

# 低温沉积 ZnO 薄膜的压敏特性及其热处理影响

夏姣贞 陆 慧<sup>†</sup> 王 璞 徐晓峰 杜明贵

(华东理工大学物理系, 上海 200237)

**摘要:** 采用 GDARE 法在较低温度下,通过一次和多次沉积制备单层及多层 ZnO 薄膜. AFM 和 XRD 分析表明,薄膜具有以 ZnO(002)晶面取向为主的多晶结构,多层膜的晶粒尺寸增大.经 200~300℃退火热处理,薄膜呈现出良好的低压压敏特性.经 200℃退火热处理后,多层 ZnO 薄膜的非线性系数达到 61.54,压敏电压 20.10V.在一定范围内升高热处理温度,可明显降低压敏电压.分析了不同膜层及热处理温度对 ZnO 薄膜压敏特性的影响机理.

**关键词:** ZnO 薄膜; 低温; 膜层; 热处理; 压敏电压; 非线性系数

**PACC:** 8140

**中图分类号:** O484.4

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2006)10-1763-04

## 1 引言

ZnO 压敏电阻以其优良的过压保护及高能浪涌吸收特性,在电压敏感元件的研制及应用领域中占据主导地位.随着大规模和超大规模集成电路的发展,对高非线性  $I-V$  特性、低压敏电压的小功率压敏电阻器的需求不断提高<sup>[1]</sup>. ZnO 压敏电阻的非线性源于晶界效应,而晶界组成及电流流过的晶界数决定了压敏电压的高低<sup>[2~4]</sup>.研究表明,增加 ZnO 晶粒尺寸,减小元件厚度,可有效提高 ZnO 压敏电阻的非线性,降低压敏电压.目前主要以高温烧结法,通过一定的添加剂控制晶粒生长,并采用片式元件制备技术等制备元片式、叠片式低压 ZnO 压敏陶瓷,其厚度的减小在工艺上受到较大限制<sup>[1]</sup>.采用薄膜技术制备的 ZnO 薄膜压敏电阻,其厚度可在几十纳米到几微米之间调节<sup>[5]</sup>,在制备小功率低压压敏电阻方面具有很好的潜力和优势<sup>[6~8]</sup>,而且薄膜型压敏电阻的研究对解决压敏电阻微观结构与传导机理的关系等问题也具有重要意义.

本工作是以直流气体放电活化反应蒸发沉积技术(gas discharge active reaction evaporation, GDARE),在较低的衬底温度(50~100℃)下制备出性能良好的 ZnO 压敏电阻薄膜,通过多次沉积可调节薄膜微观结构与 ZnO 晶粒生长,控制薄膜厚度,改善薄膜压敏特性.本文还研究了低温热处理对薄膜压敏特性的影响,旨在探索低能耗情况下获得高质量的 ZnO 低压压敏薄膜.

## 2 实验

采用 GDARE 技术,在低温下制备 ZnO 单层及多层压敏薄膜.衬底为洁净载玻片,采用 Ag 电极.纯金属锌粉作蒸发源,通入高纯氧气,维持氧分压在 13Pa,蒸镀电流 25~35A;对放电环加 750~800V 负高压,使氧气产生等离子体辉光放电,蒸发的锌被氧化,并在加速电场的作用下向基片沉积.衬底沉积温度为 50~100℃,单层膜沉积时间 15min.为获得理想的膜厚和晶体质量,维持相同的制备条件,更换蒸发源,进行二次、三次沉积,沉积时间均为 8min.

采用 Rigaku DMAX/VB X 射线衍射仪(Cu K $\alpha$  辐射源,  $\lambda = 0.154\text{nm}$ )分析 ZnO 薄膜的晶体结构,由 AJ-III 型原子力显微镜观察薄膜的表面形貌和表面粗糙度.在直流电压条件下测试单层及多层 ZnO 薄膜的  $I-V$  特性.

## 3 结果与讨论

### 3.1 薄膜表面形貌

图 1(a)和(b)分别为单次沉积和三次沉积 ZnO 薄膜的 AFM 图像.在单层 ZnO 薄膜沉积过程中,高压放电环区域内活化反应生成的 ZnO 分子从气相沉积至衬底上,加热的衬底为沉积的 ZnO 分子团簇提供了能量,使它们在表面迁移、扩散,结合到更稳定的晶格位置上.由于衬底温度较低,而加速电场

<sup>†</sup> 通信作者. Email: luhui@ecust.edu.cn

2006-03-10 收到,2006-04-29 定稿

的作用使沉积速率加快,因此晶粒竞相向上生长,形成单层 ZnO 薄膜的针柱晶状表面结构,如图 1(a)所示,且柱晶直径较小,尺寸分布比较均匀,平均粒径约为 55nm,柱晶间有较多孔隙,薄膜呈多孔性,膜厚约为 50nm.

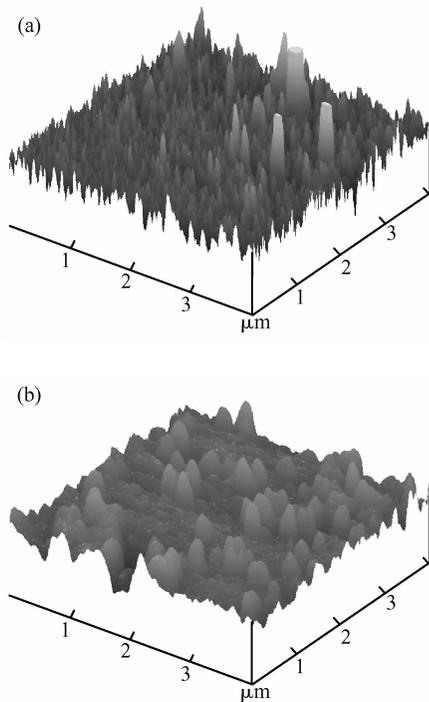


图 1 ZnO 薄膜的 AFM 图像 (a)单层膜;(b)多层膜

Fig.1 AFM images of ZnO thin films (a) Single-layered film;(b) Multilayered film

多层膜是在 ZnO 多晶薄膜衬底上生长的,在晶粒间界尤其是三叉晶界处有很大的成核几率,因此单层膜上高度突起的柱状晶尖端在多次蒸镀时失去成核优势。随着沉积延续而淹没或进一步长大,薄膜表面针尖状消失,呈椭球状突起,晶粒尺寸明显增加,平均粒径约为 85nm,且尺寸分布范围较大,有较多晶粒异常长大,粒径约在 200~350nm,膜厚约为 75nm,如图 1(b)所示。

### 3.2 薄膜晶体结构

图 2(a)和(b)分别给出了单层和多层 ZnO 薄膜的 XRD 谱.在  $2\theta = 34^\circ$  附近均有一沿(002)晶面的强而尖锐的衍射峰,表明单层和多层 ZnO 薄膜主要沿(002)晶面取向生长.由图 2(a)可知单层 ZnO 薄膜另有 4 个非(002)晶面的衍射峰,说明有部分其他取向的晶粒生成,薄膜具有多晶结构.而图 2(b)所示的多层 ZnO 薄膜的 XRD 谱中仅出现一个微弱的非(002)晶面的衍射峰,说明在 ZnO 薄膜上继续沉积多层薄膜时,非(002)晶面的生长受到抑制,但(002)晶面衍射峰强度也有所降低,背底明显加强。

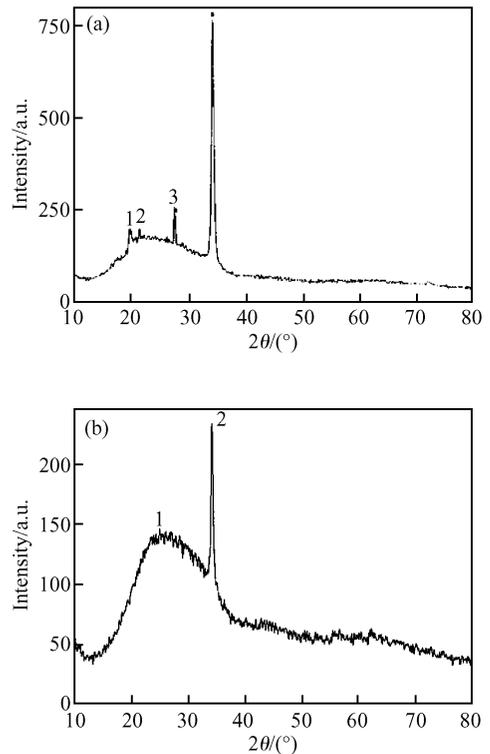


图 2 ZnO 薄膜的 XRD 谱 (a)单层膜;(b)多层膜

Fig.2 XRD patterns of ZnO films (a) Single-layered film;(b) Multilayered film

### 3.3 压敏特性

采用 GDARE 法,可在较低衬底温度下沉积具有一定主晶相的 ZnO 多晶压敏薄膜,经较低温度退火热处理后,可获得良好的非线性压敏特性.实验发现,200~300°C 温度范围内,热处理 3h 后,薄膜具有相对最为优良的压敏特性。

图 3(a)和(b)分别为单次沉积和三次沉积的 ZnO 薄膜样品在不同热处理温度下的  $I-V$  特性曲线.表 1 则是薄膜在不同热处理温度下的压敏特性参数.其中  $\alpha = \frac{\lg I_2 - \lg I_1}{\lg V_2 - \lg V_1}$  是非线性系数,  $V_1, V_2$  为  $I-V$  特性曲线上在击穿区域内取  $I_2 = 10I_1$  时所对应的电压值.  $V_{1mA}$  为压敏电压,即 ZnO 薄膜压敏电阻流过 1mA 电流时对应的电压值,通常在电流 1mA 附近 ZnO 压敏电阻的非线性达到最大。

表 1 不同温度热处理后 ZnO 薄膜的压敏参数

Table 1 Varistor parameters of ZnO films annealed at different temperatures

| 膜层  | 200°C    |             | 250°C    |             | 300°C    |             |
|-----|----------|-------------|----------|-------------|----------|-------------|
|     | $\alpha$ | $V_{1mA}/V$ | $\alpha$ | $V_{1mA}/V$ | $\alpha$ | $V_{1mA}/V$ |
| 单层膜 | 31.24    | 19.50       | 22.71    | 10.10       | 12.81    | 9.30        |
| 多层膜 | 61.54    | 20.10       | 22.28    | 10.50       | 8.41     | 10.10       |

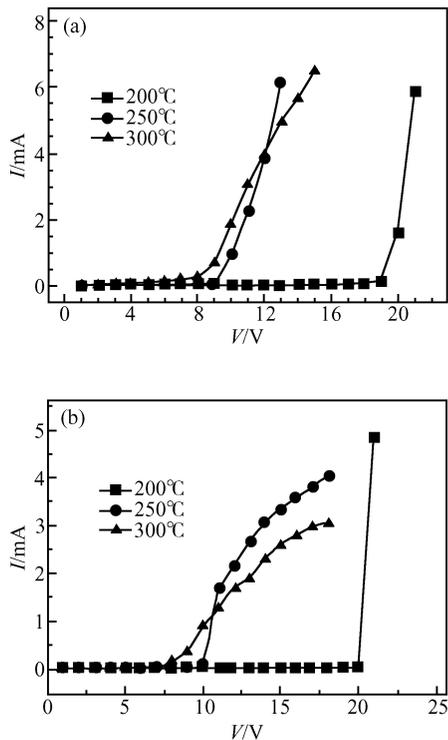


图 3 不同温度热处理后的 ZnO 薄膜  $I-V$  特性曲线 (a) 单层膜; (b) 多层膜

Fig. 3  $I-V$  characteristic curves of ZnO films annealed at different temperatures (a) Single-layered film; (b) Multilayered film

由图 3 和表 1 可见,经  $200^{\circ}\text{C}$  热处理后,薄膜具有较高的非线性  $I-V$  特征,尤其是经过三次沉积后获得的多层 ZnO 薄膜,非线性系数  $\alpha$  高达 61.54,压敏电压  $V_{1\text{mA}}$  为 20.10V,响应非常快,具有较优秀的低压保护特性.我们认为,采用 GDARE 法沉积的 ZnO 薄膜,具有多孔性纳米晶粒结构,晶粒间吸附了较多的氧,具有很强的晶界效应,表现出较高的非线性  $I-V$  特性.而通过多次沉积,薄膜的平均粒径增加,生成了部分大尺寸晶粒,提高了晶界层质量.这是造成多层 ZnO 薄膜非线性系数  $\alpha$  远高于单层膜的主要原因.虽然多层膜的厚度增加,会导致压敏电压的升高,但平均粒径也显著增加,使晶界数减少,因此,其压敏电压略高于单层膜,均在 20V 左右,见表 1.

随退火热处理温度的升高,单层膜和多层膜的压敏电压均明显降低. $250^{\circ}\text{C}$  热处理后,单层和多层 ZnO 薄膜的压敏电压都比  $200^{\circ}\text{C}$  热处理时降低 10V 左右,但进一步升高热处理温度,压敏电压下降幅度明显减弱.同时,随退火热处理温度的升高,非线性系数减小,且多层膜的非线性系数减退幅度远大于单层膜,即多层 ZnO 薄膜非线性特性对热处理温度更为敏感.晶粒间吸附氧的变化,可能是造成 ZnO

薄膜压敏特性随热处理温度变化的主要因素.随着热处理温度的升高,晶粒间界面吸附氧发生解析,晶界势垒降低,使压敏电压降低,同时也导致  $I-V$  非线性下降.有关退火热处理温度对 ZnO 单层及多层膜结构与压敏特性影响机理的研究正在开展进一步的实验工作.

## 4 结论

本文以 GDARE 法在较低温度下,采用单次和多次沉积,制备了单层及多层 ZnO 薄膜.薄膜表面结构由单层膜的针柱晶状结构变为多层膜的椭球状突起结构,ZnO 晶粒主要以 (002) 晶面取向生长.多层膜的厚度增加,晶粒明显长大,表面平整度提高.

在  $200\sim 300^{\circ}\text{C}$  低温退火处理后,薄膜具有良好的压敏特性.控制热处理温度,可有效调节薄膜的压敏参数.在  $200^{\circ}\text{C}$  退火热处理后,多层 ZnO 薄膜的非线性系数达到 61.54,压敏电压 20.10V.升高热处理温度,可明显降低单层及多层 ZnO 薄膜的压敏电压,且同一热处理温度下,单层膜的压敏电压低于多层膜.非线性系数随热处理温度的升高而下降,多层膜的下降幅度更大.

在应用研究中,可根据需要,采用多次沉积制备多层 ZnO 压敏薄膜获得高非线性特性,对单层膜提高热处理温度可有效降低压敏电压.本实验在低温下沉积,并用较低温度进行热处理得到了性能良好的 ZnO 压敏薄膜,这对低能耗下开发小功率低压 ZnO 压敏薄膜电阻及探索 ZnO 压敏电阻传导机理具有重要的意义.

## 参考文献

- [1] Zhang Congchun, Zhou Dongxiang, Gong Shuping. The development of research on low-voltage ZnO varistor. Journal of Functional Materials, 2001, 32(4): 343 (in Chinese) [张丛春, 周东祥, 龚树萍. 低压 ZnO 压敏电阻材料研究及发展概况. 功能材料, 2001, 32(4): 343]
- [2] Hennings D, Hartung R, Reijnen P L. Grain size control in low-voltage varistors. J Am Ceram Soc, 1990, 73(3): 645
- [3] Yen A J, Lee Y S, Tseng T Y. Electrical properties of multi-layer-chip ZnO varistors in a moist-air environment. J Am Ceram Soc, 1994, 77(11): 3011
- [4] Yu Zhengguang, Yang Bangchao. Study on interfacial electrical properties of ZnO varistor. Journal of Functional Materials, 2004, 35(6): 709 (in Chinese) [禹争光, 杨邦朝. ZnO 压敏电阻界面导电特性研究. 功能材料, 2004, 35(6): 709]
- [5] Shen Wenjuan, Wang Jun, Duan Yan, et al. Effects of thickness on properties of ZnO films grown on Si by MOCVD. Chinese Journal of Semiconductors, 2005, 26(11): 2069
- [6] Horio N, Hriamatsu M, Nawata M, et al. Preparation of zinc oxide/metal oxide multilayered thin films for low-voltage varistors. Vacuum, 1998, 51 (4): 719

- [7] Jia Rui, Wu Guangming, Song Shigeng, et al. ZnO-based thin film varistor prepared by spray pyrolysis. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 1999, 27(4):123 (in Chinese) [贾锐, 武光明, 宋世庚, 等. 喷雾热分解法制备 ZnO 系低压压敏薄膜. *硅酸盐学报*, 1999, 27(4):123]
- [8] Jiang Shenglin, Lin Ruzhan, Zeng Yike, et al. Effect of annealing temperature on the electrical properties of low voltage ZnO-based ceramic film. *Chinese Journal of Materials Research*, 2005, 19(1):102 (in Chinese) [姜胜林, 林汝湛, 曾亦可, 等. 退火温度对 ZnO 陶瓷薄膜低压压敏特性的影响. *材料研究学报*, 2005, 19(1):102]

## Effects of Heat Treatment on the Varistor Performance of ZnO Thin Films Deposited at Low Temperatures

Xia Jiaozhen, Lu Hui<sup>†</sup>, Wang Pu, Xu Xiaofeng, and Du Minggui

(*Department of Physics, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China*)

**Abstract:** Single-layer and multilayer ZnO thin films are deposited by means of gas discharge active reaction evaporation through single and multiple depositions at relatively lower temperatures. AFM and XRD patterns show that these films possess multicrystal fabric that gives priority to (002), and the grain dimension of the multilayer ZnO film is increased. A multilayer ZnO film with a nonlinear coefficient of 61.54 and varistor voltage of 20.10V can be obtained at a 200°C annealing temperature. The varistor voltage can be reduced significantly by increasing the annealing temperature within a certain range. The mechanism behind the effect of different layers and annealing temperature on varistor characteristics of ZnO thin films is also discussed.

**Key words:** ZnO thin film; low temperature; layer; heat treatment; varistor voltage; nonlinearity coefficient

**PACC:** 8140

**Article ID:** 0253-4177(2006)10-1763-04

<sup>†</sup> Corresponding author. Email: luhui@ecust.edu.cn

Received 10 March 2006, revised manuscript received 29 April 2006