

高温超导体和巨磁阻薄膜激光感生热电电压的最佳膜厚研究*

王 荃 张鹏翔† 张国勇

(昆明理工大学光电子新材料研究所, 昆明 650093)

(2003 年 3 月 19 日收到 2003 年 11 月 3 日收到修改稿)

根据高温超导体 (HTSC) 和巨磁阻 (CMR) 薄膜中激光感生电压信号的时间关系公式, 进一步导出产生最大激光感生电压所需的薄膜最佳厚度的方程式. 结果表明, 感生电压不是简单地与厚度的倒数成正比, 而是存在一个最佳厚度. 该方程给出了影响器件响应设计的主要因素, 讨论了决定最佳厚度的薄膜参数, 并与实验结果进行比较.

关键词: 激光感生电压, 最佳厚度, HTSC, CMR, 探测器

PACC: 0760, 7530V, 7215J

1. 引 言

自 1990 年, Chang 等人在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜中发现了脉冲激光感生热电电压效应以来^[1], 世界上很多科研小组对这一效应进行了广泛的研究, 并取得了丰硕的成果. 随后 Li, Habermeier, Zhang 又在倾斜 SrTiO_3 单晶衬底上生长的具有钙钛矿结构的 LaCaMnO_3 薄膜中检测到了这种感生热电电压信号^[2]. 该信号曾被解释为光电效应、压电效应、热释电效应等, 但通过大量实验表明, 产生这种信号的机理是温差电效应, 即各向异性的 Seebeck 效应. 这种效应首先在金属中发现, 一旦在两种金属组成的热电偶的两个结点上有温度差时, 就会产生电压. 后来发现具有各向异性的晶体材料中也有 Seebeck 效应, 如倾斜衬底上的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜^[3]. 这一类材料中, 若存在一个与时间有关的温度梯度 ∇T , 将产生一热电场^[3-5].

$$E = S \nabla T, \quad (1)$$

其中 S 为晶体的 Seebeck 张量. 对于倾斜衬底上生长的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 晶体材料, 经坐标变换之后, Seebeck 张量具有以下形式:

$$S = \begin{bmatrix} S_{ab} \cos^2 \alpha + S_c \sin^2 \alpha & 0 & \frac{1}{2}(S_{ab} - S_c) \sin 2\alpha \\ 0 & S_{ab} & 0 \\ \frac{1}{2}(S_{ab} - S_c) \sin 2\alpha & 0 & S_{ab} \sin^2 \alpha + S_c \cos^2 \alpha \end{bmatrix}, \quad (2)$$

其中 S_{ab} , S_c 分别为 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 在 ab 面内和 c 轴方向上的 Seebeck 张量, α 是外延薄膜法向对 c 轴的倾角, 也就是衬底的倾角. 于是, 根据 Seebeck 效应, Lengfellner 等人通过理论推导, 给出了 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜中描述脉冲激光感生热电电压效应的公式^[6]

$$U_x = E_x l = \frac{l}{2d} (S_{ab} - S_c) \sin(2\alpha) \nabla T, \quad (3)$$

其中, U_x 为沿 x 方向在长度 l_x 内获得的电压, ∇T_x 为沿 z 方向薄膜内产生的温差, d 为薄膜厚度. $S_{ab} - S_c$ 为 ab 面与 c 方向的 Seebeck 系数之差. 经过实验和研究表明: 生长在倾斜单晶衬底上的 LaCaMnO_3 薄膜的激光感生热电电压效应也是由材料中各向异性的 Seebeck 效应引起的^[7]. 利用 LaCaMnO_3 薄膜和 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜中的激光感生热电电压效应, 我们已经成功地制成了一种新型的激光功率/能量计, 可以对激光输出功率/能量校准和测量^[4,8,9]. 这类器件的特点是宽的频谱响应和相对较快的时间响应. 然而 (3) 式中并不含有时间关系, 这使快响应器件的设计遇到困难. 此外感生热电电压峰值 U_x 正比于

* 国家自然科学基金(批准号:10274026)和云南省自然科学基金(批准号:1999E0003Z)资助的课题.

† E-mail: pxzhang@iampe.com, 电话: 0871-3304289.

$1/d$ 的关系也不正确,这使得设计薄膜器件的厚度成为难题.本文针对这一困难,研究了薄膜的最佳厚度问题.

2. 决定最佳薄膜厚度的方程式

Lengfellner 等人利用各向异性的 Seebeck 效应推导出激光感生热电电压公式以后,获得了一些实验证实,如感生电压峰值正比于倾角 α 、样品长度 l_x 及入射激光功率/能量等,从而很快获得了较为广泛的认可.可是,通过他们的公式可以看到,对于相同情况下生长的薄膜,感生电压峰值 U_x 与厚度的倒数 $1/d$ 成正比例关系^[9],亦即当 $1/d$ 趋近于无穷大时,就可以在 x 方向上获得无限大的激光感生电压 U_x .通过 Zhang 等人的实验证明,这一关系是不合理的^[10].在一定的薄膜厚度下,感生电压达到极值.但是这一最佳厚度是薄膜生长工艺造成的,还是物理原因引起的,尚不清楚.而从器件设计的角度看,这是一个关键的参数.

为了得到与时间有关的感生热电电压峰值 U_x , Zhang 等人通过建立薄膜瞬时平面热源模型和微电源网络模型,并在(3)式的基础上,推导出了包含时间因子的激光感生电压公式^[11],其中

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

ρ 为薄膜材料的密度, c_0 为材料的比热容, D 为热扩散系数, t 为时间因子, δ 为光穿透薄膜的深度, α_0 为光吸收系数, E 为脉冲激光能量.该公式准确地描述了激光感生热电电压峰值 U_x 的时间变化,为设计快响应器件提供了物理基础.通过(4)式拟合感生热电电压的时间变化,还可以用于测量薄膜的若干物理参数,如热扩散系数 D , Seebeck 系数的各向异性差等.本文将在(4)式的基础上导出使激光感生热电电压达到极值的薄膜厚度.

从(4)式可知, $U(t)$ 已不再简单地与厚度的倒数 $1/d$ 成正比.为了求出最佳厚度,将(4)式当作感生电压 U 关于厚度 d 的函数,而把其他参数作为常数,并对(4)式进行二阶求导,得到关于厚度 d 的微分式为

$$\frac{\partial^2 U}{\partial d^2} = \frac{2A}{d^3} [e^{-\delta^2 B} - e^{-d^2 B}] - \frac{2AB}{d} e^{-d^2 B}$$

$$- 4AB^2 d e^{-d^2 B}, \quad (5)$$

其中

$$A = \frac{\alpha_0 E l \sin(2\alpha)}{4\rho c_0 \sqrt{4\pi Dt}} (S_{ab} - S_c),$$

$$B = \frac{1}{4Dt}.$$

将已知参数代入(5)式,经计算发现,当时间 t 在 5×10^{-9} s—1s 范围(这一时间范围包含了整个感生热电电压脉冲信号)内变动时,(5)式的结果始终小于零,即 $\partial^2 U / \partial d^2 < 0$.这也证明了最佳厚度存在.再对(4)式求一阶导数得到

$$\frac{\partial U}{\partial d} = -\frac{A}{d^2} e^{-\delta^2 B} + \frac{A}{d^2} e^{-d^2 B} + 2AB e^{-d^2 B}, \quad (6)$$

其中 A, B 所代表的含义与(5)式相同.

令一阶导数为零,并进行化简后,便得到求解最佳厚度的方程式

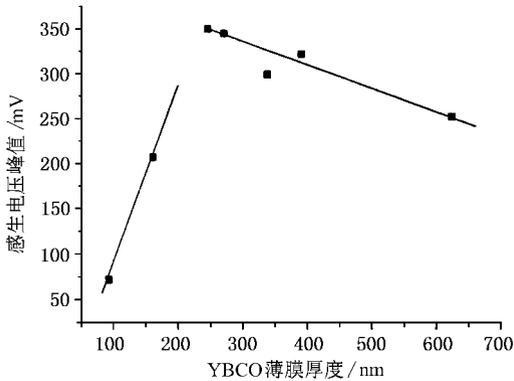
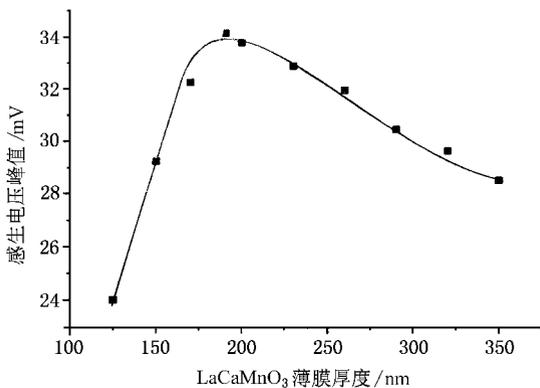
$$e^{-\delta^2 B} = e^{-d^2 B} + 2Bd^2 e^{-d^2 B}. \quad (7)$$

此式为一个超越方程,可以通过编译计算机程序求解,或者利用初值循环法,代入随机初值,反复循环,便可解出最佳厚度.

3. 与实验的比较

文献[10]利用一系列不同厚度的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜进行激光感生热电电压信号的测量实验.所有七个薄膜样品均用脉冲激光沉积(PLD)法制成.使用的衬底为倾斜 10° 的 $\text{SrTiO}_3(001)$,沉积用的激光器的工作气体为 KrF .在测量信号之前,先对所有薄膜样品进行电阻-温度关系的测量,发现所选的样品的超导转变温度 T_c 都在 88K 至 90K 之间,即 ΔT_c 在 2K 之间变化,证明所选样品的物理性质相近.实验中测量薄膜厚度的台阶仪的测量精度为 5%.

信号测量过程中,所使用的激光器是输出波长为 248nm 的准分子激光器,所选七个样品的感生电压信号在相同的激光输出功率下测量,最后用液晶数字记忆示波器记录各个薄膜在激光照射下感生电压信号的电压峰值(测量方法见文献[10]).实验结果表明,薄膜的厚度大于 300nm 时,激光感生热电电压峰值 U 与 $1/d$ 成较好的正比例线性关系(见图 1).但是,当薄膜厚度较小时,却发现电压信号峰值 U_x 不再与膜厚倒数 $1/d$ 成正比例关系,而是随薄膜厚度的减小,信号峰值急速降低.实验中测到一个电

图1 YBa₂Cu₃O_{7-δ}薄膜中实验的膜厚-电压峰值关系图2 LaCaMnO₃薄膜中拟合的膜厚-电压峰值关系

压信号峰值的极大值,这一极大值大致出现在260nm左右(见图1)。实验结果同时反映了(3)式的不足之处,它不利于对器件的设计。通过建立薄膜瞬时平面热源模型和微电源网络模型推导出的电压-

时间关系公式显然是比较合理的。

将生长在倾斜10°的LaAlO₃衬底上的La_{0.9}Ca_{0.1}MnO₃薄膜的已知参数及通过拟合得到的参数 D , δ , $S_{ab} - S_c$ 代入求解最佳厚度的方程(7)式中,通过计算,解出了这种薄膜的最佳厚度为 $d = 191.0\text{nm}$ 。然后,用此结果与通过拟合而成的曲线求出的最佳厚度相比,结果发现,两种计算所得到的最佳厚度值能够很好地相符(见图2所示)。因此,最佳厚度方程式(7)的导出,提供了一种新的计算产生较大激光感生到一个热电电压的最佳厚度的方法。同时,对于我们制作具有较大的激光感生热电电压信号的薄膜以及对器件的设计有重要的指导意义。

4. 结 论

为了获得能产生最大激光感生热电电压的薄膜的最佳厚度,由根据薄膜瞬时平面热源模型和微电源网络模型推导的电压-时间公式进一步推导了求解最佳薄膜厚度的方程,此方程为一个超越方程,并通过实验证明,激光感生热电电压 U_x 并不是简单地与薄膜厚度的倒数 $1/d$ 成正比例关系,而是存在一个最佳厚度。这为应用这一效应而设计的探测器具有重要的指导意义。利用最佳厚度方程,计算出生长在倾斜10°的LaAlO₃衬底上的La_{0.9}Ca_{0.1}MnO₃薄膜的最佳厚度为 $d = 191.0\text{nm}$,这个结果与通过(4)式拟合曲线求出的结果十分接近。进一步研究表明,最佳厚度受光穿透深度及热扩散系数的影响。

- [1] Chang C L, Kleinhammes A, Moulton W G and Testardi L R 1990 *Phys. Rev. B* **41** 11564
- [2] Habermeier H U, Li X H, Zhang P X and Leibold B 1999 *Solid State Commun.* **110** 473
- [3] Lengfellner H, Kremb G, Schnellbogl A, Betz J, Renk K F and Prettl W 1992 *Appl. Phys. Lett.* **60** 501
- [4] Zhang P X, Wen X M, Gu M M and Zhang G Y 2001 *Chinese Journal of Lasers* **29** 205
- [5] Zhang G Y and Zhang P X 2001 *Acta Phys. Sin.*, **50** 1451 (in Chinese) [张国勇、张鹏翔 2001 物理学报 **50** 1451]
- [6] Lengfellner H, Zeuner S, Prettl W and Renk K F 1994 *Europhys. Lett.* **25** 375

- [7] Li X H, Habermeier H U and Zhang P X 2000 *J. Magn. Magn. Mater.* **211** 232
- [8] Habermeier H U, Razavi F and Zhang P X 1999 *Phys. Stat. Sol. B* **215** 697
- [9] Zeuner S, Prettl W and Lengfellner H 1995 *Appl. Phys. Lett.* **66** 1833
- [10] Zhang P X, Sticher U, Leibold B and Habermeier H U 1997 *Physica C* **282-287** 2551
- [11] Zhang P X, Lee W K and Zhang G Y 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 4026

Optimum thickness for laser induced thermoelectric voltage effect in high T_c superconductor and CMR thin film^{*}

Wang Chong Zhang Peng-Xiang Zhang Guo-Yong

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

(Received 19 March 2003 ; revised manuscript received 3 November 2003)

Abstract

Based on the formula of the time dependence of laser-induced voltage in high T_c superconductor(HTSC) and colossal magneto-resistance(CMR) thin films , we have successfully deduced the function of the optimum thickness for producing largest laser-induced thermoelectric voltage. It is indicated that a direct proportional relationship between laser-induced thermoelectric voltage and the reciprocal of thickness does not correctly describe the situation. In fact , an optimum thickness must exist. This function provides the main factor of affecting the design for fast-time-response device. We have discussed the parameter of thin film influencing the optimum thickness , and compared it with experimental result.

Keywords : laser induced thermoelectric voltage , the optimum thickness , HTSC , CMR , detector

PACC : 0760 , 7530V , 7215J

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10274026) and the Natural Science Foundation of Yunnan Province , China(Grant No. 1999E0003Z).