

衬底温度对 SnO₂ 薄膜中激光感生电压效应的影响周小芳¹ 张辉² 张鹏翔²(¹ 长治学院电子信息与物理系, 山西 长治 046011; ² 昆明理工大学光电子新材料研究所, 云南 昆明 650051)

摘要 采用固相反应法制备了四方相结构的 SnO₂ 靶材, 选用蓝宝石衬底, 利用脉冲激光沉积法在不同温度下生长了一系列 SnO₂ 薄膜。X 射线衍射测试结果表明, SnO₂ 薄膜具有四方金红石结构, 并且沿 *a* 轴近外延生长。另外, 在倾斜衬底上生长的 SnO₂ 薄膜上观察到了激光感生电压(LIV)效应, 并研究了衬底温度对 SnO₂ 薄膜中 LIV 效应的影响。结果表明, 随着生长温度从 500 °C 增加到 800 °C, SnO₂ 薄膜中的 LIV 信号的峰值电压先增加后减小, 响应时间随衬底温度的升高先降低后增加, 此外, 存在一个最佳的衬底温度, 使得 SnO₂ 薄膜的 LIV 信号的峰值电压达到最大, 响应时间达到最小。在生长温度为 750 °C 的 SnO₂ 薄膜中探测到响应最快的 LIV 信号, 在紫外脉冲激光辐照下, 峰值电压约为 4 V, 响应时间为 98 ns, 信号的上升沿为 28 ns, 与激光的脉宽相当。

关键词 薄膜; 激光感生电压; 各向异性 Seebeck 系数; 温度

中图分类号 TB303 **文献标识码** A **doi:** 10.3788/LOP49.013103

Influence of Substrate Temperature on the Laser-Induced Voltage Effect in SnO₂ Thin Films

Zhou Xiaofang¹ Zhang Hui² Zhang Pengxiang²

¹Department of Electronic Information and Physics, Changzhi University, Changzhi, Shanxi 046011, China

²Institute of Advanced Material for Photoelectronics, Kunming University of Science and Technology,

Kunming, Yunnan 650051, China

Abstract SnO₂ polycrystalline target with pure tetragonal phase is synthesized by solid-state reaction, and is employed to fabricate SnO₂ thin films on sapphire substrates by pulsed laser deposition technique. X-ray diffraction (XRD) analysis shows that all the films are *a*-oriented and present good crystalline quality. Laser-induced voltage (LIV) effect is found in those films grown on the vicinal-cut substrates, and the influence of the substrate temperature on the LIV effect in SnO₂ thin films is studied. With the temperature increasing from 500 °C to 800 °C, the peak voltage of LIV signals in SnO₂ thin films firstly increases, and then decreases. At the same time, the response time firstly decreases, and then increases. Meanwhile, the optimal temperature is found, at which the peak voltage of LIV signals reaches the maximum. The response time and the rise time reach 98 and 28 ns, respectively, which is comparable to the duration of the applied laser pulse.

Key words thin films; laser-induced voltage; anisotropic Seebeck coefficient; temperature

OCIS codes 310.6870; 240.0310; 120.6780

1 引言

从 1990 年开始, 人们先后在倾斜衬底上生长的钙钛矿结构的高温超导 YBa₂Cu₃O_{7-δ} (YBCO) 及超巨磁电阻 La_{1-x}Ca_xMnO₃ (LCMO) 薄膜中研究了激光感生电压(LIV)效应。对 LIV 效应的研究工作, 主要的研究思路是通过元素取代的方法来调节薄膜的载流子浓度, 进而调节各向异性 Seebeck 系数, 或者在层状氧化物材料中寻找大各向异性 Seebeck 系数的材料。因此, 之前研究 LIV 效应都是在多组元的复杂化合物, 如 La_{1-x}Sr_xMnO₃ (LSMO)、La_{1-x}Pb_xMnO₃ (LPMO)、La_{1-x}Sr_xCoO₃ (LSCO)、Sm_{1-x}Sr_xMnO₃ (SSMO)、La_{1-x}Ba_xMnO₃ (LBMO)、Bi-Sr-Ca-Co-O、Sr_{1-x}Nd_xTiO₃、Na-Co-O 等^[1~3] 薄膜中进行的。这些多元复杂氧

收稿日期: 2011-07-15; **收到修改稿日期:** 2011-08-31; **网络出版日期:** 2011-11-22

基金项目: 山西省高校科技研究开发项目(20111027)资助课题。

作者简介: 周小芳(1980—), 女, 博士, 主要从事光电子信息薄膜材料与器件等方面的研究。

E-mail: xfzhou7259@163.com

化物薄膜在紫外强激光作用下,或多或少都存在被选择溅射的问题。如目前发现的 LIV 信号最大的 YBCO 薄膜,在紫外激光辐照下容易被破坏,限制了其在强激光探测方面的应用。在简单材料体系薄膜中,如 ZnO, SnO₂ 等元素单一的材料中不存在选择溅射的问题。研究 SnO₂ 类薄膜材料中的 LIV 信号的机理以及强激光探测能力,对寻找和遴选高灵敏度、快响应的强激光探测材料具有重要意义。

在制备高质量薄膜的过程中,衬底的选择至关重要。从近几年发表的论文来看,蓝宝石(Al₂O₃)已成为半导体薄膜,尤其是发光二极管(LED)用外延类薄膜的重要备选衬底材料,其优势主要体现在 Al₂O₃ 制备工艺成熟、衬底质量高、容易清洗、稳定性好且耐高温。此外,根据衬底与薄膜的晶格匹配度和热膨胀性的计算结果,选择单晶 Al₂O₃(0001)作为衬底。由于在强激光探测时,器件存在被选择溅射的问题,本文选用元素单一的 SnO₂ 材料,在 LIV 效应的研究中尝试,从复杂的多元化合物中脱离出来,研究结构相对简单的半导体氧化物的 LIV 性质,进而探讨宽禁带半导体氧化物薄膜在强激光探测方面的应用前景。在此基础上,选择 Al₂O₃ 衬底,采用脉冲激光沉积系统,在不同生长温度下制备了一系列 SnO₂ 薄膜,并在紫外脉冲激光辐照下,对 SnO₂ 薄膜中产生的 LIV 信号进行了系统测试。讨论了生长温度对 LIV 信号的影响。

2 实 验

单相 SnO₂ 多晶靶材是采用固相反应法合成的。将纯度为 99.9% 的 SnO 粉末在 1050 °C 下先预烧 24 h,冷却后取出研磨,再经模压成型后于 1380 °C 下烧结 8 h 而成。采用 BDX3200 型 X 射线衍射仪(Cu, K α)对烧结好的靶材样品进行分析,结果如图 1 所示。X 射线衍射(XRD)谱表明,在上述条件下合成的 SnO₂ 多晶靶材为四方结构,晶格常数 $a=b=0.4738$ nm, $c=0.3187$ nm, 无杂相。

利用脉冲激光沉积(PLD)法在 Al₂O₃ 衬底上成功制备了 SnO₂ 薄膜,其 XRD 谱如图 2 所示。从图 2 可以看出,制备的 SnO₂ 薄膜沿 a 轴近外延生长,是单晶薄膜。沉积薄膜时所用激光参数设置如下:单脉冲激光能量为 300 mJ、重复频率为 5 Hz 时,沉积 15 min(膜厚约为 250 nm)。在相同激光参数下,采用倾斜 10° 的 Al₂O₃ 单晶(0001)为衬底^[4],沉积氧压 0.5 Pa,退火氧压 30 Pa,退火时间 30 min,在不同衬底温度下制备了 SnO₂ 系列薄膜样品,用于 LIV 信号测量。

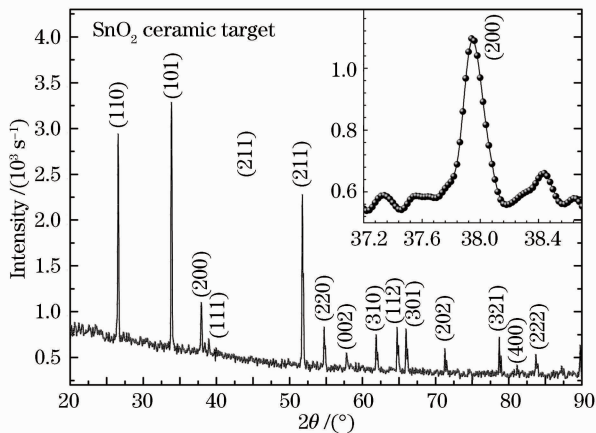


图 1 SnO₂ 靶材的 XRD 谱。插图为 SnO₂(200) 衍射峰
Fig. 1 XRD spectra of the SnO₂ target. The inset is specific XRD for the peak (200)

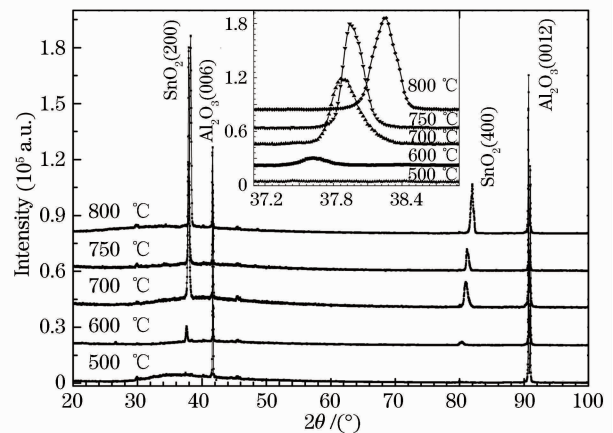


图 2 不同衬底温度下制备 SnO₂ 薄膜的 XRD 谱图。
插图为 SnO₂(200) 峰随温度的变化关系
Fig. 2 XRD spectra of the SnO₂ films prepared at various substrate temperatures. The inset is specific XRD for peak (200) as a function of substrate temperature

使用的 LIV 测量系统与文献[4~7]中相同,脉冲激光光源为 LPX300 I 型准分子脉冲激光器($\lambda=248$ nm, 脉宽为 28 ns),激光光斑面积为 1 cm \times 3 cm,薄膜样品的光敏面积为 2 mm \times 0.8 mm。采用 Tektronix TDS210 型示波器采集薄膜样品的 LIV 信号,示波器的采样频率为 1 GHz。

3 结果与讨论

薄膜的结晶状态及取向对 LIV 信号影响很大^[8,9],过多的缺陷会大大降低薄膜的灵敏度,主要表现为信号峰值的急剧减小和相应响应时间的延长。图 2 给出了不同衬底温度下制备的 $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜的 XRD($\theta-2\theta$) 图谱,曲线从下到上分别对应于 500 °C、600 °C、700 °C、750 °C 以及 800 °C 衬底温度下制备的 SnO_2 薄膜。由图 2 可以看出,除了在 2θ 为 41.70° 和 90.65° 附近有分别对应衬底 Al_2O_3 (006) 和 (0012) 的衍射峰以外,在 $2\theta=37.95^\circ$ 和 $2\theta=81.14^\circ$ 附近存在对应于四方金红石结构 SnO_2 (200) 和 (400) 面的衍射峰之外,没有观察到其他衍射峰,图中其他杂峰是衬底引起的,与薄膜本身无关。此外,没有观测到其他衍射峰。结果表明,制备的 SnO_2 薄膜具有纯四方金红石结构,且沿 a 轴单一取向。

随着衬底温度由 500 °C 升高到 800 °C, SnO_2 薄膜的衍射峰位发生了变化,大角度区的变化尤为明显。以 SnO_2 (200) 为例,由 37.62° 移至 38.25°, 衍射峰的半峰全宽 (FWHM) 由 0.27° 减小为 0.19°, 这表明: SnO_2 的晶格常数 a 随着生长温度的升高而减小,由 0.4778 nm 减小到 0.4702 nm, 当生长温度为 750 °C 时, SnO_2 的晶格常数 a 为 0.4738 nm, 与体材料的晶格常数相当,同时,薄膜的结晶质量有所提高。当衬底温度为 500 °C 时,除了观察到衬底 Al_2O_3 的衍射峰以外,没有观察到薄膜的衍射峰,此温度下生长的薄膜为非晶态;当衬底温度提高到 600 °C 时,有两个分别对应于四方金红石结构 SnO_2 (200) 和 (400) 的衍射峰被观测到,此时制备的薄膜为 SnO_2 四方金红石结构且具有 a 轴的单一取向。随着衬底温度的升高, SnO_2 (200) 的衍射峰右移,衍射峰强度增大,半峰全宽变窄。当温度为 750 °C 时,衍射峰的 2θ 位置与标准图谱的 37.9495° 非常接近,半峰全宽最窄;当衬底温度继续增加到 800 °C 时,衍射峰强度依然很强,但衍射峰位置继续右移, 2θ 从 37.95° 增加到 38.25°, FWHM 由 0.19° 增加到 0.22°。

由此可见,衬底温度对制备薄膜的结构有重要影响,500 °C 时制备的薄膜呈 XRD 非晶态,600 °C ~ 800 °C 时制备的 SnO_2 薄膜为四方金红石结构,且沿 a 轴单一取向。随着温度的提高, SnO_2 (200) 和 (400) 晶面衍射峰变得更加尖锐,强度增强,因此认为生长温度的升高有助于薄膜结晶程度的提高。并且,薄膜的结晶质量随着生长温度的升高先提高后降低,其中 750 °C 附近为最佳的生长温度。

为了研究衬底温度对薄膜 LIV 信号的影响,在紫外脉冲激光辐照下,对在不同衬底温度下生长的 SnO_2 薄膜进行了 LIV 测试,其 LIV 信号峰值与响应时间如图 3 所示。

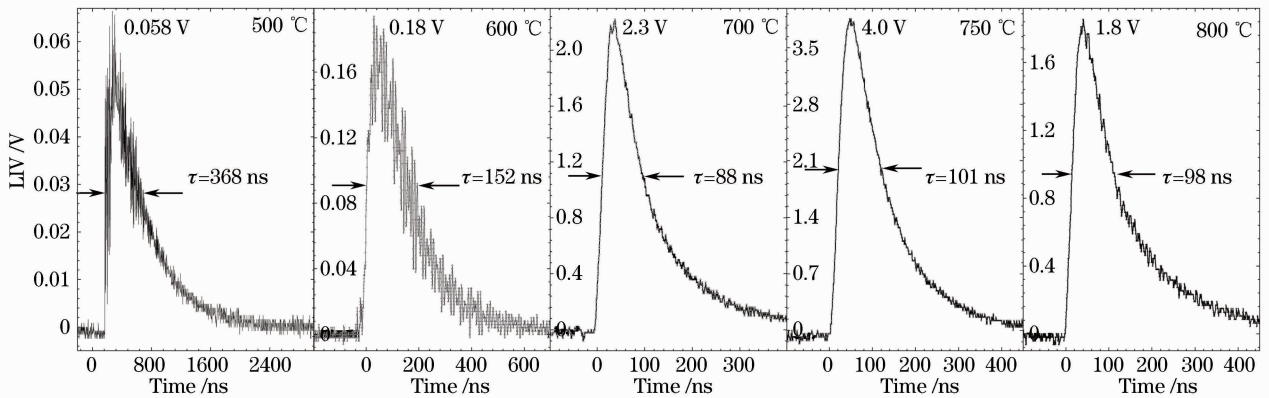


图 3 248 nm 脉冲激光辐照下不同衬底温度制备的 $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜的 LIV 信号

Fig. 3 LIV signals of $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ thin films prepared at different substrate temperatures under 248 nm pulsed laser irradiation

从图 3 可以看到,随着衬底温度的升高,从薄膜中探测到的 LIV 信号峰值先增大后减小,当衬底温度为 750 °C 时,薄膜的 LIV 信号最大,并且 LIV 信号的峰值随入射激光能量的增大单调递增。当单脉冲入射激光能量达到 300 mJ,即能量密度约为 $1 \text{ mJ}/\text{mm}^2$ 时,信号峰值达 4.02 V。分析其原因,认为信号峰值的大小与薄膜中的缺陷有关,当衬底温度在 750 °C 附近时,薄膜的结晶质量比较好,缺陷数目相对较少,因此 LIV 信号较强。同时,在相同入射激光能量下,LIV 信号的响应时间也随衬底温度的升高而发生变化。一般认为,响应时间是与薄膜材料的热导有关的物理量^[8],薄膜材料中的热扩散系数 (D) 直接影响 LIV 信号响应时间 (τ) 值,当脉冲激光照射时, D 越大,材料内部建立温度梯度和达到热平衡需要的时间越短,信号的上升沿

和下降沿越窄,因此 τ 值越小。而当衬底温度达到 800 °C 时,SnO₂ 薄膜中的 LIV 信号较 750 °C 制备的薄膜中的信号明显减小,当能量密度约为 1 mJ/mm² 时,信号峰值约为 1.8 V。可以认为,这主要是因为太高的衬底温度使 SnO₂ 薄膜内的载流子浓度和霍尔迁移率发生了明显变化,粒子在衬底表面迁移和扩散较快,引进了大量缺陷,这在 XRD 图谱中表现为衍射峰宽的增加、位置的右移,因此各向异性 Seebeck 系数减小,从而降低了薄膜 LIV 信号的峰值。而当衬底温度低于 750 °C 时,粒子在衬底表面的迁移能力较差,在到达能量最低的位置之前就进入晶格位置,使薄膜的取向性和结晶性变差,进而引起 SnO₂ 薄膜电导率、热导率和载流子浓度的变化,这几方面的共同作用引起薄膜各向异性 Seebeck 系数的减小,使得 LIV 信号峰值降低。这一结果与薄膜的 XRD 图谱的结果是一致的,即衬底温度在 750 °C 附近时,薄膜的 LIV 信号峰值最高。

要提高薄膜的探测性能,除了提高灵敏度,还需要降低响应时间,即减小 τ 值。大量实验证明^[10~13],薄膜的 τ 值主要取决于热扩散系数 D ,而 D 的大小与材料的导热机制有关。表 1 给出了 SnO₂ 系列薄膜样品的热导率(σ)值及 LIV 信号的 τ 值。研究表明,随着衬底温度的增加,薄膜的 σ 值先增大后减小,而薄膜中 LIV 信号的 τ 值的变化规律却与之相反。当衬底温度为 700 °C 时,薄膜的 τ 值最小(88 ns), σ 值最大。对于 SnO₂ 薄膜而言, σ 值越大,载流子浓度越高,因此 700 °C 生长的薄膜虽然电导率比 750 °C 的高,但是其 LIV 峰值比 750 °C 的低。同样,对于 800 °C 生长的 SnO₂ 薄膜,相比于 750 °C 生长的薄膜,其 σ 值进一步增大, τ 值稍有减小,但是 LIV 信号的峰值显著降低,电导率和热导率两者之间存在博弈。图 2 中的 XRD 衍射峰也表明 800 °C 生长的薄膜的衍射峰位置右移,说明温度太高将诱发晶格畸变,载流子浓度升高,热扩散系数增大,进而对其 σ 值和 τ 值产生影响。并且由于晶格畸变,引入了缺陷,使得 LIV 信号峰值大大降低。从表 1 的结果来看,薄膜 LIV 信号的 τ 值的变化正好与 σ 值相反,说明此类薄膜的导热机制主要是电子导热, D 值随着 σ 值的增大而增大,相应地, τ 值随着 σ 值的增大而减小。

表 1 SnO₂ 系列薄膜样品的热导率 σ 及 LIV 信号的响应时间 τ

Table 1 Conductivity (σ) of films and response time (τ) of LIV signals

Substrate temperature / °C	500	600	700	750	800
$\sigma / (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	4.8	24.2	122.3	91.7	111.2
τ / ns	368	152	88	101	98

4 结 论

采用 PLD 法在倾斜 10° 的 Al₂O₃ 衬底上成功生长了单一 a 轴取向的单晶 SnO₂ 薄膜,发现该类薄膜中具有 LIV 效应,并且衬底温度对 LIV 信号有直接影响。衬底温度是影响薄膜结晶质量的主要参数之一,结晶质量的高低决定了薄膜的各种物理性能,主要表现在影响薄膜的电导率和载流子浓度,导致薄膜中电输运性质的变化。结果表明,SnO₂ 薄膜中的 LIV 信号峰值随生长温度的增加先增大后减小,结晶质量越高,紫外激光在薄膜中的穿透深度降低,这有助于 LIV 信号峰值的提高。当生长温度在 750 °C 附近时,SnO₂ 薄膜的结晶质量最佳,观察到的 LIV 信号较大,推断此时除了其热电势的各向异性较大、激光穿透深度较小外,电导率和热导率处在有利于提高探测灵敏度的水平上。LIV 信号的时间常数一般认为主要受热扩散系数的影响,载流子浓度随薄膜生长温度的提高先增加后减小,与薄膜的结晶质量呈现相同的变化趋势。载流子的增加导致薄膜热扩散系数的增大,因此在 500 °C ~ 750 °C 这个温度区间,在薄膜中观察到的 LIV 信号响应时间随生长温度的升高而缩短。

因此,要实现高灵敏度、快响应激光探测,选用 SnO₂ 薄膜作为器件的基础材料,若采用 PLD 技术,其衬底温度设为 750 °C 附近为佳。此温度下生长的薄膜探测到的 LIV 信号峰值最大,响应时间最短。

参 考 文 献

- 1 Cao Minggang, Zhang Hui, Liu Xiang *et al.*. Ag doping effects on La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ 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 La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ 薄膜及激光感生电压效应的影响[J]. *中国激光*, 2011, **38**(3): 0307001
- 2 Y. Y. Wang, N. S. Rogado, R. J. Cava *et al.*. Spin entropy as the likely source of enhanced thermopower in Na_xCo₂O₄

- [J]. *Nature*, 2003, **423**(6938): 425~428
- 3 P. X. Zhang, H. -U. Habermeier. Atomic layer thermopile materials: physics and application[J]. *J. Nanomaterials*, 2008; 329601 (doi:10.1155/2008/329601)
- 4 X. F. Zhou, Z. M. Jiang, J. H. Lin *et al.*. Thermoelectric signals from Si/SiGe superlattices[J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2009, **42**(22): 225303
- 5 Hu Juntao, Li Hongshan, Zhu Jie *et al.*. Method of measuring anisotropy seebeck coefficient of thin film based on laser induced thermoelectric voltage effect[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(5): 1214~1217
胡俊涛,李洪山,朱杰等. 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[J]. 中国激光, 2009, **36**(5): 1214~1217
- 6 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
- 7 P. X. Zhang, C. Wang, G. Y. Zhang *et al.*. LaCaMnO₃ thin film laser energy/power meter[J]. *Opt. Laser Technol.*, 2004, **36**(4): 341~343
- 8 P. X. Zhang, W. K. Lee, G. Y. Zhang. Time dependence of laser-induced thermoelectric voltages in La_{1-x}Ca_xMnO₃ and YBa₂Cu₃O_{7-delta} thin films[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**(21): 4026~4028
- 9 H. Lengfellner, G. Kremb, A. Schnellbogl *et al.*. Giant voltages upon surface heating in normal YBa₂Cu₃O_{7-delta} films suggesting an atomic layer thermopile[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**(4): 501~503
- 10 G. Y. Zhang, P. X. Zhang, H. Zhang *et al.*. Figure of merit for detectors based on laser-induced thermoelectric voltages in La_{1-x}Ca_xMnO₃ and YBa₂Cu₃O_{7-delta} thin films[J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2005, **22**(9): 2379~2381
- 11 H. U. Habermeier, X. H. Li, P. X. Zhang *et al.*. Anisotropy of thermoelectric properties in La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ thin films studied by laser-induced transient voltages[J]. *Solid State Commun.*, 1999, **110**(9): 473~478
- 12 Y. Lu, Q. A. Li, N. L. Di *et al.*. Evidence of phase separation in Nd_{1-x}Sr_xMnO₃ (x=0.50, 0.51, 0.52, 0.53, 0.54, 0.55)[J]. *Chin. Phys.*, 2003, **12**(11): 1301~1304
- 13 Xiong Fei, Zhang Hui, Li Hongshan *et al.*. Influence of annealing oxygen pressure on the laser-induced thermoelectric voltage effect in YBa₂Cu₃O_{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 YBa₂Cu₃O_{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