

NiO 薄膜性质的模拟和实验对比研究

周国川, 王 新

(长春理工大学理学院, 长春 130022)

摘 要: NiO 作为一种新型的宽禁带半导体材料, 在紫外光探测器、发光二极管等领域具有重要应用。采用 Material studio 软件在建立 NiO 晶体结构模型的基础上, 通过软件模拟得到了 NiO 薄膜的能带、结构和光学等特性。发现模拟得到的 NiO 能带是一种直接带隙的半导体, 其禁带宽度为 3.1 eV, 分别在 37.2°、43.3°、62.9°、75.4° 和 79.5° 出现了 x 射线衍射峰, NiO 薄膜材料在可见光区吸收很少, 而在紫外波段吸收特性较好。还采用磁控溅射方法, 在石英衬底上制备了 NiO 薄膜, 并对其结构、光学、形貌、原子比例等特性进行了研究。同理论模拟结果对比研究发现, 模拟结果和实验结果基本一致, 证明了模拟方法的可靠性。

关键词: NiO 薄膜; 模拟; 磁控溅射

中图分类号: TB115

文献标志码: A

引 言

近年来, 透明导电氧化物薄膜在现代科学研究和人们的生产、生活中已拥有了非常广阔的市场, 并显示了巨大的开发潜力。几乎所有光电子器件的研究和制备都要涉及到透明导电氧化物薄膜的选取和制备。特别是随着各类平面显示器、太阳能电池、发光二极管、光探测等产业的兴起和发展^[1-4], 对透明导电氧化物薄膜的需求与日俱增。

NiO 是一种具有 3d 电子结构的、由过渡金属组成的、新型的透明导电氧化物^[5-6], 其常见的结晶态为立方 NaCl 结构, 晶格常数为 $a = b = c = 0.418 \text{ nm}$ 。理想配比的 NiO 薄膜是绝缘体, 它在室温下的电阻率比较高

($> 10^{13} \Omega/\text{cm}$)^[7], 非理想配比的 NiO 薄膜, 由于通常存在 Ni^{2+} 的空位, 使得薄膜呈现空穴导电, 因此是一种典型的 p 型导电薄膜材料^[8-21], 其电阻率和载流子浓度等随制备工艺不同差别很大。NiO 薄膜室温下禁带宽度为 3.6 eV - 4.0 eV^[7-27], 是一种宽禁带、透明的薄膜材料。由于 NiO 电子结构的特殊性, 表现出一系列的特殊的电学、光学性质, 在 p 型透明导电、电致变色、气体检测、尤其作为极有前景的紫外光探测器件的候选材料, 开始受到广大研究者的关注^[5-27]。

1 NiO 薄膜性质模拟研究

本实验采用 Material studio 软件对 NiO 薄膜性质进行模拟, 该软件可用来研究固体物理与表面化学、半导

收稿日期: 2017-09-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(11004016)

作者简介: 周国川(1983-), 男, 辽宁大连人, 硕士生, 主要从事光电成像器件与系统方面的研究, (E-mail) zgc783996@163.com

通讯作者: 王 新(1978-), 男, 辽宁凌海人, 教授, 博士生导师, 主要从事光电成像器件与系统方面的研究, (E-mail) wangxin971241@163.com

体功能材料、金属与合金材料、陶瓷材料、高分子材料、纳米材料等多种材料。虽然已经有很多人采用该软件对 ZnO、GaN 等材料进行了模拟研究,但是截止目前,除张卫兵等人采用该软件对 NiO 材料缺陷和表面态进行初步研究外,未见他人采用该软件对 NiO 材料其它相关物性进行研究^[28],其在研究过程中采用 GGA + U 的方法。本文在计算工程中使用 LDA + U 方法进行计算,并且采用直接加 U 值的方法。NiO 的 U 值为 8 eV。首先建立了 NiO 的晶格结构模型,如图 1 所示。该结构类似于 NaCl 结构,具有面心立方对称性,并选取了 NiO 的晶格常数为 0.418 nm。建立完 NiO 晶格结构后,就可以采用该软件中的 Castep 模块进行能带等相关问题的计算,这个模块基于总能量的平面波赝势等理论,计算后可以得到材料的能带结构等信息。

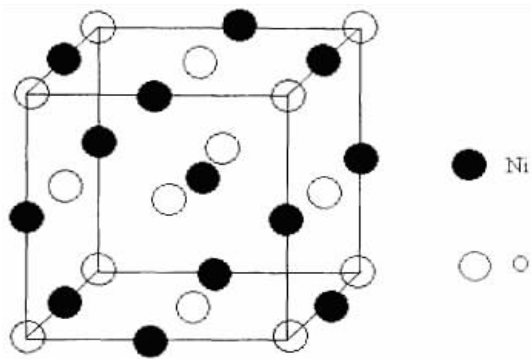


图1 NiO 的晶格结构

计算得到的 NiO 的能带结构如图 2 所示。由图 2 可知, NiO 薄膜为一种直接带隙的半导体材料,其禁带宽度为 3.1 eV,这个结果比实验数值 3.6 eV 有一定误差,这是模拟计算普遍存在的一个问题。但是这一结果比张卫兵等人采用该软件模拟得到的结果更加接近实验数值^[28]。

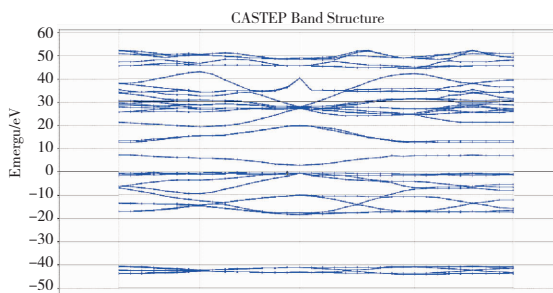


图2 NiO 能带模拟计算结果

得到能带图分析结果以后,就可以模拟其他性质,由于 X 射线衍射 (XRD) 可以作为表征材料结构性质的重要依据,本文对 NiO 的结构性质进行了模拟,其模拟结果如图 3 所示。其中位于 37.2° 的是 (111) 衍射峰,位于 43.3° 的是 (200) 衍射峰,位于 62.9° 的是 (220) 衍射峰,75.4° 的是 (311) 衍射峰,而位于 79.5° 的是 (222) 衍射峰。

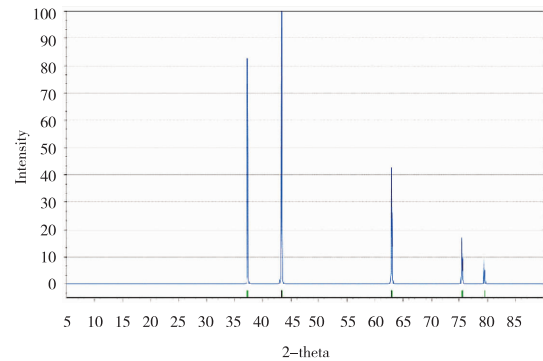


图3 NiO 结果特性模拟结果

由于 NiO 是一种宽禁带半导体材料,其光学特性一直为人们所重视,利用 Material Studio 软件对其光学特性研究。由于 NiO 是一种直接带隙半导体,吸收系数与光学禁带宽度有下列关系:

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

其中: $h\nu$ 为光子能量, α 为吸收系数, A 为常数, E_g 为光学禁带宽度。通过将吸收光谱进行处理,做出 $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ 关系曲线,使得该曲线的线性部分外推与 $\alpha = 0$ 相交,其焦点的横坐标即为 NiO 薄膜的光学禁带宽度,如图 4 所示。由此,得到 NiO 薄膜的光学带隙为 3.1 eV,这个结果和前面能带模拟结果一致。

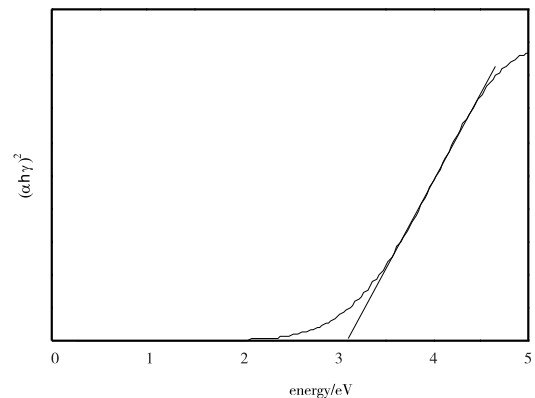


图4 NiO 薄膜 $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ 模拟结果

2 磁控溅射法制备 NiO 薄膜及性质与模拟对比结果

采用 NiO 陶瓷靶,只通入 Ar 气作为溅射气体的情况下直接在石英衬底上采用射频磁控溅射的方法制备 NiO 薄膜,溅射功率选择在 155 W,Ar 流量为 80 sccm,溅射前背底真空可以达到 10^{-3} Pa,溅射时通过调整气阀大小和板阀大小,使压强维持在 2.0 Pa,溅射 30 分钟。

图 5 给出了磁控溅射制备 NiO 薄膜的 x 射线衍射测量结果。可知在 36.8° 附近出现了明显的衍射峰,通过和图 3 相比较,发现该衍射峰来自 NiO 的(111)衍射峰,说明制备的 NiO 薄膜是一种晶态薄膜,并具有(111)择优取向。用 Scherrer 公式:

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

其中: λ 为 X 射线的波长, β 为衍射峰的半高宽, K 为参数($K = 0.89$),计算得到 NiO 薄膜的晶粒尺寸 $D = 36.4$ nm。这个数值比 Lu y m^[26]和 杨治国^[27]等人同样采用磁控溅射方法制备的 NiO 薄膜晶粒尺寸要大,说明本文制备的薄膜质量更好。

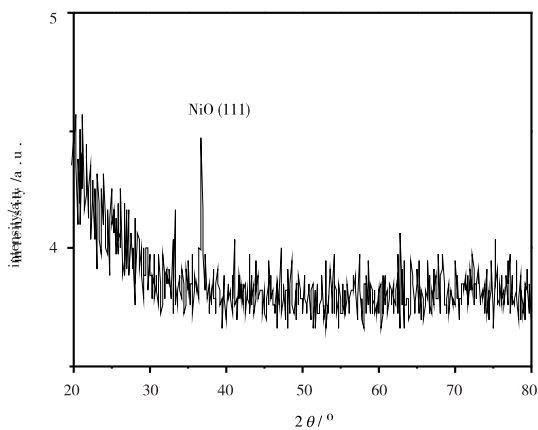


图 5 磁控溅射制备的 NiO 薄膜 x 射线衍射测量结果

图 6 给出了磁控溅射制备的 NiO 薄膜 $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ 的关系曲线,测出 NiO 薄膜光学带隙大约在 3.70 eV,这完全符合文献报道的 NiO 光学带隙 3.15 eV ~ 4.0 eV^[17]的报道范围。文献中报道的 NiO 薄膜光学带隙偏差较大,可能和 NiO 薄膜晶粒大小导致的量子约束效应有关。

图 7 给出了原子力显微镜观察到的 NiO 薄膜表面形貌。可知,薄膜相对比较平整,粗糙度较低,晶粒尺寸比较均匀。

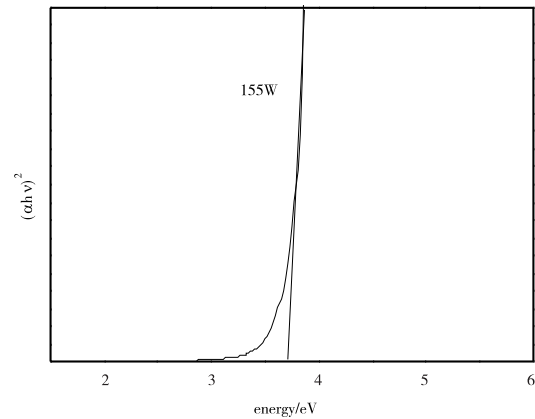


图 6 磁控溅射制备的 NiO 薄膜 $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ 关系曲线

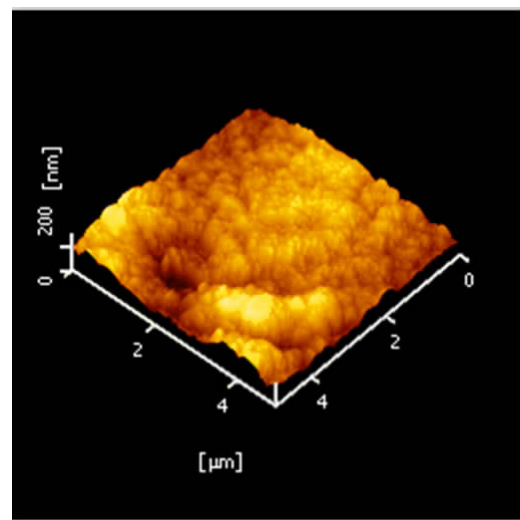


图 7 磁控溅射制备的 NiO 薄膜原子力照片

为了研究 NiO 薄膜中镍原子和氧原子比例,实验对 NiO 薄膜进行了 x 射线光电子能谱的测试,通过对 O^{1s} 和 Ni^{2p} 峰的强度分析,结合公式:

$$X = \frac{I_x}{SF_x} \div \sum_i \frac{I_i}{SF_i}$$

式中, X 是原子百分含量, I_x 和 I_i 表示各峰的积分强度, SF_x 和 SF_i 是镍和氧的标准敏感因子。计算出退火前 O 的百分比为 51.3%,Ni 的百分比为 48.7%,基本接近 NiO 原理标准比例。

3 结束语

本文分别采用模拟和实验的方法对 NiO 这种新型的宽禁带半导体薄膜材料的能带、结构和光学等特性进行了研究,理论模拟和实验结果基本符合,同时也证明

采用磁控溅射方法可以制备出NiO薄膜。实验制备NiO薄膜的晶粒尺寸较大,光学吸收边较陡,薄膜表面平坦,原子成分比例接近标准比例,能够满足制备NiO基紫外光电探测器的基本要求。待工艺参数进一步调整和优化后,NiO薄膜的质量还能进一步提高。

参考文献:

- [1] MANOUCHEHRI I, Optic properties of zinc doped NiO thin films deposited by RF magnetron sputtering[J]. Saba Abdulzahra Obaid Alshiaa, Dariush Mehrparparvar, 2016, 127(20):9400-9406.
- [2] WAGER J F. Transparent electronics[J]. Science, 2003, 300:1245-1246.
- [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] HIROMICHI O, HIDEO H. Transparent Oxide Optoelectronics[J]. Materialstoday, 2004, 7(6):42-51.
- [5] MEHRPARVAR D, MORADIAN R, GHOLAMI K. Investigation of structural and optical properties of copper doped NiO thin films deposited by RF magnetron reactive sputtering [J]. Optik-International Journal for Light and Electron Optics, 2016, 127(19): 8124-8129.
- [6] JOON-HO O, SOON Y H, YOUNG D K. Effect of different sputtering gas mixtures on the structural, electrical, and optical properties of p-type NiO thin films [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2013, 16(5):1346-1351.
- [7] ZHOU J L, LUO G, WEI Y X. Enhanced electrochromic performances and cycle stability of NiO-based thin films via Li-Ti Co-doping prepared by sol-gel method [J]. Electrochimica Acta, 2015, 186:182-191.
- [8] DAI H Q, ZHOU Y N, SUN Q. Enhanced electrochemical properties of NiO-NiS nanocomposite thin film [J]. Electrochimica Acta, 2012, 76:145-151.
- [9] JOSHI U S, MATSUMOTO Y, ITAKA K, et al. Combinatorial synthesis of Li-doped NiO thin films and their transparent conducting properties [J]. Applied Surface Science, 2006, 252(4):2524-2528.
- [10] AHMAD E, MOHAMMAD E, VOLODYMYR K. High photocurrent gain in NiO thin films M-doped ZnO nanorods (M = Ag, Cd and Ni) heterojunction based ultraviolet photodiodes [J]. Journal of Luminescence, 2016, 178:324-330.
- [11] KAMAL H, ELMAGHRABY E K, ALI S A. Characterization of nickel oxide films deposited at different substrate temperatures using spray Pyrolysis [J]. Journal of Crystal Growth, 2004, 262:424-434.
- [12] MAHMOUD S A, AKLA A, KAMAL H K, et al. Electrical and electrochromic properties of crystalline nickel oxide thin films Prepared by spray pyrolysis [J]. Physica B, 2002, 311:366-375.
- [13] PARK Y R, KIM K J. Sol-gel preparation and optical characterization of NiO and $Ni_{1-x}Zn_xO$ thin films [J]. Journal of Crystal Growth, 2003, 258:380-384.
- [14] RATNESH S, ACHARYA A D, SHRIVASTAVA S B. Study on the structure optical and electrical properties of ZnO-doped NiO thin films grown by spray pyrolysis [J]. Optik-International Journal for Light and Electron Optics, 2016, 127(11):4661-4668.
- [15] BUSSARIN K, PATHOMPONG N, MANOP P. Deuse and uniform by one-step electrostatic spray deposition [J]. Materials Letters, 2015, 153:24-28.
- [16] HOTOVY I, REHACEK V, SICILIANO P, et al. Sensing characteristics of NiO thin films as NO_2 gas sensor [J]. Thin Solid Films, 2002, 418:9-15.
- [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, 236:27-31.
- [18] KASHIMA A, MONIKA T, VINAY G. Highly sensitive and selective uric acid biosensor based on RF sputtered NiO thin film [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2011, 30(1):333-336.
- [19] YOU Y H, SO B S, HWANG J H. Impedance Spectroscopy characterization of resistance switching

- NiO thin films prepared through atomic layer deposition[J].Appl.Phys.Lett,2006,89:222-225.
- [20] CHOI J M,SEONGIL I.Ultraviolet enhanced Si-pho-
todetector using p-NiO films[J].Applied Surface Sci-
ence,2005,244:435-438.
- [21] WANG K,VYGRANENKO Y,NATHAN A.Fabrica-
tion and characterization of NiO/ZnO/ITO p-i-n het-
erostructure[J].Thin Solid Film,2008,516(7):1640-
1643.
- [22] AHMAD E,CHAN O C,MORTEZA Z S.UV photo-
detector based on p-NiO thin film/n-ZnO nanorods
heterjunction prepared by a simple process[J].Jour-
nal of Alloys and Compounds,2015,623:165-171.
- [23] AMOR M B,BOUKHACHEM A,BOUBAKER K.
Optical and electrical studies on Mg-doped NiO thin
films for sensitivity applications [J]. Materials Sci-
ence in Semiconductor Processing,2014,27:994-
1006.
- [24] 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:
54-61.
- [25] 杨治国,谢中维.Sol-Gel 法制备氧化镍电致变色薄
膜研究[J].功能材料,2000,31(6):639-641.
- [26] 张卫兵.NiO 及相关体系的奇异物性[D].湖南:湘
潭大学,2009.

Comparison of the Properties of NiO Thin Film From Simulation and Experiment

ZHOU Guochuan, WANG Xin

(School of Science, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

Abstract: NiO thin film is a new type of wide-bandgap semiconductors, and has lots of important applications such as in the ultraviolet detection and light-emitting diodes. In this study, the energy bandgap, structure and optical property of NiO thin film are obtained by simulation method with Material studio software. It is found that the NiO thin film is a direct-bandgap semiconductor, and the bandgap is 3.1 eV. X-ray diffraction peak is located at 37.2°, 43.3°, 62.9°, 75.4° and 79.5°. The absorption is little in the visible-region and large in the violet-region. Then, the NiO thin film is grown on quartz substrate by magnetron sputtering method. The structure, optical, morphology and atom ratio properties of the obtained NiO thin films are investigated. By comparing the theoretical results with the experimental results, it is found that the two results are in good agreement and proved that the simulation method is reliable.

Key words: NiO thin film; simulation; magnetron sputtering