

文章编号: 0258-7025(2009)05-1214-04

利用激光感生热电电压效应测量薄膜的各向异性泽贝克系数

胡俊涛¹ 李洪山¹ 朱杰¹ 张国勇² 张鹏翔¹

(¹昆明理工大学光电子材料研究所, 云南 昆明 650051;
²中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家实验室, 安徽 合肥 230026)

摘要 利用激光对半无限大物体加热的一维热传导模型, 分析 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LCMO) 薄膜在 KrF 准分子激光照射下的温度变化。在纳秒级激光单次脉冲照射下, 薄膜表面温度与照射时间的平方根成正比。并通过拟合 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 薄膜在此激光照射下的感生电压响应信号, 得到薄膜的时间常数为 $1.39 \mu\text{s}$ 。利用薄膜厚度与时间常数的关系, 计算出薄膜的热扩散系数及热穿透深度, 分别为 $4.5 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ 和 71 nm 。根据测量到的脉冲响应信号的时间常数, 将激光感生电压公式中薄膜厚度与热扩散系数参量简化, 得到一种求各向异性泽贝克 (Seebeck) 系数的方法, 计算出 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 的各向异性泽贝克系数为 $2.80 \mu\text{V}/\text{K}$ 。

关键词 薄膜; 激光感生电压; 泽贝克系数; 激光感生热电电压; 一维热传导

中图分类号 TN249; O484.5 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL20093605.1214

Method of Measuring Anisotropy Seebeck Coefficient of Thin Film Based on Laser Induced Thermoelectric Voltage Effect

Hu Juntao¹ Li Hongshan¹ Zu Jie¹ Zhang Guoyong² Zhang Pengxiang¹

(¹*Institute of Advanced Materials for Photoelectronics, Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan 650051, China*
²*Hefei National Laboratory for Physical Science at Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230026, China*)

Abstract An analytical formula of temperature distribution in $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LCMO) film irradiated by KrF excimer laser is presented using one-dimensional thermodiffusion model. The relation between surface temperature and irradiation duration of pulsed laser is obtained. Fitting the laser induced thermoelectric voltage (LITV) response waveform of LCMO film, it shows that the time constant is $1.39 \mu\text{s}$. The thermal diffusion coefficient and conduction length of the film are calculated, and the results are $4.5 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ and 71 nm respectively. Based on the time constant and a simplified LITV formula, the anisotropy Seebeck coefficient of thin films can be deduced, and it is $2.80 \mu\text{V}/\text{K}$ for LCMO.

Key words thin films; laser induced voltage; Seebeck coefficient; laser induced thermoelectric voltage; one-dimensional heat conduction

1 引言

自 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 高温超导激光感生热电电压效应 (LITV) 被发现以来, 生长在倾斜衬底上的高温超导材料的激光感生热电电压效应引起物理和材料

学研究领域的极大关注^[1]。这是因为基于此效应制备的光电探测器有着极快的响应时间 (ps~ns) 和很宽的探测光谱, 且有无需偏置、制冷等优点。后来我们小组的研究发现, 以 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 为代表的钙

收稿日期: 2008-06-09; 收到修改稿日期: 2008-08-03

基金项目: 国家自然科学基金 (10274026)、中国博士后科学基金和云南省自然科学基金 (1999E0003Z) 资助课题。

作者简介: 胡俊涛 (1983-), 男, 硕士研究生, 主要从事强关联材料的研究。E-mail: tom831120@163.com

导师简介: 张鹏翔 (1942-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事拉曼、光电子材料的研究。E-mail: pxzhang@hotmail.com

钛矿结构的氧化物也有此效应^[2~4],并基于此效应制备了宽光谱、快响应探测器的锥形^[5~7],这大大地拓宽了原子层热电堆材料的范畴。此外,通过对 LITV 的研究也可以对材料性质提供特别的信息。

LITV 效应的机理是由各向异性的泽贝克(Seebeck)系数导致的,寻找泽贝克系数大的材料对提高探测的灵敏度有着极为重要的意义。由于影响薄膜热力学性能参数的因素众多,导致诸多参数不易测量。本文选取研究得较为成熟的 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LCMO) 为例,利用简化的一维半无限大模型,结合 LITV 测量中获得的薄膜脉冲响应电压的波形,引入 LITV 信号脉冲响应的时间常数,根据时间常数与薄膜厚度及薄膜热扩散系数的关系,得到一种简易的测量泽贝克系数的方法。

2 物理模型

对于生长在倾斜衬底上的 LCMO 薄膜,其感生电压效应由各向异性的泽贝克效应所致,薄膜生长示意图如图 1。图中 n 为垂直薄膜表面方向, c 方向为薄膜沿倾斜衬底生长的单晶 c 轴。

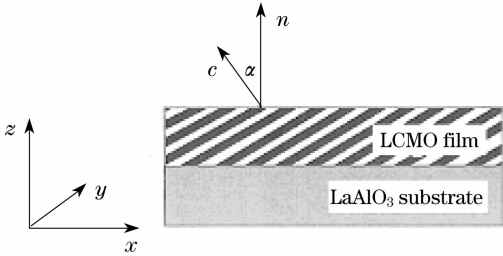


图 1 生长在倾斜 LaAlO_3 (LAO) 衬底上的 LCMO 示意图

Fig. 1 Schematic program of LCMO film growing on tilted LAO substrate

Lengfellner 等利用原子层热电堆模型导出了薄膜感生电压峰值表达式为

$$V = \frac{l \sin(2\alpha)}{2} (S_{ab} - S_c) \nabla_z T_z, \quad (1)$$

式中 l 为薄膜长度, α 为衬底倾斜角度, $S_{ab} - S_c$ 为泽贝克系数张量在 ab 面和 c 轴分量的差, $\nabla_z T_z$ 为沿 z 方向的温度梯度。

激光束照射 LCMO 薄膜,一部分被薄膜吸收,一部分被反射,对于 248 nm 激光照射,激光在薄膜表面很小的深度被吸收(10 nm 量级)。入射光子被薄膜自由电子吸收后,激光能量在很短的时间内转化为晶格的振动,使材料的温度上升^[8,9]。由于激光光斑尺寸大于激光脉冲作用时间内的热传播长度,则可近似地按一维热传导问题处理^[10],热传导方

程为

$$\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - \frac{1}{D} \frac{\partial T}{\partial t} = 0. \quad (2)$$

假设薄膜未受激光照射前,初始温度为 0°C ,且激光功率密度 P 在时间和空间域均为均匀分布,脉冲宽度为 τ_0 ,则

$$P(z) = \begin{cases} P, & 0 \leq t \leq \tau_0 \\ 0, & t < 0 \end{cases}, \quad (3)$$

此时,边界条件可写为

$$\left. \begin{aligned} z = 0, & -\kappa \frac{dT}{dz} = \alpha_0 P \\ z = \infty, & t = 0, T = 0 \end{aligned} \right\}, \quad (4)$$

解(2)~(4)式得 t 时刻垂直于薄膜表面任意深度处的温度

$$T(z, t) = \frac{2\alpha_0 P}{\kappa} \sqrt{Dt} \operatorname{ierfc}\left(\frac{z}{\sqrt{Dt}}\right), \quad (5)$$

式中 α_0 为薄膜表面对光的吸收率, D 为热扩散系数, κ 为薄膜热导率, ierfc 为互补误差函数,且有

$$\begin{aligned} \operatorname{erfc}(x) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty \exp(-z^2) dz \\ \operatorname{ierfc}(x) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp(-x^2) - x[1 - \operatorname{erfc}(x)]. \end{aligned} \quad (6)$$

在 $z=0$,即薄膜表面处,温度为

$$T(0, t) = \frac{2\alpha_0 P}{\kappa} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}, \quad (7)$$

(7)式表明薄膜表面温度与脉冲加热时间的平方根成正比。由(5)式可知热穿透深度为 $\delta = \sqrt{4Dt}$,当 $z = \sqrt{4Dt}$ 时, ierfc 趋于零,表明在远离薄膜表面处,温度无明显增高^[11]。同理,脉冲结束后,薄膜表面的降温表达式为

$$T(0, t) = \frac{2\alpha_0 P}{\kappa} \sqrt{\frac{D}{\pi}} (\sqrt{t} - \sqrt{t - \tau_0}). \quad (8)$$

3 测量及讨论

实验所用 LCMO 薄膜由脉冲激光沉积法(PLD)制备。经 X 射线衍射(XRD)仪检测,薄膜沿衬底倾斜方向近外延生长,与 LAO 衬底晶格失配度为 1.6%。将样品两端做上银电极,留光敏面长度 1 mm。

LITV 的实验中,激光源为 KrF 准分子激光,波长 248 nm,脉冲宽度 28 ns。到达样品表面的激光能量密度约为 $0.24 \text{ mJ}/\text{mm}^2$,用 TEK210 记忆示波器记录下薄膜的感生电压,典型的响应信号如图 2。

由图 2 可知,激光感生电压峰值为 0.54 V ,半峰全宽为 $1.12 \mu\text{s}$ 。实线部分为感生电压信号的下

降沿及其指数函数衰减的拟合曲线。

电压下降沿可以认为是薄膜热衰减过程,温度与时间遵循指数衰减关系。利用指数函数 $V = V_p e^{-t/\tau}$ 对电压信号的下降沿拟合,得到下降沿时间常数 $\tau = 1.39 \mu\text{s}$ 。薄膜的厚度、热扩散系数直接影响薄膜响应时间的快慢。文献[12]根据薄膜的 LITV 信号,导出了时间常数、薄膜厚度及薄膜的热扩散系数的关系。时间常数 $\tau = RC$,薄膜热容 $C = c_o Ad$,热阻 $R = d/\kappa Ac_o$ 为单位体积热容, A 为薄膜感光面积, d 为薄膜厚度。对于脉冲辐射,热扩散系数 $D = \kappa/c$,即得

$$\tau = d^2/D, \tag{9}$$

将膜厚 250 nm 代入解得 $D = 4.5 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$, $\delta = 71 \text{ nm}$ 。薄膜倾斜角 $\alpha = 15^\circ$,热导率 κ 取 $1.8 \text{ mW}/(\text{mm} \cdot \text{K})$ [13]。LCMO 薄膜在单光子能量 5 eV 附近有较强的吸收峰[14],忽略表面的反射,取薄膜吸收能量密度为 $0.24 \text{ mJ}/\text{mm}^2$,激光器脉冲宽度为 28 ns,结合(7),(8)式,拟合出在此激光照射下,薄膜表面的温度变化曲线如图 3 所示,插图为薄膜表面升温曲线。

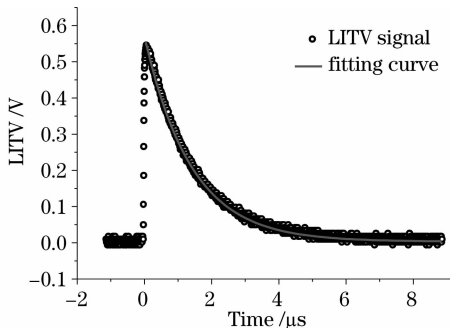
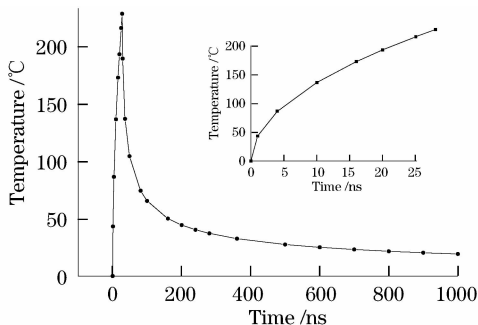


图 2 准分子激光照射下 LCMO 薄膜的电压信号响应波形 (脉宽 28 ns)及信号下降沿的指数函数的拟合曲线
Fig. 2 Response waveforms of LCMO film by excimer laser pulse duration of 28 ns and the fitting curve based on function of exponential decay



3 脉宽 28 ns 激光照射下 LCMO 薄膜表面的温度变化曲线
Fig. 3 Film surface temperature versus 28 ns pulse duration irradiation

由图 3 插图可知,薄膜表面升温与照射时间的平方根成正比。在第 28 ns 时刻,薄膜表面的温度升至 229°C 。脉冲结束后,薄膜表面温度迅速下降,到一定时刻后降温变缓。

由(4)式及薄膜的热扩散系数,拟合得到在第 28 ns 时刻,薄膜 z 轴方向的温度分布曲线。如图 4 所示,在薄膜底部 250 ns 处升温仅为表面升温的 2.96%,远小于薄膜表面的升温。由此可见,本模型的建立是合理的。

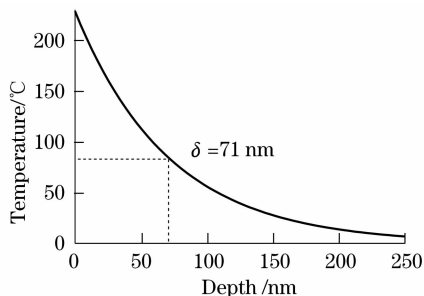


图 4 脉冲照射第 28 ns 时薄膜 z 方向上的温度分布曲线
Fig. 4 z axis temperature distribution at the 28th ns by the laser irradiated

由于激光的光斑面积大于样品尺寸,且穿透深度很短,可以认为薄膜表面内温度均匀分布[15],将温度梯度简化为 $\nabla_z T_z = \Delta_z T_z/d$ 。由(1),(7)和(9)式及 $P = E/\tau_o$ 得到薄膜的各向异性泽贝克斯系数表达式

$$(S_{ab} - S_c) = \frac{V\kappa \sqrt{\tau\tau_o \pi}}{\alpha_o El \sin(2\alpha)}, \tag{10}$$

由图 2 感生电压 $V = 0.54 \text{ V}$ 及上述各参数,得到 $(S_{ab} - S_c) = 2.80 \mu\text{V}/\text{K}$ 。

表 1 为文献报道的 LCMO 薄膜的 $(S_{ab} - S_c)$ 结果。本文结果远大于文献[15]中 $0.22 \mu\text{V}/\text{K}$,而接近文献[16]报道的 $4.04 \mu\text{V}/\text{K}$ 。误差产生的原因可能是:1) LAO 晶格常数小于 LCMO,致使薄膜受到压应力,导致薄膜 c 轴拉长,薄膜的各向异性比文献中生长在 SrTiO_3 上大[17];2) 不同的镀膜工艺,原子热电堆的完整性也有很大差异,因而对薄膜的热力学性质有较大影响。

表 1 文献中报道的结果

Table 1 Results of the references

Content of Ca doped	Substrate	$(S_{ab} - S_c) / (\mu\text{V}/\text{K})$	References
0.1	STO	0.22	[15]
0.33	STO	4.04	[16]
0.33	LAO	2.80	this work

4 结 论

在适当近似下,利用激光对半无限大物体加热的一维热传导模型,分析了准分子激光照射 LCMO 薄膜时表面的温度变化,结合薄膜的激光感生热电电压响应,拟合得到薄膜的热扩散系数 $D=4.5 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ 。通过对膜内不同深度下温度分布的计算,表明模型建立是合理的。利用时间常数与薄膜厚度、热扩散的关系及拟合结果得到简化的计算感生电压峰值的表达式,消去了几个难以测量的薄膜参量,并计算出 LCMO 薄膜各向异性的泽贝克系数 $2.80 \mu\text{V}/\text{K}$ 。该方法也可用于其他类型薄膜泽贝克系数的测量。

参 考 文 献

- 1 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]. *J. Appl. Phys.*, 1990, **67**(9):4375~4376
- 2 H. -U. Habermeier, X. H. Li, P. X. Zhang. Anisotropy of thermoelectric properties in $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ thin films studied by laser-induced transient voltages [J]. *Solid State Commun.*, 1999, **110**(9):473~478
- 3 Tan Songlin, Zhang Hui, Cui Wengdong *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
- 4 Cui Wendong, Zhang Hui, Zhang Guoyong *et al.*. Laser induced thermoelectric voltage of atomic layer thermopile materials [J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(1):130~134
崔文东, 张 辉, 张国勇等. 原子层热电堆材料的激光感生热电电压[J]. *中国激光*, 2007, **34**(1):130~134
- 5 G. Y. Zhang, P. X. Zhang, H. Zhang *et al.*. Figure of merit for detectors based on 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]. *Chin. Phys. Lett.*, 2005, **22**(9):2379~2381
- 6 G. Y. Zhang, P. X. Zhang, H. R. Zheng *et al.*. A novel time-integral type laser energy meter based on anisotropic Seebeck effect [J]. *Optics & Laser Technology*, 2008, **40**(6):844~849.
- 7 Liu Xiang, Zhang Hui, Hu Juntao *et al.*. Data acquisition of laser induced voltage for rare earth oxide thin films [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(10):1585~1590
刘 翔, 张 辉, 胡俊涛等. 稀土氧化物薄膜激光感生电压信号采集研究 [J]. *中国激光*, 2008, **35**(10):1585~1590
- 8 Lu Jian, Ni Xiaowu, He Anzhi. *Physics of Laser Beam Interaction with Materials* [M]. Beijing: China Machine Press, 1996
陆 建 倪晓武. 贺安之. 激光与材料相互作用物理学 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1996
- 9 Huang Rongsheng, Chen Chao. Analytical calculation of temperature distribution and thermal deformation during doping of Zn in $\text{GaN}/\text{Al}_2\text{O}_3$ material induced by nanosecond pulse-width laser [J]. *Acta Physica Sinica*, 2007, **56**(8):4596~4601
黄荣生, 陈 朝. 纳秒级脉冲激光诱导 Zn 掺杂过程中 $\text{GaN}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 材料的温度分布及热形变解析分析 [J]. *物理学报*, 2007, **56**(8):4596~4601
- 10 Du Xinyu, Ji Lingfei, Jiang Yijian *et al.*. Numerical simulation study on field of temperature in ceramics during the laser sintering [J]. *Chinese J. Laser*, 2007, **34**(s1):117~120
杜新宇, 季凌飞, 蒋毅坚等. 激光烧结陶瓷温度场的数值模拟 [J]. *中国激光*, 2007, **34**(s1):117~120
- 11 M Von. *Laser-Beam Interactions with Materials Physical Principles and Applications* [M]. Qi Haibin transl. Beijing: Science Press, 1994
M Von edited. 激光束与材料相互作用的物理原理及应用 [M]. 漆海滨译. 北京: 科学出版社, 1994
- 12 Th. Zahner, R. Stierforfer, S. Reindl *et al.*. Picosecond thermoelectric response of thin $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films [J]. *Phys. C*, 1999, **313**:37~40
- 13 Z. Q. Li, Y. Q. Gao, Y. X. Li *et al.*. Thermal conductivity and infrared spectra study of polycrystalline $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$. [J] *Phys. Lett. A*, 2006, **360**:348~351
- 14 R. Zalecki, A. Kolodziejczyk, Cz. Kapusta. Electronic states of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ from photoelectron spectroscopy [J]. *J. Alloys and Compounds*, 2001, **328**(1~2):175~180
- 15 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):4026~2048
- 16 Kun Zhao, Kui-Juan Jin, Yan-Hong Huang *et al.*. Laser-induced ultrafast photovoltaic effect in $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ films at room temperature [J]. *Phys. B*, 2006, **373**(1):72~75
- 17 P. X. Zhang, J. B. Wang, G. Y. Zhang *et al.*. Laser induced voltage in CMR thin films and its device application [J]. *Phys. C*, 2001, **364~365**:656~658