

文章编号:1007-2780(2011)02-0158-03

溅射功率对 NiO 薄膜性质的影响

王 新,刘 楠,向 嵘,李 野,端木庆铎,田景全

(长春理工大学 理学院,吉林 长春 130022, E-mail:wangxin971241@yahoo.com.cn)

摘 要: 在室温条件下,采用射频磁控溅射的方法在石英衬底上制备了 NiO 薄膜,深入研究了不同溅射功率对 NiO 的结构、光学和电学特性的影响。随着溅射功率的升高, NiO 薄膜逐渐由非晶态薄膜转变成具有(111)择优取向的晶态薄膜,同时发现 NiO 薄膜在可见光区透过率较大,而在紫外光区透过率减小;随着溅射功率的升高,薄膜在可见光区域和紫外区域的光学透过率均明显减小,同时禁带宽度也减小,但导电性增强。

关 键 词: 射频磁控溅射;氧化镍;结构;光学;电学

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3788/YJYXS20112602.0158

Influence of Sputtering Power on Properties of NiO Thin Film

WANG Xin, LIU Nan, XIANG Rong, LI Ye, DUANMU Qing-duo, TIAN Jing-quan

(School of Science, Changchun University of Science and Technology,

Changchun 130022, China, E-mail:wangxin971241@yahoo.com.cn)

Abstract: The nickel oxide thin films were deposited on quartz substrate by radio-frequency magnetron sputtering method at room temperature, and the influence of sputtering power on the structural, optical and electrical properties of NiO thin film were mainly discussed. With the increasing of sputtering power, the NiO thin film with amorphous structure changed into crystalline one with (111) preferred orientation. It was also found that transmittance of NiO thin film in visible region is larger than that in ultraviolet (UV) region. With the increasing of sputtering power, the transmittance in both the visible region and the UV region decreased, the bandgap increased and the conductivity decreased.

Key words: radio-frequency magnetron sputtering; nickel oxide; structure; optics; electricity

1 引 言

NiO 是一种新型的宽禁带氧化物半导体薄膜材料,室温下禁带宽度为 3.15~4.0 eV^[1],比 ZnO 材料还要大。在对 NiO 薄膜进行合适的掺杂后,其电导率和可见光透过率可以大幅提高,有望在液晶显示器透明电极、紫外光探测、电致变色、磁学材料等方面获得应用^[2,3]。由于 NiO 具有良好的化学和物理性质,近年来逐渐引起人们

的广泛关注。磁控溅射方法是一种常见的制备薄膜的方法,可以广泛用于金属薄膜^[4]、介质薄膜^[5]、半导体薄膜等方面的制备^[6-7],具有操作简单、成本低廉、成膜速度快等优点。磁控溅射薄膜的质量受工艺参数影响较大,包括溅射功率、气体比例、沉积温度等。

本文采用射频磁控溅射的方法在石英衬底上制备了 NiO 半导体薄膜,研究了不同溅射功率下 NiO 薄膜的结构、光学和电学特性。

收稿日期:2010-09-25; 修订日期:2010-10-12

基金项目:国家自然科学基金(No.11004016);吉林省科技厅基金(No.20080170)

作者简介:王新(1978—),男,辽宁凌海人,博士,副教授,主要研究方向为电子薄膜与 MEMS 技术。

2 实 验

制备 NiO 薄膜所使用的设备是中科院沈阳科学仪器厂生产的 JPG400A1 型直流/射频磁控溅射设备。为了更好地研究 NiO 薄膜的光学和电学特性,衬底采用的是高纯石英玻璃。在制备 NiO 薄膜前,石英衬底要经过严格的清洗,首先采用 CCl₄ 超声清洗 5 min,接下来分别在丙酮和无水乙醇中超声清洗 5 min,最后用去离子水反复冲洗,并用干燥的氮气吹干后放入溅射室。溅射靶材采用的是北京蒙泰有研技术开发中心生产的 NiO 陶瓷靶,其直径为 50 mm,厚度为 3 mm,纯度为 99.99%。由于采用 NiO 陶瓷靶,因此在溅射时选择了射频溅射方法,射频功率为 13.56 MHz。溅射前溅射室的本底真空为 3×10^{-4} Pa,溅射气体采用的是高纯 Ar 气,流量为 80 mL/min。溅射时溅射室真空度维持在 2 Pa,溅射功率分别为 80, 105, 130, 155 W, 溅射时间为 30 min,溅射时靶材和衬底之间的间距为 70 mm。为了清除 NiO 陶瓷靶表面的污染,在正式溅射前先预溅射 10 min。为了保证沉积在石英衬底上的 NiO 薄膜的均匀性,溅射过程中样品架不停地旋转。对于 NiO 薄膜结构、电学和光学特性的研究分别采用的是 X 射线衍射仪、霍尔效应测试仪和紫外-可见光谱仪。

3 结果与讨论

图 1 给出了不同溅射功率下 NiO 薄膜的 X 射线衍射谱。可以看出:当溅射功率为 80~130 W 时,薄膜没有出现来自 NiO 的任何衍射峰,说明此时 NiO 薄膜可能是一种无定型结构;当溅射功率升高到 155 W 时,观察到了来自 NiO(111)方向的衍射峰,说明此时 NiO 由非晶态薄膜转化为晶态薄膜。造成这种变化的原因是由于本实验衬底没有进行加热处理,也没对薄膜样品进行退火处理,所以从靶材溅射出来并沉积到衬底上的 Ni 原子和 O 原子的能量主要由溅射功率决定。溅射功率较小时,Ar 气离化后形成的 Ar 离子能量较低,导致从 NiO 陶瓷靶轰击出来的 Ni 和 O 原子的能量低,按照薄膜生长理论,这些被溅射出来的原子很难迁移到衬底表面最适合自己的“成核”位置,于是形成了非晶态薄膜。当溅射功率较大时,沉积到衬底表面的原子有足够的能量迁移到

合适位置,因此在 37.2°附近出现晶态 NiO 薄膜(111)方向的衍射峰,其半峰全宽为 0.26°。用下面的 Scherrer 公式可以计算晶粒的尺寸:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

其中 λ 是 X 射线波长, β 是衍射峰的半高宽, $K = 0.89$, D 是平均晶粒尺寸。计算得到 NiO 薄膜晶粒尺寸为 37 nm。这个数值比 Lu 等人报道的要大,表明我们制备的薄膜质量要好一些^[8]。

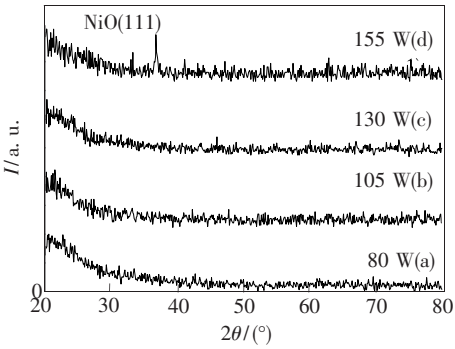


图 1 不同溅射功率下沉积的 NiO 薄膜的 X 射线衍射谱
Fig. 1 X-ray diffraction spectra of NiO thin film deposited under different sputtering power

图 2 给出了不同溅射功率下 NiO 薄膜的透射光谱。从该图可以看出,随着溅射功率的增加, NiO 薄膜的光学透过率降低。这是由于溅射功率较高时,被溅射出来的 Ni 和 O 原子较多,薄膜厚度增加,透过率下降。从该图还可以看出,薄膜在可见光区透过率较高,而在紫外光区透过率大幅度下降,表明材料对紫外有很强的吸收,因此 NiO 薄膜可以用来制备紫外光探测器。

由于 NiO 薄膜是一种直接带隙的半导体材料,

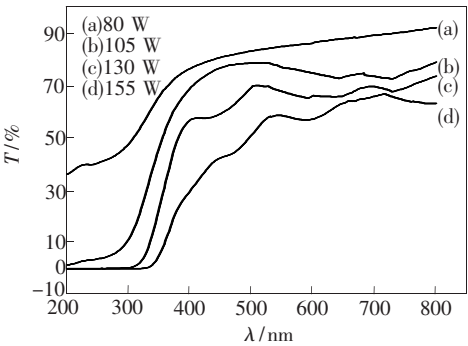


图 2 不同溅射功率下 NiO 薄膜的透射光谱
Fig. 2 Transmitted spectra of the NiO films deposited at different sputtering power

其光学吸收系数与带隙有下列关系：

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$$

其中 $h\nu$ 为入射光子能量, α 为材料的吸收系数, E_g 为带隙, A 为常数。因此, 将 $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ 的关系曲线线性部分外推到 $\alpha=0$ 处, 就可得到 NiO 材料的带隙。图 3 给出了不同溅射功率下 NiO 薄膜的 $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ 关系曲线。光学带隙大约在 3.36~3.80 eV, 和文献报道的 NiO 禁带宽度一致。

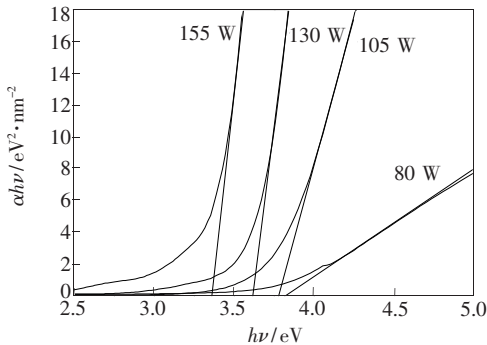


图 3 不同溅射功率下 NiO 薄膜的 $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ 关系曲线
Fig. 3 Plot of $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ at different sputtering voltage

表 1 NiO 薄膜电学测试结果

Table 1 Electrical properties of NiO thin films			
功率/W	载流子浓度/ (10^{17} cm^{-3})	迁移率/ ($\text{V}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-2}$)	电阻率/ ($\Omega\cdot\text{cm}$)
80	0.4	1.7	92.0
105	0.3	3.1	67.0
130	2.3	4.2	6.4
155	5.1	8.5	1.4

表 1 给出了 NiO 薄膜载流子浓度、迁移率、电阻率与溅射功率的关系。可以看到:随着溅射功率的升高,薄膜的电阻率下降。由于 NiO 薄膜的导电性主要是由于薄膜中存在本征的 Ni 空位和(或)O 填隙缺陷,所以 Ni 空位和(或)O 填隙缺陷越多,薄膜的导电性越好^[9]。当溅射功率高的时候,沉积到衬底上的 Ni 原子更容易产生二级溅射,导致出现更多的 Ni 空位受主缺陷,因此薄膜的导电率增强。通过实验还发现,适当改变溅射工艺条件或进行合适的掺杂后,薄膜电阻率迅速减小,使 NiO 薄膜有望在液晶显示器透明电极上获得应用。

4 结 论

采用磁控溅射的方法在石英衬底上、室温环境下制备了 NiO 薄膜,研究了溅射功率对 NiO 薄膜的结构、光学和电学特性的影响。当溅射功率较低时, NiO 薄膜是一种无定形非晶态薄膜,主要是由于沉积到衬底上的 Ni 原子和 O 原子的能量比较低,不能迁移到最适合自己的能量位置;当溅射功率升高后,薄膜演变成具有(111)择优取向的晶态薄膜,薄膜的平均晶粒尺寸为 37 nm。NiO 薄膜在可见光谱具有较高的透过率,在紫外光区透过率较低。随着溅射功率的升高,薄膜在可见光区和紫外光区的透过率均减小,禁带宽度也减小。溅射功率为 80~155 W 时,其禁带宽度为 3.36~3.80 eV,而且随着溅射功率的升高,薄膜的电阻率降低,导电性增强。

参 考 文 献:

[1] 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.

[2] Wager J F. Transparent electronics [J]. *Science*, 2003, 300(5623):1245-1246.

[3] Hosono H, Ohta H, Orita M, *et al.* Frontier of transparent conductive oxide thin films [J]. *Vacuum*, 2002, 66(3-4):419-425.

[4] 雒向东,吴学勇,赵海阔. 磁控溅射 300 nm 铜膜的电学性能研究[J]. *微电子学*, 2007, 37(6):826-829.

[5] 姜德龙,王新,向嵘,等. 磁控溅射制备氧化硅薄膜生长速率[J]. *发光学报*, 2009, 30(6): 888-891.

[6] 李晓冬,朱红兵,褚家宝,等. 低真空下射频磁控溅射法制备 ITO 薄膜[J]. *液晶与显示*, 2007, 22(5):553-559.

[7] 马仙梅,荆海,王永刚,等. 氩气压强对溅射法制备 Ga 掺杂 ZnO 薄膜性能的影响[J]. *液晶与显示*, 2009, 24(6):836-839.

[8] Lu Y M, Hwang W S, Yang J S, *et al.* Properties of nickel oxide thin films deposited by RF reactive magnetron sputtering [J]. *Thin Solid Films*, 2002, 420-421:54-61.

[9] Sasia B, Gopchandrana K G, Manoja P K, *et al.* Preparation of transparent and semiconducting NiO films[J]. *Vacuum*, 2003, 68:149-154.