

文章编号: 0258-7025(2007)01-0130-05

原子层热电堆材料的激光感生热电电压

崔文东¹, 张 辉¹, 张国勇¹, 胡骏涛¹, 戴永年², 张鹏翔¹

(¹ 昆明理工大学光电子新材料研究所, 云南 昆明 650051; ² 云南省有色金属真空冶金重点实验室, 云南 昆明 650091)

摘要 测量了 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO), $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ (LPMO) 和 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (LSCO) 三种薄膜在不同激光波长下的激光感生热电电压(LITV)。利用脉冲激光沉积(PLD), 在 LaAlO_3 倾斜衬底上制备了钙钛矿结构的三种薄膜, 并用电脑采集系统和锁相斩波系统对激光感生热电电压信号进行测量。发现不同波长下信号的灵敏度和响应时间各不相同, 激光波长为 532 nm 和 632.8 nm 时 LSMO 灵敏度最大而 LSCO 最小, 但响应时间恰好相反。波长为 808 nm 时 LPMO 灵敏度最好。

关键词 薄膜; 激光感生热电电压信号; 泽贝克(Seebeck)系数; 锁相放大器

中图分类号 TN 249; O 484.4⁺2 **文献标识码** A

Laser Induced Thermoelectric Voltage of Atomic Layer Thermopile Materials

CUI Wen-dong¹, ZHANG Hui¹, ZHANG Guo-yong¹,
HU Jun-tao¹, DAI Yong-nian², ZHANG Peng-xiang¹

¹*Institute of Advanced Materials for Photoelectronics,*

Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan 650051, China

²*Key Laboratory of Vacuum Metallurgy of Nonferrous Metals of Yunnan Province, Kunming, Yunnan 650091, China*

Abstract Laser induced thermoelectric voltage (LITV) signals from thin films of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO), $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ (LPMO) and $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (LSCO) were measured at different wavelengths. The three thin films grown on vicinal cut LaAlO_3 single crystal substrate were prepared by pulsed laser deposition (PLD). Computer controlled system with lock-in amplifier was used to measured LITV signal. It was found that sensitivity and time response were different at different wavelengths. At wavelengths of 532 nm and 632.8 nm, the sensitivity of LSMO was the largest and that of LSCO was the smallest, but the time response of LSMO and LSCO was opposite. However, the LPMO has the largest sensitivity at wavelength of 808 nm.

Key words thin films; laser induced thermoelectric voltage signal; Seebeck coefficient; lock-in amplifier

1 引 言

1990 年 C. L. Chang 等首先在倾斜衬底上生长的高温超导材料 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) 薄膜中观察到激光感生热电电压效应^[1]。此后近 5 年的大量研究表明, 这是一种基于各向异性泽贝克(Seebeck)效应发生的现象^[2,3]。1999 年 H.-U. Habermeier 等发现, 将 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 类薄膜蒸镀到倾斜

SrTiO_3 单晶衬底上, 用脉冲激光照射时也有激光感生热电电压(LITV)出现^[4,5]。人们称这类材料为原子层热电堆材料。该效应可用于激光(远红外至紫外)能量测定、激光剖面成像、热辐射探测、毫米波探测等领域^[6,7]。与传统的探测器相比激光感生热电电压器件具有工作波长宽(从毫米波到远红外到紫外)、响应时间短(从纳秒到皮秒)、无需加偏置电压或电流和工作于室温等特点, 受到广泛关注。最

收稿日期: 2006-06-28; 收到修改稿日期: 2006-09-02

基金项目: 国家自然科学基金(10274026)和云南省自然科学基金(1999E0003Z)资助项目。

作者简介: 崔文东(1978—), 男, 黑龙江省勃利县人, 硕士研究生, 主要从事强关联材料的研究。

E-mail: aaacwdyhd@yahoo.com.cn

导师简介: 张鹏翔(1942—), 男, 辽宁人, 教授, 博士生导师, 主要从事强关联材料的研究。E-mail: pxzhang@iampe.com

近,谈松林等^[8]发现在倾斜 SrTiO₃, LaAlO₃ 单晶衬底上蒸镀的 La_{1-x}Pb_xMnO₃ (LPMO), La_{1-x}Sr_xMnO₃ (LSMO), La_{1-x}Sr_xCoO₃ (LSCO) 薄膜,在紫外脉冲激光照射下都产生热电电压。但在其他波段是否也有激光感生热电电压现象,这些膜在不同波长下灵敏度有什么不同,都是尚未研究的问题,这一研究对这些新型材料的应用十分重要。本文针对此问题,对 LPMO, LSCO, LSMO 三种薄膜进行了几种激光波长下激光感生热电电压的测量,发现在可见光区的 532 nm 和 632.8 nm 下 LSMO 的灵敏度最高,而红外 808 nm 下 LPMO 的灵敏度最高,紫外 248 nm 下 LSCO 响应时间最快。

2 原 理

两种金属接成闭合回路并使两个接头处的温度不同时,在闭合回路中会有电流形成,开路下则有电压产生,这一现象叫作温差电效应即泽贝克效应。具有各向异性的晶体材料中也有温差电效应,如倾斜衬底上生长的薄膜。微观上可以认为导电层和绝缘层就是一组热电元件。当用脉冲激光照射薄膜时在薄膜上下表面形成温差,由于张量的泽贝克元产生了一个横向(平行薄膜表面方向)的温差电势。所以称图 1 所示的结构为原子层热电堆器件^[1~3]。H. Lengfellner 等^[3,9,10]最先导出了热电压的表达式

$$U_x = \Delta T_z (S_{ab} - S_c) \frac{l_x}{2d} \sin(2\alpha), \quad (1)$$

式中 U_x 为沿 x 方向在长度 l_x 内获得的电压; ΔT_z 为沿 z 轴方向薄膜上下表面产生的温差; $(S_{ab} - S_c)$ 为 ab 面和 c 方向泽贝克系数差; d 为薄膜厚度; α 为外延薄膜法向对 c 轴的倾角。此后 2002 年张鹏翔等基于平面热源串联网热扩散模型推导出更为准确包含时间因子的激光感生热电电压公式^[11]

$$U(t) = \frac{\alpha_0 E l \sin(2\alpha)}{4d\rho c_0 \sqrt{\pi Dt}} (S_{ab} - S_c) (e^{-\frac{z^2}{4Dt}} - e^{-\frac{z^2}{4Dt}}), \quad (2)$$

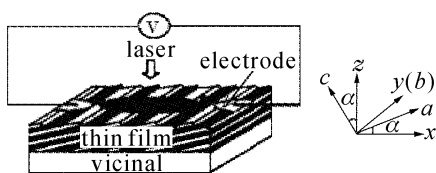


图 1 倾斜衬底上生长的薄膜的原子层热电堆及泽贝克效应模型

Fig. 1 Atomic layer thermopile and Seebeck effect model of thin film grown on vicinal substrate

式中 α_0 为光吸收系数; E 为脉冲激光能量; α 为衬底的倾斜角度; ρ 为薄膜材料的密度; c_0 为材料的比热容; D 为热扩散系数; t 为时间因子; δ 为光穿透薄膜的深度。由(2)式可知激光感生热电电压和材料的各种参数如光吸收系数 α_0 , 热扩散系数 D 等有关,此式为设计实用器件奠定了物理基础。

3 样品制备

薄膜用脉冲激光溅射法(PLD)^[12]在倾角为 15° 的 LaAlO₃ (LAO) 倾斜衬底上制备。先用陶瓷工艺烧结出多晶靶材,经 X 光检验确认是所需成分且杂相少于 1% 时,便可用于制作薄膜。脉冲激光用 LPX300I 型准分子激光器,其工作气体为 KrF,输出的激光波长为 248 nm,脉冲宽度为 25 ns,能量为 500 mJ,以 5 Hz 的重复频率工作。紫外激光脉冲入射到置于真空室中的靶材上,一般真空室的真空度为 $(10 \sim 7) \times 10^2$ Pa,氧分压为 40 Pa。为了提高外延薄膜的质量,衬底必须加热到适当的有利于薄膜外延生长的温度。生长完成之后的薄膜在 780 °C 一个大气氧压下退火 1 h。制成的薄膜经 X 光测量确认质量,进行光刻、蒸镀电极,形成 1 mm × 1 mm 面积的光敏面并封入如图 2 所示的测量探头中,便可用于不同波长下激光响应的测量。

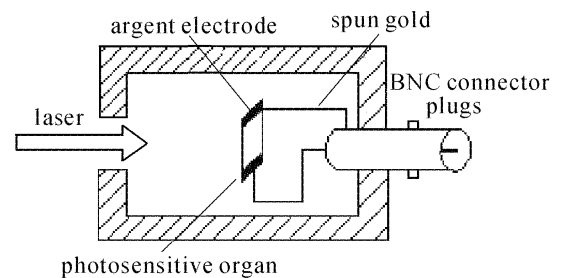


图 2 探头示意图

Fig. 2 Structure of detector

4 激光感生热电电压信号的测量系统

采用两种方式测量激光在薄膜上感生的热电电压。当使用脉冲激光作光源时,感生电压的大小、形状可直接用快响应示波器测量,所用的测量系统框图如图 3 所示。用该系统也可测量不同环境温度下感生电压的变化。

使用连续激光作光源时对激光光源斩波,对相应的探测信号进行锁相放大(见图 4)。使用一根同轴电缆(BNC)线将激光感生热电电压信号传输到锁相放大器。调整锁相放大器的各参数,获得稳定

的测量值。读取锁相放大器上的电压值即为相应激光功率下的信号幅度。

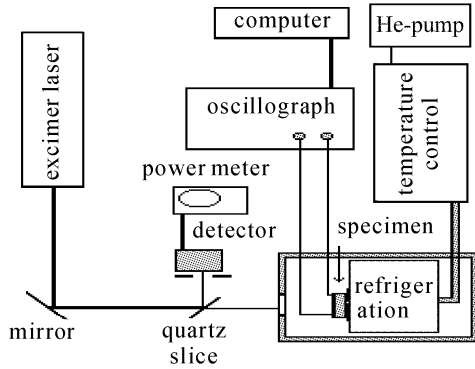


图 3 以脉冲激光作光源测量薄膜激光感生热电电压的测量系统

Fig. 3 LITV measurement system for pulsed laser output

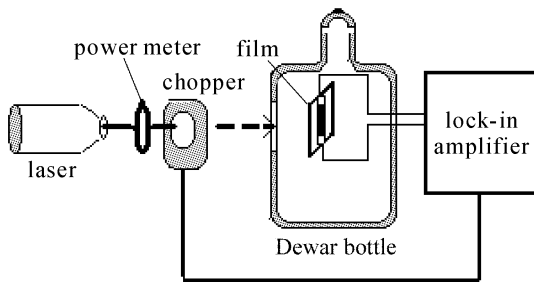


图 4 用连续激光作光源测量薄膜激光感生热电电压的测量系统

Fig. 4 LITV measurement system for continuing laser output

5 实验结果与分析

5.1 准分子脉冲激光器

按图 3 所示测量了准分子激光器 (Lambda Physik 产品, 型号为 LPX300I) 工作气体为 KrF 时 (激光波长为 248 nm) 三种薄膜的响应。LSCO, LPMO, LSMO 信号波形分别如图 5(a), (b), (c) 所示。以波形的半高宽 τ 作为响应时间, LSCO, LPMO 和 LSMO 响应时间分别为 25 ns, 100 ns 和 500 ns。相比之下, LSCO 响应时间最快, LSMO 响应时间最慢。

激光感生热电电压信号是由薄膜上下表面温差产生的, 因此温差达到热平衡的速度和信号的响应时间有紧密联系, 而热扩散系数 D 是热平衡速度的重要参数, 所以材料的热扩散系数 D 是影响激光感生热电电压信号响应时间 τ 大小的重要因素, 公式 (2) 可以化简为

$$U(t) = \frac{A_1}{\sqrt{tD}} (e^{-\frac{A_2}{tD}} - e^{-\frac{A_3}{tD}}), \quad (3)$$

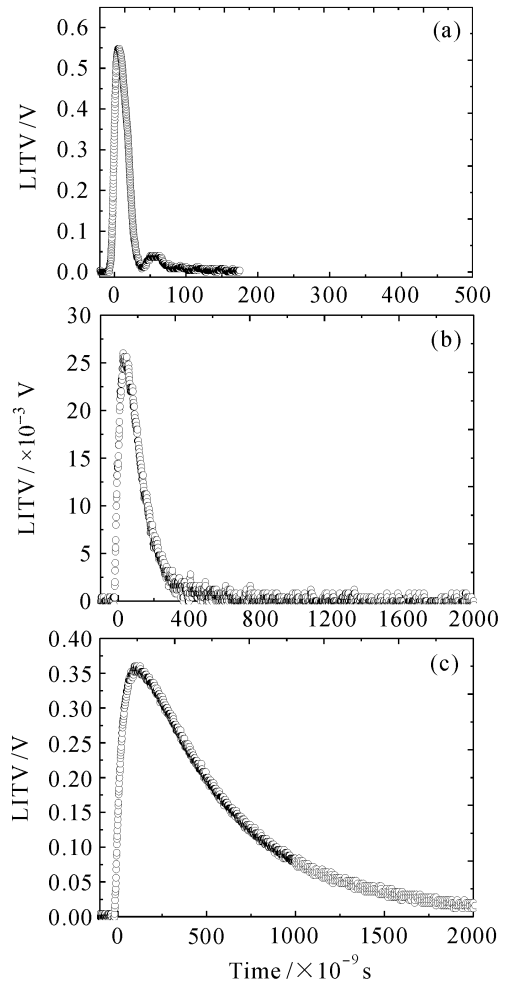


图 5 在脉冲激光波长为 248 nm 下薄膜激光感生热电电压的响应波形

(a) LSCO 薄膜; (b) LPMO 薄膜; (c) LSMO 薄膜

Fig. 5 Time response waveforms of three thin films at 248 nm pulsed laser (25 ns pulse duration)

(a) LSCO; (b) LPMO; (c) LSMO

$$\text{其中 } A_1 = \frac{\alpha_0 E l \sin(2\alpha)}{4d\rho c_0 \sqrt{\pi}} (S_{ab} - S_c), A_2 = -\frac{\delta^2}{4}, A_3 = -\frac{d^2}{4}.$$

当假设 A_1, A_2, A_3 为定值而改变 D 时感生电压的时间关系如图 6 所示, 即 D 越大半高宽 τ 越短。众所周知, 材料的热扩散系数 D 又与材料的电导率 σ 有密切关系。一般有

$$D = \frac{k_B T}{ne^2 \sigma}, \quad (4)$$

式中 k_B 为玻耳兹曼常数, T 为温度, n 为电子浓度, e 为电子电荷。由于材料的热扩散系数 D 与电导率和电子浓度比值 σ/n 为正比关系。因此 σ/n 越大, 薄膜材料的激光感生热电电压信号响应时间 τ 越短; LSCO 为导电的氧化物薄膜, 其电导率接近金属, 所以 LSCO 的 σ/n 比值最大响应时间最短, LSMO 的

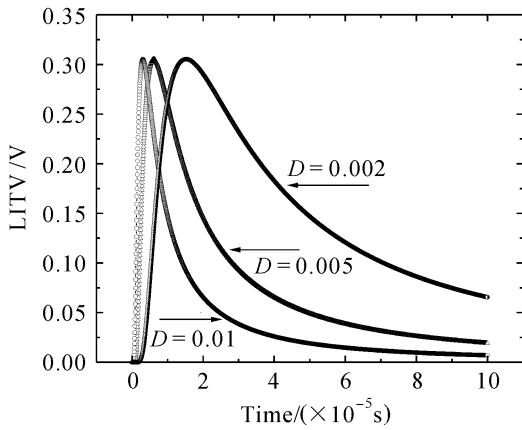


图 6 不同热扩散系数 D 的波形图

Fig. 6 Time response waveform with different thermal diffusion coefficient

σ/n 比值最小响应时间最长。

5.2 连续激光

用图 4 可以准确测量不同激光功率下几种薄膜的响应。连续激光分别采用波长为 532 nm 的半导体激光器抽运固体倍频激光器、波长为 632.8 nm 的氩氦气体激光器、波长为 808 nm 的半导体激光器。感生电压峰值与激光功率的关系如图 7 所示，激光功率 E 由激光器自身的功率计显示读出。依据图 7 的测量，可以定义不同波长下薄膜的激光感生热电电压灵敏度，即感生热电电压依功率上升而上升的斜率，结果列入表 1 中。表 1 表明在 532 nm 和 632.8 nm 下 LSMO 的灵敏度最高，而 LSCO 灵敏度最低，在 808 nm 下 LPMO 的灵敏度最高而 LSCO 最低。这些结果对实际设计器件选择材料是重要的。

表 1 三种激光波长下三种薄膜的激光感生热电电压灵敏度

Table 1 LITV sensitivity of three thin films at three wavelengths

Films	LSMO	LPMO	LSCO
Wavelength /nm	/(nV/mW)	/(nV/mW)	/(nV/mW)
532	9.6 ± 0.3	5.9 ± 0.2	4.9 ± 0.1
632.8	17.3 ± 0.8	9.8 ± 0.2	5.4 ± 0.1
808	5.3 ± 0.3	8.0 ± 0.2	3.1 ± 0.02

所测薄膜的厚度 d ，长度 l 和衬底的倾斜角度 α 都相同，热扩散系数 D 只影响响应时间 τ 并不影响峰值电压(参见图 6)。公式(2)中其他参数对于感生热电电压的影响相对泽贝克系数 $(S_{ab} - S_c)$ 和光吸收系数 α_0 来说是很小的，可以近似认为是常数。可

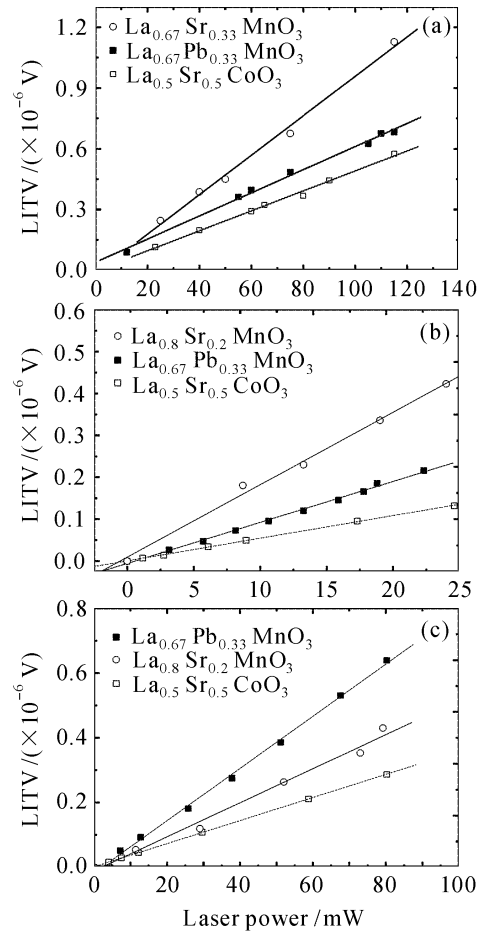


图 7 三种激光波长下薄膜激光感生热电电压随激光功率的变化

Fig. 7 LITV signals at three wavelengths (a) 532 nm; (b) 632.8 nm; (c) 808 nm

知灵敏度主要与 ab 面和 c 方向泽贝克系数差 $(S_{ab} - S_c)$ 和光吸收系数 α_0 有关。三种薄膜的 $(S_{ab} - S_c)$ 是不同的，寻找 $(S_{ab} - S_c)$ 大的材料是今后研究的重要课题。为了找到针对某一波长下灵敏度高的材料，在测量 $(S_{ab} - S_c)$ 的同时，也要测量不同薄膜的光吸收系数 α_0 随入射波长的变化。

6 结 论

在紫外至红外(248~808 nm)的很宽的波长范围内，LSMO, LPMO, LSCO 三种钙钛矿薄膜都有很好的激光响应。可以用它们制作成新型室温下工作的宽波段、快响应的激光功率计。在紫外脉冲激光(248 nm)照射下 LSCO 有最快的时间响应，而 LSMO 则在 532 nm 和 632.8 nm 下有最高的灵敏度，LPMO 在 808 nm 下有最高的灵敏度。根据不同波长下不同灵敏度和响应时间的要求可以选用不同的薄膜材料。由于这些材料都是钙钛矿结构的过渡族金属氧化物，将不同的材料进行组合合成是不难实

现的,因此实现综合的高灵敏、快响应(纳秒至皮秒)激光探测是可能的。

参 考 文 献

- 1 C. L. Chang, A. Kleinhammes, W. G. Moulton *et al.*. Symmetry-forbidden laser-induced voltages in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [J]. *Phys. Rev. B*, 1990, **41**(16):11564~11567
- 2 K. L. Tate, R. D. Johnson, C. L. Chang *et al.*. Transient laser-induced voltages in room-temperature films of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [J]. *Appl. Phys.*, 1990, **67**(9):4375~4376
- 3 H. Lengfellner, S. Zeuner, W. Prettl *et al.*. Thermoelectric effect in normal-state $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ film [J]. *Europhysics. Lett.*, 1994, **25**(5):375~378
- 4 H.-U. Habermeier, X. H. Li, P. X. Zhang *et al.*. Anisotropy of thermoelectric properties in $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ thin films studied by laser-induced transient voltage [J]. *Solid State Commun.*, 1999, **110**:473~478
- 5 X. H. Li, H.-U. Habermeier, P. X. Zhang. Laser-induced off-diagonal thermoelectric voltage in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ thin films [J]. *Magn. Magn. Mater.*, 2000, **211**:232~237
- 6 Zhang Pengxiang, Li Guozhen, Zhang Yan *et al.*. Room temperature light-thermo-detector made of high- T_c superconductor [J]. *Acta Physica Sinica*, 1998, **7**(11):810~816 (over sea)
- 7 Zhang Pengxiang, Wen Xiaoming, Gu Meimei *et al.*. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin film room-temperature laser power meter [J]. *Chinese J. Lasers*, 2002, **A29**(3):205~208
张鹏翔,文小明,顾梅梅等. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜激光功率计[J]. *中国激光*, 2002, **A29**(3):205~208
- 8 Tan Songlin, Zhang Hui, Cui Wendong *et al.*. Laser induced thermoelectric voltage effect in $\text{La}_{0.67}\text{Pb}_{0.33}\text{MnO}_3$ thin films doped with Ag [J]. *Acta Physica Sinica*, 2006, **55**(8):4226~4231
谈松林,张辉,崔文东等. Ag掺杂的 $\text{La}_{0.67}\text{Pb}_{0.33}\text{MnO}_3$ 薄膜中激光感生热电电压效应[J]. *物理学报*, 2006, **55**(8):4226~4231
- 9 K. Robl, G. Schlaffer, C. Oprea *et al.*. Photovoltaic signals in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films due to laser-induced magnetic flux redistribution [J]. *Phys. C*, 1995, **249**(3-4):333~338
- 10 Th. Zahner, R. Stierstorger, S. Reindl *et al.*. Picosecond thermoelectric response of thin $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films [J]. *Phys. C*, 1999, **313**(1-2):37~40
- 11 P. X. Zhang, W. K. Lee, G. Y. Zhang. Time dependence of laser-induced thermoelectric voltages in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**(21):4026~4028
- 12 D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X. D. Wu *et al.*. Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin film using pulsed laser evaporation from high T_c bulk material [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**(8):619~621