

(Bi,Pb)₂Sr₂CaCu₂O₈ 薄膜的激光感生电压效应

张辉 何恩全 杨宁

(昆明理工大学材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要 采用紫外脉冲激光沉积技术和高低温沉积工艺,在 LaAlO₃(100) 平衬底及倾斜衬底上成功制备了 c 轴取向的 (Bi,Pb)₂Sr₂CaCu₂O₈ [(Bi,Pb)-2212] 薄膜;研究了在倾斜 LaAlO₃(100) 单晶衬底上生长的 (Bi,Pb)-2212 薄膜激光感生热电电压信号与沉积条件及入射激光能量的关系。为避免 (Bi,Pb)-2212 薄膜被激光剥蚀或蒸发,还初步研究了 MgO 保护层对 (Bi,Pb)-2212 薄膜激光感生电压信号的作用,结果表明 MgO 层能够显著增强激光感生热电电压效应。

关键词 薄膜;脉冲激光沉积;(Bi,Pb)₂Sr₂CaCu₂O₈;激光感生热电电压

中图分类号 O484 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201239.1007001

Laser Induced Voltage Effect of (Bi,Pb)₂Sr₂CaCu₂O₈ Thin Films

Zhang Hui He Enquan Yang Ning

(School of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan 650093, China)

Abstract Pulsed laser deposition technique is employed to grow c axis oriented (Bi,Pb)₂Sr₂CaCu₂O₈ [(Bi,Pb)-2212]/LaAlO₃(100) thin films under both the low and high temperature deposition process. The laser induced thermoelectric voltage (LITV) effect is studied on the films grown on vicinal-cut LaAlO₃(100) substrates; the influences of deposition time and incident laser energy on LITV signals are investigated. Moreover, in order to prevent laser-ablating or laser-evaporating of the films, (Bi,Pb)-2212 film coated with MgO layer is prepared, and the effect of MgO protecting layer on LITV signals of the films is studied. The result shows that LITV effect can be dramatically enhanced by MgO protection layer.

Key words thin films; pulsed laser deposition; (Bi,Pb)₂Sr₂CaCu₂O₈; laser induced thermoelectric voltage

OCIS codes 140.3538; 140.7240; 310.6870; 160.6990

1 引言

Bi₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2(n+2)+δ} (Bi 系, n=1,2,3) 作为铜氧化物高温超导体,其中的 Bi-2212 (n=2) 及 Bi-2223 (n=3) 在大功率、大电流的电工电子学领域、测热辐射领域等已具有实用性。自铜氧化物高温超导体发现以来,就已经发现此类化合物在输运性质(如电阻率、泽贝克效应)方面具有非常大的各向异性,这与其层状结构的特点密切相关^[1]。Bi 系高温超导体的层状结构特点更加明显^[2],这导致其具有更大的各向异性输运性质。1990 年,Chang 等^[3]在 YBa₂Cu₃O_{7-δ} 外延薄膜中发现激光感生电压(LIV)

效应,并将其归因于材料各向异性的泽贝克效应^[4,5],这也是一种温差热电效应,也称为激光感生热电电压(LITV)效应。LITV 效应的发现拓展了高温超导体的应用,使其在光探测领域变得重要;而从材料的角度看,LITV 效应的研究已扩展到超巨磁阻材料^[6]、简单氧化物材料^[7]、Co 基氧化物材料^[8]、甚至是介电类的材料等等^[9]。区别于高温超导体在测热辐射方面的应用(利用超导材料在超导转变区域大的电阻-温度变化率),激光感生电压效应利用的是材料温差热电效应的各向异性,通常在室温就可以进行光/热辐射探测。高温超导材料因

收稿日期: 2012-05-02; 收到修改稿日期: 2012-07-02

基金项目: 昆明理工大学校级重点基金项目(KKZ1200927002)资助课题。

作者简介: 张辉(1971—),男,硕士,讲师,主要从事半导体薄膜制备和材料结构、物性等方面的研究。

E-mail: harry_zhang71@163.com

具有非常大的各向异性输运性质,研究其 LITV 效应成为自然^[10~12],这其中就包括 Bi 系。然而,由于 Bi 元素在高温易挥发,生长具有 c 取向的外延膜或织构膜时(需要高温沉积或高温后退火),很容易产生别的相^[13,14],因而 Bi 系薄膜的 LITV 效应研究较少。另一方面,LITV 效应的大小与薄膜对入射光的吸收系数成正比关系^[5],而材料对光的吸收除了与光波长、材料本身的性质相关(如载流子浓度、禁带宽度、晶格震动谱等),还与一些非本征的性质相关,如材料中的缺陷、材料表面的粗糙度、增透膜等有关。LITV 方面的研究工作几乎都集中在寻找大的各向异性输运性质的材料或复合材料及小的热扩散系数方面^[15]。本文研究了生长在 LaAlO₃(100) 倾斜衬底上的 Bi_{1.8}Pb_{0.2}Sr₂CaCu₂O₈ [(Bi, Pb)-2212] 薄膜的 LITV 效应,并初步研究了覆有 MgO 保护层的 (Bi, Pb)-2212 薄膜的 LITV 效应,发现 MgO 层的引入能够增强 (Bi, Pb)-2212 薄膜的 LITV 效应。

2 实 验

实验采用紫外脉冲激光沉积(PLD)技术制备 Bi-2212 薄膜。紫外脉冲激光为 Lambda Physic 生产的 LPX 300 型 KrF 准分子激光,激光波长为 248 nm,脉冲宽度为 28 ns。实验所用多晶靶为 Bi_{1.8}Pb_{0.2}Sr₂CaCu₂O₈,由固相法制备。衬底加热及镀膜过程中,采用红外测温仪对衬底及薄膜进行实时监控以保证温度的准确。多晶靶与衬底间距离保持为 4.5 cm。X 射线衍射仪(XRD)用 Cu 靶,X 射线波长 $\lambda_{\text{K}\alpha 1}=15.41 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{K}\beta}=13.92 \text{ nm}$ 。在倾斜角度为 15°的 LaAlO₃(100)单晶衬底上,分别用高温沉积(HTD)工艺及低温沉积(LTD)工艺制备 (Bi, Pb)-2212 薄膜,成膜条件如表 1 所示。在表 1 所示成膜条件下,可获得 c 轴取向的、单相的 (Bi, Pb)-2212 薄膜。通过改变 LTD 工艺薄膜沉积时间(2.5、5、10 min)获得不同厚度的薄膜,并测量其 LITV 信号大小。另外,利用 LTD 工艺获得的 (Bi, Pb)-2212 薄膜上沉积一层 MgO 薄膜。其中 MgO 的沉积时间为 0.5 min,激光能量为 320 mJ, (Bi, Pb)-2212 薄膜沉积时间为 2.5 min, (Bi, Pb)-2212 的成膜条件同表 1。准分子激光器也作为激光感生电压测量中的脉冲激光光源,感生电压信号用 TDS-200 型示波器采集。

表 1 生长在 LaAlO₃(100)倾斜衬底上的 (Bi, Pb)-2212 薄膜沉积条件

Table 1 Preparation conditions for the films grown on vicinal-cut LaAlO₃(100) substrates

Deposition parameters	Low	High
	temperature deposition	temperature deposition
Deposition temperature / °C	570	800
Deposition oxygen pressure / Pa	40	40
Annealing temperature / °C	830	550
Annealing oxygen pressure / Pa	10000	5000
Annealing time / min	20	120
Laser energy/pulse / mJ	270	270
Laser frequency / Hz	5	5
Tilted angle of substrate / (°)	0,15	0,15

3 结果与讨论

图 1 为在 860 °C 烧结 168 h 获得的 Bi_{1.8}Pb_{0.2}Sr₂CaCu₂O₈ 多晶靶的 X 射线 θ - 2θ 衍射图谱。从图 1 可以看出,所有明显的衍射峰都能够被归属为 (Bi, Pb)-2212 相各晶面的衍射,表明所制备的多晶靶为 Bi_{1.8}Pb_{0.2}Sr₂CaCu₂O₈,但是 XRD 图谱的背景较高,表明靶材中缺陷较多或反应不充分^[16]。

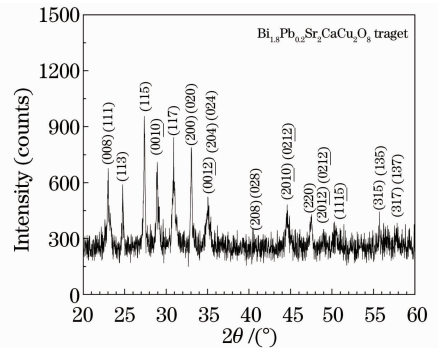


图 1 (Bi, Pb)₂Sr₂CaCu₂O₈ 多晶靶的 XRD 图
Fig. 1 XRD pattern of (Bi, Pb)₂Sr₂CaCu₂O₈ polycrystal target

图 2 为采用标准四引线法测量的多晶靶的电阻-温度曲线。多晶靶呈现出金属导电性,超导转变起始温度约为 90 K,但是超导转变温区较宽,直至液氮温度(约为 76 K),样品电阻仍未降至 0,表明样品中存在杂相、较多的缺陷或是反应不充分^[17]。这与图 1 结果一致。

图 3 为生长在 LaAlO₃(100)单晶衬底上的 (Bi, Pb)-2212 薄膜 XRD 图谱。薄膜只出现了 (00*l*) 晶面的衍射峰。注意到 *l* 均为偶数,这是因为 Bi-2212 相为 A 心正交结构,对于 (*hkl*) 晶面的衍射而言,当

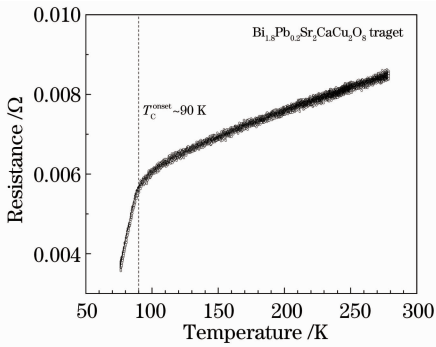


图 2 $(\text{Bi}, \text{Pb})_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 多晶靶的电阻-温度测量曲线

Fig. 2 Temperature dependence on resistance of $(\text{Bi}, \text{Pb})_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ polycrystal target

$k+l$ 为奇数时会产生结构消光。观察图 1 也是如此。图 3 表明薄膜为 c 轴取向生长, 且没有杂相的衍射峰。与 HTD 工艺[图 3(b)]相比, LTD 工艺制备的薄膜的衍射峰强度更大[如(008)、(0012)等衍射峰], 衍射峰也更窄, 这表明低温沉积工艺制备的薄膜结晶质量更好。

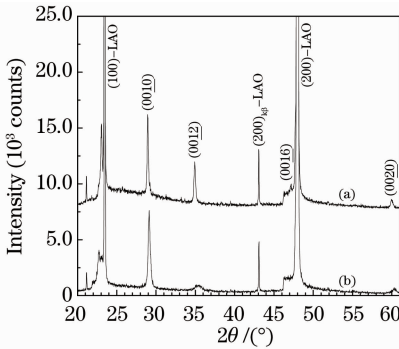


图 3 生长在 $\text{LaAlO}_3(100)$ 单晶衬底上的 $(\text{Bi}, \text{Pb})_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 薄膜 X 射线衍射图谱。(a)、(b) 分别为低温沉积工艺及高温沉积工艺制备的薄膜

Fig. 3 XRD patterns of $(\text{Bi}, \text{Pb})_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ films grown on $\text{LaAlO}_3(100)$ substrate. (a), (b) are films prepared by LTD process and HTD process respectively

采用 LTD 工艺所制备的薄膜, 其典型的 LITV 信号(即激光感生电压随时间的演化)与入射激光能量的关系如图 4 所示。LITV 信号由上升沿及下降沿两部分组成, 信号峰值所对应的相对时间等于薄膜上下表面的温差达到最大所需的时间, 与薄膜热扩散系数及厚度等有关[见(1)式]; 下降沿则取决于薄膜的热扩散过程。一般而言, 大的热扩散系数导致陡的下降沿, 小的穿透深度(如导体)导致小的上升沿, 因而具有更小的响应时间(即 LITV 信号半峰全宽)^[5]。LITV 信号的大小(也称为灵敏度, 用峰值电压 U_P 表示)与材料的光吸收系数及泽贝克效

应的各向异性有关[见(1)式]。对于 LTD 工艺制备的 (Bi, Pb) -2212 薄膜, 其 LITV 响应时间均为 $1 \mu\text{s}$ 左右。

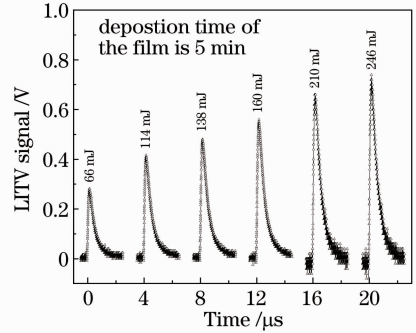


图 4 LTD 工艺下典型的 LITV 信号与入射激光关系

Fig. 4 Typical LITV signals versus incident laser energy for the film prepared by LTD process

图 5 为不同厚度的 LITV 信号的峰值电压 U_P 与激光能量之间的关系, 由于激光单脉冲能量测量存在一定的误差, 实验上多采用同一能量测量若干次的做法以增加实验结果的统计可靠性。由图 5 可知, U_P 与入射激光能量具有良好的线性关系(图中的直线即为线性拟合结果), 即 U_P 与入射激光能量成正比, 与 Lengfellner 等^[4,5] 的理论一致。LITV 信号随时间的演化(见图 4)为

$$U = \frac{l \sin(2\alpha)}{2d} (S_{ab} - S_c) \Delta T \propto \frac{\alpha_0 E l \sin(2\alpha)}{2d} (S_{ab} - S_c), \quad (1)$$

式中 U 为激光感生热电电压; l 为曝光长度; α 为衬底倾斜角; S_{ab} 及 S_c 分别为薄膜 a-b 面内及沿 c 轴的的泽贝克张量元; ΔT 为薄膜上、下表面的温度差; d 为薄膜厚度(薄膜沉积时间); α_0 为薄膜对激光的吸收系数; E 为入射激光能量密度。实验中, 所有样品的曝光长度 l 均固定为 1.0 mm 。

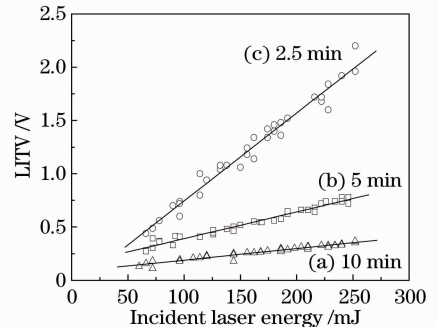


图 5 不同沉积时间 (Bi, Pb) -2212 薄膜的 LITV 信号峰值电压与入射激光的关系

Fig. 5 Peak value of LITV signal versus incident laser energy for the films with different deposition time

随着薄膜厚度的减小(沉积时间的减少),激光感生电压增大,且与(1)式预计的 U 随着薄膜沉积时间减小而增大相符。当然,当薄膜厚度很小时,激光感生电压信号又会减小直至为 0^[5]。虽然减少薄膜的厚度可以提高 LITV 信号的灵敏度,但是从中实验中发现,当入射激光能量进一步提高时,(Bi,Pb)-2212 薄膜逐渐从黑色变淡最后成为透明,LITV 信号逐渐展宽,且幅值 U_p 先异常增加而后饱和甚至降低,这表明薄膜被明显剥蚀且薄膜质量严重退化。这在 HTD 工艺制备的薄膜中更为明显。

图 6 是 HTD 工艺制备的薄膜,沉积 5 min 的 LITV 信号与入射激光能量的关系。当入射激光能量较低时,其信号幅值 U_p 比 LTD 的略低(见图 4),但是随入射激光能量增至 144 mJ 以上时,其 U_p 明显超过 LTD 信号幅值,表明其激光感生电压随入射激光能量的变化率更大。这与 HTD 工艺制备的薄膜更易被入射激光剥蚀、蒸发有关。对于 HTD 工艺制备的薄膜,其 LITV 信号的半峰全宽约为 2 μ s,明显大于 LTD 工艺的,表明 HTD 工艺制备的薄膜热扩散系数较低。这与图 3 的 XRD 结果是相吻合的——HTD 工艺制备的薄膜结晶质量明显劣于 LTD 工艺制备的。

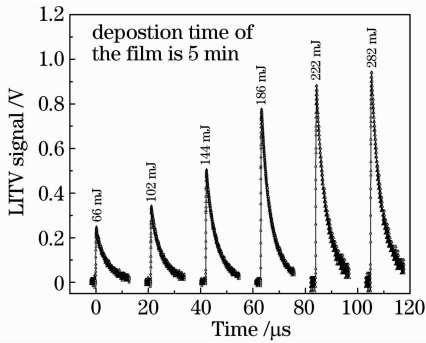


图 6 HTD 工艺制备的薄膜的 LITV 信号与入射激光关系

Fig. 6 LITV signals versus incident laser energy for the film prepared by HTD process

为防止薄膜被剥蚀或蒸发,尝试了使用透紫外的 MgO 镀层保护(Bi,Pb)-2212 薄膜。图 7(a)是表面镀有 MgO 层的(Bi,Pb)-2212 薄膜(沉积时间为 2.5 min)的 LITV 信号峰值电压 U_p 与入射激光能量的关系。为方便对比,图 7 中也显示了没有镀 MgO 层的(Bi,Pb)-2212 薄膜(沉积时间亦为 2.5 min)的结果。

从图 7 看到,镀有 MgO 层的(Bi,Pb)-2212 薄膜的 LITV 信号[见图 7(a)]明显大于没有 MgO 层

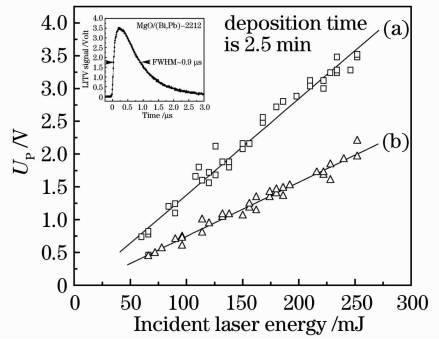


图 7 采用 LTD 工艺制备的(a) MgO/(Bi,Pb)-2212 薄膜和(b) (Bi,Pb)-2212 薄膜 LITV 峰值电压与入射激光能量的关系

Fig. 7 (a) U_p of MgO/(Bi,Pb)-2212 film and (b) (Bi,Pb)-2212 film prepared by LTD process versus incident laser energy

的信号[见图 7(b)],且对入射激光能量也表现为良好的线性关系。对于所有入射激光能量,前者信号几乎是后者的一倍,这表明 MgO 层具有显著的紫外增透作用,并且 LITV 信号的半峰全宽都几乎保持不变,约为 0.9 μ s(见图 7 内插图),表明薄膜结晶质量没有明显恶化。MgO 层不但能够保护(Bi,Pb)-2212 薄膜不被剥蚀、蒸发,还同时具有显著的紫外增透作用,即增大(Bi,Pb)-2212 薄膜的 LITV 的灵敏度。

4 结 论

采用紫外脉冲激光沉积技术,用 LTD 工艺及 HTD 工艺,在 LaAlO₃ (100) 平衬底及倾斜衬底上制备了 c 轴取向的(Bi,Pb)-2212 薄膜。研究了薄膜及有 MgO 镀层薄膜的激光感生电压效应。结果表明,对于低温沉积工艺,激光感生电压随沉积时间减少而增加;相比于高温沉积工艺,低温沉积工艺的激光感生电压信号与入射激光的线性关系更好,响应时间也更快;MgO 保护层能显著提高(Bi,Pb)-2212 薄膜的感生电压灵敏度,且不增加感生电压的响应时间。

参 考 文 献

- 1 M. Tinkham. Introduction to the phenomenology of high temperature superconductors[J]. *Physica C*, 1994, **235-240**(1): 3~8
- 2 Lin Liangzhen, Zhang Jinlong, Li Chuanyi *et al.*. Superconductivity Application[M]. Beijing: Beijing University of Technology Press, 1988. 141~142
林良真, 张金龙, 李传义等. 超导电性及其应用[M]. 北京: 北京工业大学出版社, 1998. 141~142
- 3 C. L. Chang, A. Kleinhammes, W. G. Moulton *et al.*. Symmetry-forbidden laser-induced voltages in YBa₂Cu₃O₇ [J].

- Phys. Rev. B*, 1990, **41**(16): 11564~11567
- 4 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]. *Europhys. Lett.*, 1994, **25**(5): 375~378
- 5 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
- 6 Cao Minggang, Zhang Hui, Liu Xiang *et al.*. Ag doping effects on $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ thin films and laser-induced voltage effect[J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(3): 0307001
曹明刚, 张 辉, 刘 翔等. 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[J]. 中国激光, 2011, **38**(3): 0307001
- 7 Gong Yu, Zhang Hui, Zhang Pengxiang. Influence of annealing oxygen pressure on crystallization quality of $\text{Zn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}$ thin film and laser-induced voltages effect[J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(4): 0407002
龚 玉, 张 辉, 张鹏翔. 退火氧压对 $\text{Zn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}$ 薄膜的结晶质量及其激光感生电压效应的影响[J]. 中国激光, 2011, **38**(4): 0407002
- 8 Zou Ping, Li Zhidong, Zhang Hui *et al.*. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ thermoelectric thin films prepared by pulsed laser deposition and study on laser induced thermoelectric voltages effect[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(8): 2154~2157
邹 平, 李智东, 张 辉等. 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[J]. 中国激光, 2009, **36**(8): 2154~2157
- 9 Shang Jie, Zhang Hui, Cao Minggang *et al.*. Preparation of PZT thin films and research of laser-induced thermoelectric voltage[J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(12): 3127~3132
尚 杰, 张 辉, 曹明刚等. PZT 薄膜制备及激光感生热电电压研究[J]. 中国激光, 2010, **37**(12): 3127~3132
- 10 F. Xiong, H. Zhang, Z. M. Jiang *et al.*. Transverse laser-induced thermoelectric voltages in tilted $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ thin films [J]. *J. Appl. Phys.*, 2008, **104**(5): 053118
- 11 Xiong Fei, Zhang Hui, Li Hongshan *et al.*. Influence of annealing oxygen pressure on the laser-induced thermoelectric voltage effect in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ thin films [J]. *Acta Physica Sinica*, 2008, **57**(8): 5237~5243
熊 飞, 张 辉, 李洪山等. 退火氧压对 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 薄膜中的激光感生热电电压效应的影响[J]. 物理学报, 2008, **57**(8): 5237~5243
- 12 Xie Lilan, Zhang Hui, Zhu Xinkun *et al.*. Preparation and LITV effect in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{La}_{0.6}\text{Pb}_{0.4}\text{MnO}_3$ multilayer [J]. *Chinese J. Low Temperature Physics*, 2007, **29**(2): 109~113
谢礼兰, 张 辉, 朱心昆等. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{La}_{0.6}\text{Pb}_{0.4}\text{MnO}_3$ 多层膜的制备及激光感生热电电压效应的研究[J]. 低温物理学报, 2007, **29**(2): 109~113
- 13 R. Seemann, F. Hänisch, A. Sewing *et al.*. Growth and properties of laser-ablated $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ thin films [J]. *Physica C*, 1992, **199**(1-2): 112~120
- 14 Sang Soo Oh, K Osamura. Temperature dependence of the phase relation in the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O superconducting ceramics [J]. *Superconductor Science and Technology*, 1991, **4**(6): 239~243
- 15 P. X. Zhang, H.-U. Habermeyer. Atomic layer thermopile materials; physics and application[J]. *J. Nanomaterials*, 2008, **2008**(2008): 329601
- 16 S. J. Van Der Gaast, A. J. Vaars. A method to eliminate the background in X-ray diffraction patterns of oriented clay mineral samples[J]. *Clay Minerals*, 1981, **16**(4): 383~393
- 17 Zhang Yuheng, Li Yuzhi. Superconductivity Physics[M]. Hefei: Press of University of Science and Technology in China, 1992. 10~11
张裕恒, 李玉芝. 超导物理[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1992. 10~11