

文章编号: 0258-7025(2009)08-2154-04

脉冲激光沉积法制备 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ 热电薄膜 及其激光感生的热电电压效应

邹 平¹ 李智东¹ 张 辉^{1,2} 赵昆渝¹ 张鹏翔^{1,2}

(¹ 昆明理工大学材料与冶金工程学院, 云南 昆明 650093; ² 昆明理工大学光电子新材料研究所, 云南 昆明 650051)

摘要 采用脉冲激光沉积(PLD)法在倾斜 Al_2O_3 (0001) 衬底上制备了 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ (BSCO) 系列热电薄膜, 发现该类薄膜中有激光感生热电电压(LITV)效应。X 射线衍射(XRD)谱显示 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ 热电薄膜沿 c 轴外延生长。采用标准四探针法测试了 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ 热电薄膜的电阻随温度的关系。结果表明所制备的 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ 热电薄膜在 80~360 K 范围内呈半导体导电特性。研究发现, 在倾斜角度分别为 10° 和 15° 的倾斜衬底上制备的 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ 热电薄膜都存在一个最佳厚度, 在这一厚度下可使激光感生热电电压(LITV)信号的峰值电压达到最大, 分别为 0.4442 V 和 0.7768 V。可以认为该激光感生热电电压信号是由 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ 薄膜面内和面间塞贝克系数张量的各向异性引起的。

关键词 薄膜; $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ 热电薄膜; 激光感生热电电压; 脉冲激光沉积; 响应时间

中图分类号 O484.4⁺2 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL20093608.2154

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ Thermoelectric Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition and Study on Laser Induced Thermoelectric Voltages Effect

Zou Ping¹ Li Zhidong¹ Zhang Hui^{1,2} Zhao Kunyu¹ Zhang Pengxiang^{1,2}

¹ Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan 650093, China
² Institute of Advanced Materials for Photoelectronics, Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan 650051, China

Abstract $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ (BSCO) thin films were grown on Al_2O_3 (0001) substrates by pulsed laser deposition (PLD) technique. Laser induced thermoelectric voltage (LITV) effect was observed in those films on vicinal-cut substrate. The result of X-ray diffraction (XRD) showed that films on untilted Al_2O_3 (0001) substrates were c oriented. The temperature dependence of the electrical resistivity of films was measured by a standard four probes method, the result showed that films were semiconductor from 80 K to 360 K. The optimal film thickness was found in two tilted substrates with 10° and 15° angles, at which the peak voltage of LITV signals reach 0.4442 V and 0.7768 V respectively. The anisotropy of Seebeck coefficient lead to laser induced thermoelectric voltage signals.

Key words thin films; $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ thermoelectric thin films; laser induced thermoelectric voltage; pulsed laser deposition; respond time

1 引 言

热电材料(又称温差电材料)是一种将热能和电能进行转换的功能材料。近 10 年来,由于环境保护和军事应用的需要,热电材料的研究已成为国际材料研究领域的热点课题之一。 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ 材料与 NaCo_2O_4 的结构相似,也属于层状结构。与 NaCo_2O_4 一样, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ 也有很高的热电势^[1]。

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{O}_4$ 层与 CoO_2 层沿 c 轴交替排列;岩盐层 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{O}_4$ 是由 SrO-BiO-BiO-SrO_4 层按序排列组成,而 CoO_2 层为八面体结构,Co 位于八面体的中心,与周围 6 个氧原子连接,构成共边的八面体^[2]。由于三角晶格的 CoO_2 层和其间的四方 Sr-O 和 Bi-O 层不匹配,因此其结构完全不同于高温超导体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi-2212),而是形成 misfit-layer

收稿日期: 2008-09-06; 收到修改稿日期: 2008-12-15

作者简介: 邹 平(1980-),男,硕士研究生,主要从事热电材料方面的研究。E-mail: pz800813@sohu.com

导师简介: 赵昆渝(1960-),女,教授,博士生导师,主要从事功能材料方面的研究。E-mail: kyzyhaoy@yahoo.com.cn
(通信联系人)

结构^[3]。1990年, Chang等^[4~6]在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) 高温超导薄膜中发现了由各向异性塞贝克(Seebeck)系数导致的一种光热辐射感生热电电压效应, 这为 YBCO 高温超导材料开辟了一个新的应用领域。1999年, X. H. Li等^[7]发现在倾斜衬底上制备的超巨磁电阻(CMR)薄膜用激光照射时也会产生这种电压, 即激光感生热电电压(LITV)效应, 并建立新的物理模型推导出了 LITV 信号的时变公式。激光感生热电电压效应可用于热辐射探测、激光能量测定、眼科手术等领域^[9,10]。

本文在倾斜 Al_2O_3 (0001) 衬底上制备了 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ (BSCO) 热电薄膜, 当用紫外脉冲激光辐照时发现在这一材料体系中有激光感生热电电压信号。为了对该材料体系薄膜 LITV 效应的物理机制做进一步的研究, 在倾斜 Al_2O_3 (0001) 衬底上制备了不同倾斜角度和不同沉积时间(对应不同膜厚)的系列膜, 采用 X 射线衍射(XRD)仪对其物相进行标定, 对其 LITV 信号进行了系统测试, 并讨论了可能存在的物理机制。

2 实 验

采用固相反应法制备了准分子脉冲激光沉积(PLD)法所需的 BSCO 多晶陶瓷靶材。采用 PLD 法在 Al_2O_3 (0001) 单晶衬底上制备了 BSCO 热电薄膜, 激光源为德国 Lambda Physik 公司生产的 LPX300 型激光器, 单脉冲能量密度为 $1\text{J}/\text{cm}^2$, 重复频率为 5 Hz, 衬底与靶面平行放置, 间距为 5 cm。沉积 BSCO 时, 衬底温度为 $790\text{ }^\circ\text{C}$, 镀膜过程中均保持 60 Pa 的流动氧。镀膜结束, 以 $35\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率降至室温, 同时保持 6500 Pa 的静态氧。在上述工艺条件下制备了两组薄膜: 第一组薄膜衬底倾斜角度为 15° , 沉积时间分别为 2 min, 3 min, 4 min, 6 min, 8 min; 第二组薄膜衬底倾斜角度为 10° , 沉积时间为 6 min。

用 BDX3200 型自动 X 射线衍射仪对所制备的多晶陶瓷靶材和薄膜的物相进行标定, 其 XRD 图谱分别如图 1 和图 2 所示。采用标准四探针法测试了薄膜样品的电阻-温度(R - T)关系, 如图 3 所示。采用与计算机连接的 Tektronix TDS210 型示波器(采样频率为 1GHz)采集薄膜样品的 LITV 信号。脉冲激光光源为 LPX300 型准分子脉冲激光器, 单脉冲激光能量为 50~1200 mJ。两组薄膜的 LITV 信号分别如图 4 和图 6 所示。对所制备的两组薄膜的峰值电压与所对应的激光能量进行了线性拟合, 如图 5 和图 7 所示。

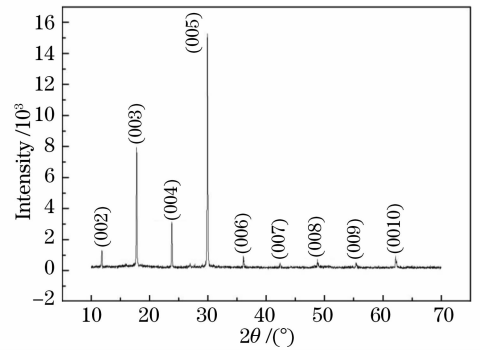


图 1 BSCO 多晶靶材的 XRD 谱

Fig. 1 X-ray diffraction of BSCO targets

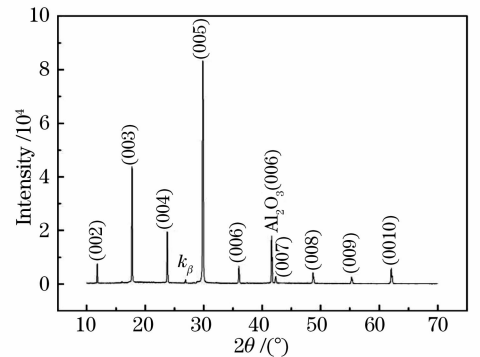


图 2 生长在 Al_2O_3 (0001) 衬底上的 BSCO 薄膜的 XRD 谱

Fig. 2 X-ray diffraction of BSCO film grown on

Al_2O_3 (0001) substrates

3 结果分析与讨论

3.1 XRD 分析

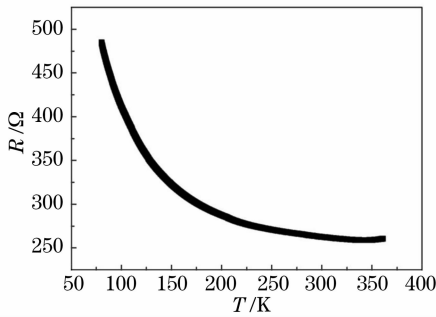
从图 1 可以看出制备的样品为单相, 有明显的 c 轴择优取向。图 2 的结果表明所制备的薄膜的衍射峰都是 BSCO 衍射峰, 为 (00 l) 型, 这说明薄膜均沿 c 轴外延生长, 并且 (005), (003), (004) 衍射峰的强度 c 最强。薄膜衍射峰的强度比陶瓷靶材衍射峰的强度强, 峰形也更加尖锐。

3.2 R - T 分析

图 3 的测量范围是从 80 K 到 360 K, 从图 3 可看出随着温度升高, 薄膜的电阻呈下降的趋势, 表现出了典型的半导体导电特性。

3.3 LITV 信号分析

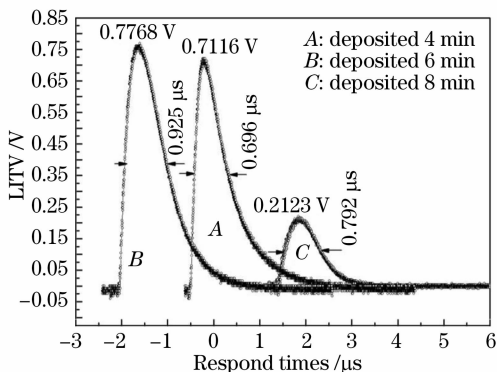
对于倾斜 Al_2O_3 衬底上生长的 BSCO 薄膜中的 LITV 效应, 认为这也是由于各向异性 Seebeck 系数引起的。倾斜衬底上的外延薄膜是沿衬底表面上的台阶方向生长的, 因此, 薄膜的晶面与表面法线方向 n 之间有一夹角 α (衬底的倾斜角)。当薄膜的表层吸收了脉冲激光的辐照能量后, 由于薄膜面内

图3 BSCO 薄膜的 $R-T$ 图Fig. 3 $R-T$ of BSCO film

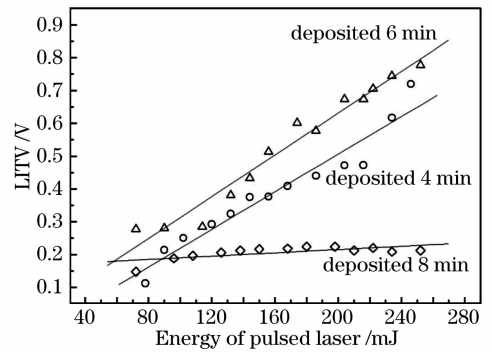
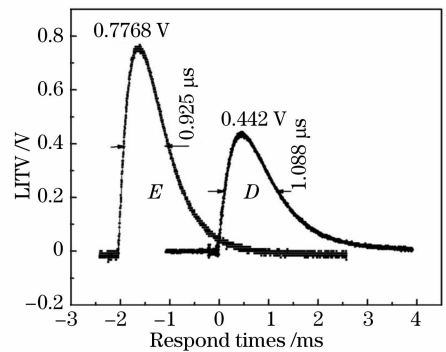
与面间输运性质的各向异性,热量 Q 沿 ab 晶面迅速传递,立即在薄膜内 z 方向上建立起一个温度梯度场,就会产生横向电压 U 。关于该效应,张鹏翔等^[8]利用瞬时平面热源模型推导出了含有时间关系的激光感生热电电压公式

$$U(t) = \frac{\alpha_0 E l \sin(2\alpha)}{4d\rho c_0 \sqrt{\pi Dt}} (S_{ab} - S_c) \times \left[\exp\left(-\frac{\delta^2}{4Dt}\right) - \exp\left(-\frac{d^2}{4Dt}\right) \right], \quad (1)$$

式中 l 为激光辐照的薄膜长度, d 为膜厚, S_{ab} 和 S_c 分别为薄膜内 ab 面和 c 轴方向上的 Seebeck 张量分量, α 为衬底倾斜角度, α_0 为薄膜对激光的吸收系数, E 为单脉冲激光能量, ρ 为薄膜的密度, c_0 为薄膜的比热容, D 为薄膜的热扩散系数, δ 为激光对该薄膜的穿透深度。实验中测得的 LITV 峰值电压与衬底倾斜角度、膜厚的关系都较好地符合(1)式。

图4 倾斜角度为 15° 的 Al_2O_3 衬底上不同膜厚的 LITV 信号曲线Fig. 4 LITV of different thickness grown on 15° vicinal-cut Al_2O_3 substrates

实验首先在倾斜角度为 15° 的 Al_2O_3 (0001) 衬底上制备了沉积时间为 2 min 和 3 min 的薄膜,并测试其 LITV 信号,结果显示 LITV 信号仅为 1~3 mV,其原因主要是由于当沉积时间为 2 min 和 3 min 时

图5 倾斜角度为 15° 的 Al_2O_3 衬底上薄膜的峰值电压与单脉冲激光能量的线性关系Fig. 5 Linear relationship between U_p and energy grown on 15° vicinal-cut Al_2O_3 substrates图6 不同倾斜角度的 Al_2O_3 衬底上的 LITV 信号曲线 D 倾斜角度为 10° 的 LITV 信号,曲线 E 倾斜角度为 15° 的 LITV 信号(沉积时间均为 6 min)Fig. 6 LITV of different vicinal-cut Al_2O_3 substrates. Curve D LITV of 10° vicinal-cut; curve E LITV of 15° vicinal-cut (deposited 6 min)

所制备的薄膜较薄,当高浓度的紫外脉冲激光照射薄膜时,薄膜表面的膜物质被剥落,因此 LITV 信号强度很弱。图 4 是沉积时间分别为 4 min, 6 min, 8 min 制备的薄膜的 LITV 信号曲线。入射激光能量均为 252 mJ。图 5 是薄膜的 LITV 信号的峰值电压与单脉冲激光能量的线性拟合关系图。表 1 给出了不同沉积时间 LITV 信号的峰值电压 U_p , 响应时间 τ (对应于半峰全宽) 以及峰值电压与单脉冲激光能量的线性相关性。结果表明,当沉积时间为 6 min 时, U_p 值最大,而沉积时间为 4 min 和 8 min 时 U_p 值均小于沉积 6 min 时的 U_p 值,即在所制备的 5 片不同沉积时间的薄膜中存在一个最佳膜厚,当膜厚小于或大于该厚度时 U_p 值都将减少。响应时间 τ 随着膜厚的增加先增大,后减小。根据(1)式可知,随着薄膜厚度的增加 LITV 信号的上升沿与下降沿均单调增加,因此,理论上薄膜越薄其响应时间 τ

就越小。图 4 中响应时间 τ 随着膜厚的增加先增大, 再减小, 与(1)式不相符, 其原因可能是由于用激光辐照薄膜测试 LITV 信号时, 导致薄膜有损坏, 使膜厚不均匀, 不是完整的层状结构。从图 5 可看出, 沉积时间为 4 min 和 6 min 时, 薄膜的峰值电压与对应的单脉冲激光能量都能较好地线性拟合, 而沉积 8 min 时, 峰值电压与对应的单脉冲激光能量的线性相关性较差, 这可能是由于薄膜有损坏所致。

表 1 倾斜角度为 15° 的 Al_2O_3 衬底上生长的薄膜的 LITV 信号峰值电压和响应时间

Table 1 U_p and respond times of films grown on 15° vicinal-cut Al_2O_3 substrates

Serial number	Vicinal-cut/ $^\circ$	Deposited times /min	U_p /V	Respond times / μs	Fit linear
A	15	4	0.7116	0.696	0.9675
B	15	6	0.7768	0.925	0.9820
C	15	8	0.2123	0.792	0.6897

表 2 不同倾斜角度的 Al_2O_3 衬底上生长的薄膜的 LITV 信号峰值电压和响应时间

Table 2 U_p and respond times of films grown on different vicinal-cut Al_2O_3 substrates

Serial number	Vicinal-cut/ $^\circ$	Deposited times /min	U_p /V	Respond times / μs	Fit linear
D	10	6	0.4442	1.088	0.9938
E	15	6	0.7768	0.925	0.9820

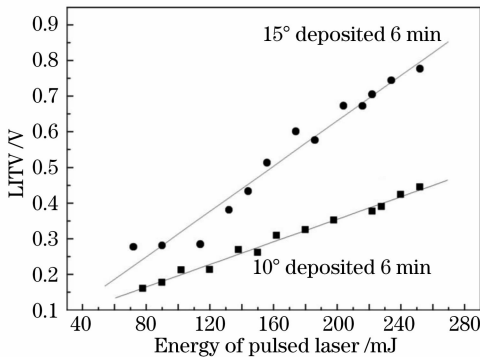


图 7 不同倾斜角度的峰值电压与单脉冲激光能量的线性关系

Fig. 7 Linear relationship between U_p and energy grown on different vicinal-cut Al_2O_3 substrates

图 6 曲线 D 和 E 是在倾斜角度分别为 10° 和 15° 的 Al_2O_3 (0001) 衬底上沉积 6 min 时所制备的薄膜的 LITV 信号曲线。入射激光能量都是 252 mJ。图 7 是薄膜的 LITV 信号的峰值电压与单脉冲激光能量的线性拟合关系图。表 2 给出了不同倾斜角度 LITV 信号的峰值电压 U_p , 响应时间 τ 以及峰值电

压与单脉冲激光能量的线性相关性。结果表明, 薄膜的 U_p 值随着衬底倾斜角度的增大而增大, 且 $U_p \propto \sin(2\alpha)$, 这与(1)式相符。响应时间 τ 随着衬底倾斜角度的增大而减小。从图 7 看出两者都有较好的线性相关性, 说明制备的薄膜质量较好。

4 结 论

采用 PLD 法在倾斜角度分别为 10° 和 15° 的 Al_2O_3 (0001) 单晶衬底上制备了 BSCO 系列热电薄膜, 发现该薄膜中有激光感生热电电压效应。LITV 信号的强度与薄膜的厚度及衬底的倾斜角度均有关系。测试了沉积时间分别为 2 min, 3 min, 4 min, 6 min, 8 min 时所制备的薄膜的 LITV 信号, 结果表明沉积时间为 6 min 时所制备的薄膜的 LITV 信号峰值电压 U_p 值达到最大。R-T 测试表明, 在 80~360 K 的范围内薄膜的电阻随着温度升高而减小, 体现了典型的半导体导电特性。

参 考 文 献

- Jian Liu, Hong Shun Yang, Yi Sheng Chai *et al.*. Study on the anomalous thermopower and resistivity of (Bi, Pb)-Sr-Co-O: Evidence of a narrow band contribution with Anderson localization[J]. *Phys. Lett. A*, 2006, **356**: 85~88
- Yoshiaki Tanaka, Tatsuo Fujii, Makoto Nakanishi *et al.*. Systematic study on synthesis and structural, electrical transport and magnetic properties of Pb-substituted Bi-Ca-Co-O misfit-layer cobaltites[J]. *Solid State Communications*, 2007, **141**: 122~126
- Takenori Fujii, Ichiro Terasaki, Takao Watanabe *et al.*. Inplane anisotropy on resistivity and thermopower in the misfit oxide $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2002, **41**(part 2, No. 7A): L783~L786
- C. L. Chang, A. Kleinhammes, W. G. Moulton *et al.*. Symmetry-forbidden laser-induced voltages in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [J]. *Phys. Rev. B*, 1990, **41**(16): 11564~11567
- K. L. Tate, R. D. Johnson, C. L. Chang *et al.*. Transient laser-induced voltages in room-temperature films of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [J]. *Appl. Phys.*, 1990, **67**(9): 4375~4376
- H. Lengfellner, S. Zeuner, W. Prettle *et al.*. Thermoelectric effect in normal-state $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ film [J]. *Europhysics. Lett.*, 1994, **25**(5): 375~378
- X. H. Li, H.-U. Habermeier, P. X. Zhang. Laser-induced off-diagonal thermoelectric voltage in LCMO thin films[J]. *Magn. Magn. Mater.*, 2000, **211**: 232~237
- P. X. Zhang, W. K. Lee, G. Y. Zhang. Time dependence of laser-induced thermoelectric voltage 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
- 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
- Hu Juntao, Liu Xiang, Zhang Guoyong *et al.*. A real-time energy meter for medical excimer laser[J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(12): 1732~1735
- 胡俊涛, 刘翔, 张国勇等. 眼科准分子激光实时监控能量计[J]. *中国激光*, 2007, **34**(12): 1732~1735