

Ag 掺杂对 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 薄膜及激光感生电压效应的影响

曹明刚 张辉 刘翔* 尚杰 段云彪 兰军 张少春 张鹏翔

(昆明理工大学光电子新材料研究所, 云南 昆明 650093)

摘要 采用固相法烧结制备了 Ag 掺杂的 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LCMO: Ag_x , x 为摩尔分数, $x=0.00, 0.05, 0.10$) 多晶靶材, 并利用此靶材采用脉冲激光沉积法 (PLD) 在 0° 和 15° LaAlO_3 (100) 单晶衬底 (单面抛光) 上于 790°C 和 45 Pa 流动氧压下制备了 LCMO: Ag_x 外延薄膜, 并于 760°C 和 10^4 Pa 静态氧压下进行了 30 min 原位退火处理; X 射线衍射 (XRD) 和 ω - θ 摇摆曲线分析表明所制备薄膜均沿 $[00l]$ 方向生长, 并且结晶质量较好, 原子力显微镜 (AFM) 分析表明平均面光洁度较小, 并且随 Ag 掺杂量的增加而变小; 另外在倾斜衬底上生长的 LCMO: Ag_x 薄膜上观察到激光感生电压 (LIV) 效应, 并且随 Ag 掺杂浓度的增加, LCMO: Ag_x 薄膜的 LIV 信号的 U_p 值先增大后减小, $x=0.05$ 时最大, $x=0.10$ 时最小, LIV 信号响应时间 τ 则正好相反。

关键词 薄膜; $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$: Ag_x 薄膜; 脉冲激光沉积; 原子力显微镜; 激光感生电压

中图分类号 O436; O484.4⁺2 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201138.0307001

Ag Doping Effects on $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ Thin Films and Laser-Induced Voltage Effect

Cao Minggang Zhang Hui Liu Xiang Shang Jie Duan Yunbiao
Lan Jun Zhang Shaochun Zhang Pengxiang

(Institute of Advanced Materials for Photoelectronics, Kunming University of Science and Technology,
Kunming, Yunnan 650093, China)

Abstract Ag doped $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LCMO: Ag_x) polycrystalline pellets, which are prepared by solid-state reaction, are employed to fabricate LCMO: Ag_x epilayer on single crystalline LaAlO_3 (100) substrate by pulsed laser deposition technique. X-ray diffraction (XRD) and ω - θ rocking curve analysis show that all the films are c -oriented and presented good crystalline quality. The morphology of the as-grown films are detected by atomic force microscope (AFM), and the results demonstrate that the surface roughness increases with increased Ag doping level, further, numerous laser droplets could be observed in all films. Laser induced voltage (LIV) effect is found in those films grown on the vicinal-cut LaAlO_3 (100) substrates, and with Ag content increasing, the peak value of LIV signal (U_p) increases firstly and arrives to its maximum at $x=0.05$. U_p decreases up to $x=0.10$ and gets its minimum at $x=0.10$, while Ag content dependence of response time τ of LIV signal just presents an opposite behavior.

Key words thin films; $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$: Ag_x thin films; pulsed laser deposition; atomic force microscope; laser-induced voltage

OCIS codes 140.3538; 310.0310; 310.6870; 140.3610

收稿日期: 2010-08-26; 收到修改稿日期: 2010-10-20

基金项目: 国家自然科学基金 (50974066) 和云南省自然科学基金 (2009ZC013M) 资助课题。

作者简介: 曹明刚 (1985—), 男, 硕士研究生, 主要从事热电薄膜材料的制备及其性能方面的研究。

E-mail: caomg2007@163.com

导师简介: 张鹏翔 (1942—), 男, 硕士, 教授, 主要从事凝聚态物理和拉曼光谱方面的研究。E-mail: pxzhang@hotmail.com

* 通信联系人。E-mail: lxjim@126.com

1 引 言

自发现 $\text{Re}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Re} = \text{rare earth}, \text{A} = \text{Ca, Sr, Ba}$) 薄膜材料存在超巨磁阻效应(CMR)^[1]以来, 锰基钙钛矿类氧化物又重新成为研究的热点^[2~11]。近年来, 很多研究表明 Ag 掺杂的 Mn 基稀土氧化物表现高的 T_c , 金属-绝缘转变温度(T_p), 高电阻温度系数(TCR)和低温磁阻(LFMR)^[5~8, 12, 13]。1990年 Chang 等^[14~16]在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 高温超导薄膜中发现了由各向异性 Seebeck 系数导致的一种激光感生电压(LIV)效应, 并称这类材料为原子层热电堆材料。1999年, Habermeier 等^[17~19]发现在倾斜衬底上制备的 CMR 薄膜可产生 LIV 信号, 并且 LIV 信号峰值电压(U_p)大小主要由薄膜的各向异性 Seebeck 系数决定。但对于 LaCaMnO_3 类赝立方钙钛矿材料各向异性 Seebeck 效应至今仍没有完善的理论予以解释, 因此非常有必要进行更多相关实验研究。

本文采用脉冲激光沉积法(PLD)在 LaAlO_3 (LAO) 衬底上制备了 Ag 掺杂的 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LCMO: Ag_x) 薄膜, 其中 x 为摩尔分数, $x = 0.00, 0.05, 0.10$, 研究了 Ag 掺杂浓度对薄膜生长以及对 LIV 效应的影响, 为验证薄膜结晶质量, 用 ω - θ 摇摆曲线及原子力显微镜(AFM)对其进行结构表征; 随后对薄膜材料进行了 LIV 效应测试。

2 实 验

采用固相法制备了掺 Ag 量为 x 的 LCMO: Ag_x 多晶靶材(x 定义为摩尔分数, $x = 0.00, 0.05, 0.10$), 利用 BDX3200 型 X 射线衍射仪(XRD)对制成的多晶靶材进行结构表征。

采用文献[20]报道的 PLD 技术在倾斜角度为 0° (平衬底) 和 15° 的 LAO(100) 单晶衬底上制备了 LCMO: Ag_x 薄膜。激光源为德国 Lambda Physik 公司生产的 LPX300 型准分子脉冲激光器, 单脉冲能量为 350 mJ, 频率为 5 Hz, 沉积时间为 5 min, 沉积温度为 790°C , 退火温度为 760°C , 沉积氧压为 45 Pa, 退火氧压为 10000 Pa, 退火时间为 30 min; 用 X 射线衍射仪对所制备薄膜进行结构表征; 用 AFM (Seiko SPI3800N) 对薄膜进行表面形貌表征。

采用文献[9]报道的方法, 测量倾斜角度为 15° 的 LAO(100) 单晶衬底上生长的薄膜 LIV 信号。采用 Tektronix TD210 型示波器进行数据记录, 脉冲激光源为 LPX300 型准分子脉冲激光器。

3 结果与讨论

图 1 为 LCMO 靶材与薄膜的 XRD 图谱。可以看出, LCMO 靶材及薄膜材料均为单相的赝立方钙钛矿结构。LCMO 薄膜 $[00l]$ 方向单取向生长。

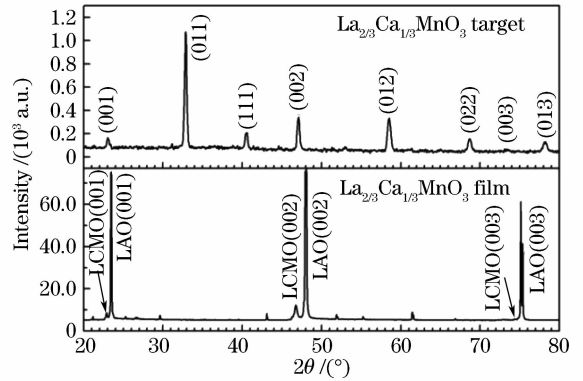


图 1 LCMO: Ag_x 靶材与薄膜材料的 XRD 比较

Fig. 1 XRD patterns of LCMO: Ag_x target and thin film

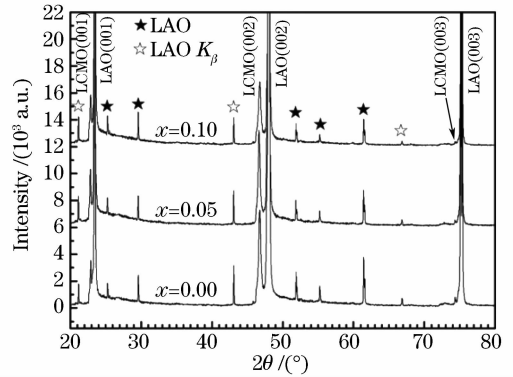


图 2 不同 Ag 掺杂浓度 LCMO: Ag_x 薄膜的 XRD

Fig. 2 XRD patterns of LCMO: Ag_x thin films

图 2 为在 LAO(100) 单晶衬底 (0°) 上生长的 LCMO: Ag_x 薄膜的 XRD 图片。由于所用 X 射线没有经过滤波片过滤, 所以所测 XRD 图谱里有 K_β 特征峰, 图中由 \star 标注。可以看出, 所制备薄膜材料均为沿 $[00l]$ 方向单取向近外延生长的。

为验证这一结果, 还做了单 θ 摇摆曲线和 AFM 对 LCMO: Ag_x 薄膜进行结晶质量和表面形貌表征, 摇摆曲线的半峰全宽(FWHM)越小表明结晶质量越好, 并且 AFM 的平均面光洁度越小, 表明薄膜越平整。如图 3 所示, 下侧为单 θ 摇摆曲线 $[(200)$ 峰], 上侧为相应的 LCMO: Ag_x 薄膜的 AFM 图片, 可以看出, 3 种掺杂浓度的摇摆曲线半峰全宽均很小, 分别为 $0.35^\circ, 0.33^\circ, 0.35^\circ$, 稍有变化, 但变化不大; AFM 的平均面光洁度随着 Ag 掺杂浓度的增加而减小, 分别为 6.859, 6.593, 1.896 nm, 这可能是 Ag 的掺入改变了薄膜沉积机制, 并且掺杂浓度越

大,薄膜表面平均面光洁度越小。

图 4(a)为 $\text{LCMO}:\text{Ag}_x$ 薄膜的 LIV 信号比较,由图 4 可见,LIV 信号大小即峰值电压 U_p 随 Ag 掺杂浓度的增加先增大后减小,并且 $x=0.10$ 时比纯 LCMO 的还要小。而峰的 FWHM 也即 LIV 信号响应时间 τ 先变小后变大,在 $x=0.05$ 时 U_p 达最大值, τ 值最小,变化规律如图 4(b) 所示。这与文献 [19] 报道的结果一致。由此可见,Ag 的掺入,可以改变 LCMO 的 LIV 信号 U_p 和 τ 值的大小,并且存在一个最佳掺杂浓度 x 使 LCMO 的 U_p 最大, τ 最小,摩尔分数 x 应在 $0.05 < x < 0.1$ 。根据 LIV 效应

原理及张鹏翔等^[21,22] 推导的 LIV 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 轴方向上的赛贝克张量分量, 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。

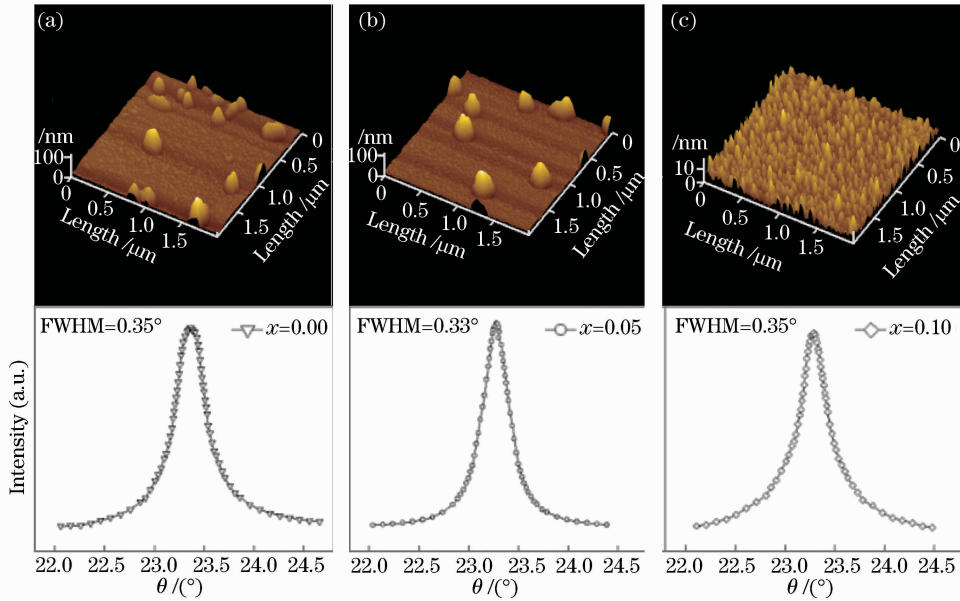


图 3 $\text{LCMO}:\text{Ag}_x$ 摇摆曲线(200)峰及对应的 AFM 表征

Fig. 3 Rocking curves and AFM images of $\text{LCMO}:\text{Ag}_x$

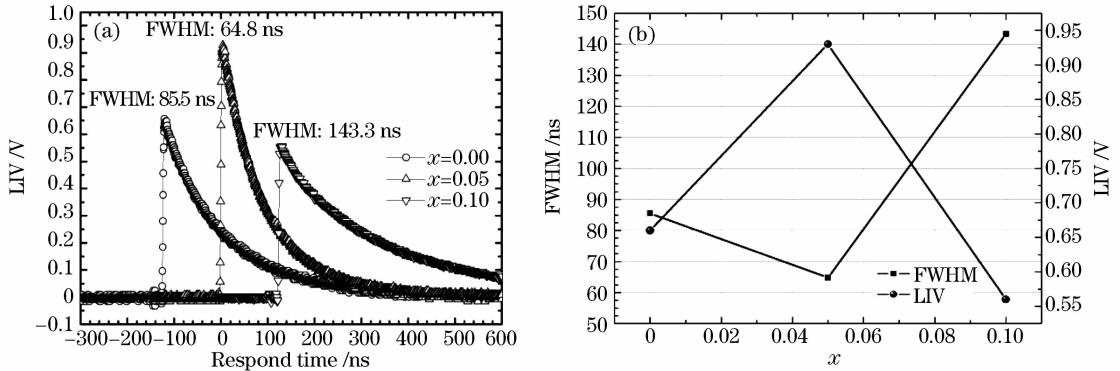


图 4 $\text{LCMO}:\text{Ag}_x$ 薄膜的 LIV 效应。(a) $\text{LCMO}:\text{Ag}_x$ 的 LIV 信号比较,(b) LIV 信号的 U_p 和 τ

Fig. 4 Laser-induced voltage effect of $\text{LCMO}:\text{Ag}_x$ thin films

(a) LIV signals of $\text{LCMO}:\text{Ag}_x$, (b) U_p and τ of LIV signals

薄膜材料的 D 值影响 τ 值的大小。 D 值越大材料内部温度梯度场的建立和达到热平衡所需时间越短,LIV 信号的上升沿及下降沿越窄,因此 LIV

信号的 τ 值随之变小。文献 [23] 指出,一般温度下,对于金属晶体,电子热导起主要作用,而离子晶体,声子热导起主要作用,所以薄膜材料的 σ 值越大其

D 值也越大。一般而言,薄膜的 σ 值应该随 Ag 掺杂浓度的增加而变大,然而 $x = 0.10$ 时 LCMO 的 τ 值变大,即 σ 值变小。这可能是过量的 Ag 改变了 LCMO 的晶体结构或者聚集于晶界,导致声子散射,热导率减小,具体机理有待于进一步研究。

4 结 论

采用 PLD 法在 LAO 衬底上成功制备了不同 Ag 掺杂浓度的 LCMO:Ag_x 薄膜,所制备薄膜均为近外延生长,同时发现该薄膜具有 LIV 效应;并且存在最佳 Ag 掺杂浓度,随 Ag 掺杂浓度的增加,LCMO:Ag_x 薄膜的 LIV 信号的 U_p 值先增大后减小, $x = 0.05$ 时最大, $x = 0.10$ 时变小,且比不掺杂时更小, τ 值则相反。

参 考 文 献

- 1 R. Von Helmolt, J. Wecker, B. Hophfel *et al.*, Giant negative magnetoresistance in perovskitelike $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_x$ ferromagnetic films [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1993, **71**(14): 2331~2333
- 2 Qingli Zhou, Kun Zhao, Kuijuan Jin *et al.*, Theoretical simulation and experimental study on resistivity properties of mixed-phase $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ thin films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**(17):172510
- 3 Kun Zhao, Kuijuan Jin, Huibin Lu *et al.*, Transient lateral photovoltaic effect in p-n heterojunctions of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ and Si [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**(14):141914
- 4 Kun Zhao, Kuijuan Jin, Yanhong 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]. *Physica B*, 2006, **373**(1):72~75
- 5 Huang Yunhui, Yan Chunhua, Feng Luo *et al.*, Magnetic and electrical transport properties of $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LCMO) : $x\text{ZnO}$ composites [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**(1):76~78
- 6 S. Pal, A. Banerjee, S. Chatterjee *et al.*, Transport and magnetic properties of $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3 + x\text{Ag}$ ($x = 0 \sim 20$ wt.-%) nanocomposites [J]. *J. Appl. Phys.*, 2003, **94**(5): 3485~3491
- 7 Xiaobo Yuan, Yihua Liu, Baoxin Huang *et al.*, Large enhancement of room temperature magnetoresistance in Ag-added $\text{La}_{0.67}(\text{Ca}_{0.65}\text{Ba}_{0.35})_{0.33}\text{MnO}_3$ [J]. *Solid State Commun.*, 2005, **135**(3):170~173
- 8 S. L. Young, H. Z. Chen, C. C. Lin *et al.*, Magnetotransport properties of $(\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3)_{1-x}\text{Ag}_x$ composites [J]. *J. Magn. Mater.*, 2006, **303**(2):e325~e328
- 9 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 voltages [J]. *Solid State Commun.*, 1999, **110**(9):473~478
- 10 Kenichi Chahara, Toshiyuki Ohno, Masahiro Kasai *et al.*, Magnetoresistance in magnetic manganese oxide with intrinsic antiferromagnetic spin structure [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63**(14):1990~1992
- 11 P. K. Siwach, U. K. Goutam, Pankaj Srivastava *et al.*, Colossal magnetoresistance study in nanophasic $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ manganite [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2006, **39**(1):14~20
- 12 Yunhui Huang, Kefeng Huang, Feng Luo *et al.*, Enhanced ferromagnetic transition and magnetoresistance in granular Ag-added $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ [J]. *J. Solid State Chem.*, 2003, **174**(2):257~263
- 13 V. P. S. Awana, Rahul Tripathi, S. Balamurugan *et al.*, Magneto-transport of high TCR (temperature coefficient of resistance) $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$: Ag polycrystalline composites [J]. *Solid State Commun.*, 2006, **140**(2):410~415
- 14 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
- 15 H. S. Kwok, J. P. Zheng, Q. Y. Ying *et al.*, Nonthermal optical response of Y-Ba-Cu-O thin films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1989, **54**(12):2473~2475
- 16 H. Lengfellner, G. Kremb, A. Schnellbögl *et al.*, Giant voltages upon surface heating in normal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films suggesting an atomic layer thermopile [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**(4):501~503
- 17 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 voltages [J]. *Solid State Commun.*, 1999, **110**(9):473~478
- 18 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]. *J. Magn. Mater.*, 2000, **211**(1-3):232~237
- 19 Tan Songlin, Zhang Hui, Cui Wendong *et al.*, Laser induced thermoelectric voltage 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
- 20 P. R. Willmott, J. R. Huber, Pulsed laser vaporization and deposition [J]. *Rev. Mod. Phys.*, 2000, **722**(1):315~328
- 21 P. X. Zhang, W. K. Li, 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
- 22 G. Y. Zhang, P. X. Zhang, H. Zhang, 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
- 23 Zhang Yuheng, Physics of Superconductive [M]. Hefei: University of Science and Technology of China Press, 1997. 61~65
- 张裕恒. 超导物理 [M]. 合肥:中国科学技术大学出版社, 1997. 61~65