的最佳工艺条件为:衬底温为 600℃,激光重复频率为 5 Hz,脉冲激光能量为 150 mJ,氧压为 30 Pa,生长时间为 60 min。

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。

### 2.4 p-NiO/n-Si 异质结器件的 I-V 特性

图 7 为 p-NiO/n-Si 异质结器件的 I-V 特性测试曲线。由图可见,器件具有良好的整流特性,

正向开启电压约为 0.5 V,而反向电流很小,在  $\pm 1\ \text{V}$  的整流比为 39。

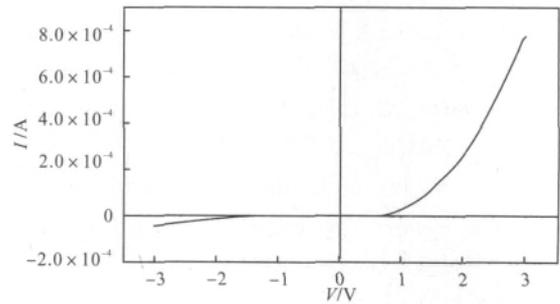


图 7 p-NiO/n-Si 异质结器件的 I-V 特性曲线

Fig.7 I-V characteristic curve of the p-NiO/n-Si heterojunction device

## 3 结论

利用脉冲激光沉积法在单晶 Si(111)衬底上制备了多晶 NiO 薄膜,通过 XRD 和 AFM 测试分析研究了衬底温度(450℃~700℃)和脉冲激光能量(150 mJ 和 180 mJ)对 NiO 薄膜结晶状况和表面形貌的影响。测试结果表明,在衬底温度为 600℃和脉冲激光能量为 150 mJ 时生长的 NiO 薄膜呈现明显沿(111)晶面的择优取向,(111)衍射峰半高宽(FWHM)值最小(0.175°),表面颗粒均匀性较好,平均颗粒直径最小(135 nm),为 NiO 薄膜的最佳制备条件。制备了 p-NiO/n-Si 异质结器件,I-V 特性测试表明,器件具有良好的整流特性,正向开启电压为 0.5 V 左右。

## 参考文献

- [1] L ovessey S W. Diffraction and absorption of x-rays by 3d transition ions[J]. Condensed Matter,1998,10(11): 2505- 2513.
- [2] Hufner S. Electronic structure of NiO and related 3d transition-metal compound [J]. Advances in Physics, 1994, 43(2):183- 189.
- [3] Kamal H, Elmaghraby E K, Ail S A *et al.* Characterization of nickel oxide films deposited at different substrate temperatures using spray pyrolysis [J]. Journal of Crystal Growth,2004, 262(1- 4): 424- 434.
- [4] Mahmoud S A, Akl A A, Kamalb H *et al.* Opto- structural, electrical and electrochromic properties of crystalline nickel oxide thin films prepared by spray pyrolysis[J]. Physica B,2002,331(3):366- 375.
- [5] Park Y R, Kim K J.Sol-gel preparation and optical characterization of NiO and Ni<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O thin films [J]. Journal of Crystal Growth. 2003, 258(3- 4):380- 384.
- [6] 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.

[7] 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.

[8] Park G S, Li X S, Kim D C *et al.* Observation of electric-field induced Ni filament channels in polycrystalline NiO<sub>x</sub> film [J]. Appl. Phys. Lett., 2007, 91(22): 222103.

[9] Kim D C, Lee M J, Ahn S E *et al.* Improvement of resistive memory switching in NiO using IrO<sub>2</sub> [J]. Appl. Phys. Lett., 2006, 88(23): 232106.

[10] 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.

[11] Ohta H, Kamiya M, Kamiya T *et al.* UV-detector based on pn-heterojunction diode composed of transparent oxide semiconductors, p-NiO/n-ZnO [J]. Thin Solid Films, 2003, 445(2): 317- 321.

[12] Gupta R K, Ghosh K, Kahol P K. Fabrication and characterization of NiO/ZnO p-n junctions by pulsed laser deposition [J]. Physica E, 2009, 41(4): 617- 620.

[13] Choi J M, Im S. Ultraviolet enhanced Si-photodetector using p-NiO films [J]. Applied Surface Science, 2005, 244(1- 4): 435- 438.

[14] 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]. Applied Surface Science, 2008, 254(8): 2401- 2405.

[15] Sun N H, Fang G J, Qin P L *et al.* Bulk heterojunction solar cells with NiO hole transporting layer based on AZO anode [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2010, 94(12): 2328- 2331.

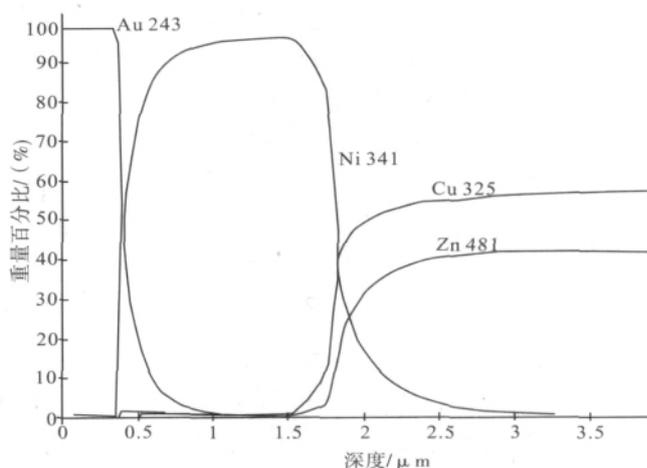
[16] Tsai S Y, Hon M H, Lu Y M. Fabrication of transparent p-NiO/n-ZnO heterojunction devices for ultraviolet photodetectors [J]. Solid-State Electronics, 2011, 63(1): 37- 41.

[17] Lee Y M, Lai C H. Preparation and characterization of solid n-TiO<sub>2</sub>/p-NiO heterojunction electrodes for all-solid-state dye-sensitized solar cells [J]. Solid-State Electronics, 2009, 53(10): 1116- 1125.

[18] Lee Y M, Nung W M, Lai C H. Fabrication and characterization of ZnO branched nanorods and ZnO/NiO heterojunction electrodes by chemical solution method [J]. Physica E, 2010, 42(9): 2289- 2294.

## 辉光放电发射光谱法材料表面逐层分析

本单位专业从事材料分析测试，拥有一大批先进进口仪器和专业的技术团队，可对各种材料（有机高分子材料、金属材料、有机溶剂等）进行定性定量分析与性能测试。其中辉光放电发射光谱仪，可对样品进行表面剖析，逐层检测材料表面不同层面上的化学成分以及材料表面覆盖层厚度，可快速检测材料表面或基体中的大部分金属元素与 C、N、O、P 等非金属元素，检测厚度范围从几十纳米到 100 多微米。本中心在真空镀膜检测领域内拥有科研院校、电镀企业等广泛的客户，竭诚提供各种镀层分析及其他项目的检测服务。



上图 为黄铜基体上镀镍与金复合镀层的样品分析图谱

温州市工业科学研究院分析测试中心  
地址：温州市鹿城区水心十七中路 69 号

邮编：325028 电话/传真：0577-88528625