

# 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\*

谈松林 张 辉 崔文东 袁 圆 张鹏翔†

(昆明理工大学光电子新材料研究所,昆明 650051)

(2006 年 1 月 19 日收到 2006 年 4 月 10 日收到修改稿)

采用脉冲激光沉积法在倾斜  $\text{LaAlO}_3$  衬底上制备了 Ag 掺杂的  $\text{La}_{0.67}\text{Pb}_{0.33}\text{MnO}_3$  (LPMO) 系列薄膜,发现该类薄膜中有激光感生热电电压(LITV)效应.随着掺 Ag 量  $x$  ( $x$  为 Ag 的质量与 LPMO 的质量之比)从 0.00 增加到 0.10, LPMO 薄膜中的 LITV 信号的响应时间先递减后递增,但始终小于未掺 Ag 的薄膜,掺 Ag 量  $x = 0.06$  时响应时间最小.研究发现 LPMO 薄膜存在一个最佳厚度,在这一厚度下可使得 LITV 信号的峰值电压、响应时间分别达到最大和最小.与相同掺 Ag 量的  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  薄膜相比, LPMO 薄膜中的 LITV 信号有更小的响应时间.

关键词:  $\text{LaPbMnO}_3$  薄膜,激光感生热电电压,各向异性 Seebeck 系数,响应时间

PACC: 7215J, 7530V, 4255G

## 1. 引 言

1990 年,Chang 等在  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (YBCO) 高温超导薄膜中发现了由各向异性 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<sup>[1-3]</sup>. 近几年,研究人员又发现倾斜  $\text{SrTiO}_3$  和  $\text{LaAlO}_3$  (LAO) 衬底上生长的  $\text{LaCaMnO}_3$  薄膜受到脉冲激光辐照时也会产生这种感生电压,即激光感生热电电压(LITV)效应<sup>[4]</sup>. 最近,基于这种效应而研制成的一种新型快响应激光功率计已经成功地应用于测量激光器的输出功率<sup>[5,6]</sup>. 我们知道,LITV 效应是由各向异性 Seebeck 系数导致的,而  $\text{LaCaMnO}_3$  类氧化物材料为准立方的钙钛矿结构,这说明材料在晶体结构上为各向同性而在输运性质上却出现了各向异性,对于这一物理现象至今仍没有适当的理论模型予以解释.因此,进行更多的相关试验研究是非常必要的.

本文在倾斜 LAO 衬底上生长了  $\text{La}_{0.67}\text{Pb}_{0.33}\text{MnO}_3$  (LPMO) 体系薄膜,发现在这一材料体系中同样有 LITV 效应,其 LITV 信号的响应时间  $\tau$  ( $\tau$  定义为 LITV 信号曲线的半高宽)可达到几十纳秒,这比迄

今在  $\text{LaCaMnO}_3$  类薄膜中测到的  $\tau$  值还小.为了对该体系薄膜 LITV 效应的物理机制作进一步研究,本文在倾斜 LAO 衬底上制备了不同掺 Ag 量及不同膜厚的 LPMO 系列薄膜,对其 LITV 信号进行了系统测试,并讨论了可能的物理机制.

## 2. 实 验

按照文献 7 报道的共沉淀法合成了掺 Ag 量为  $x$  (定义  $x$  为 Ag 的质量与 LPMO 的质量之比)的 LPMO 多晶陶瓷靶材( $x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10$ ). 用 BDX3200 型自动 X 射线衍射(XRD)仪分析所制备多晶靶材的物相,其 XRD 谱如图 1 所示,晶格常数计算结果列于表 1.

表 1 Ag 掺杂的 LPMO 多晶陶瓷样品的晶格常数

$x$	0.00	0.02	0.04	0.06	0.08	0.10
$a = b = c/\text{nm}$	0.3902	0.3901	0.3893	0.3895	0.3897	0.3903

采用文献 8 报道的脉冲激光沉积(PLD)法制备近外延生长的单晶薄膜.根据以往的 PLD 法镀膜实验结果,当单脉冲激光(波长为 248 nm)能量为

\* 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:YKS199907022)资助的课题.

† E-mail: pxzhang@iampe.com

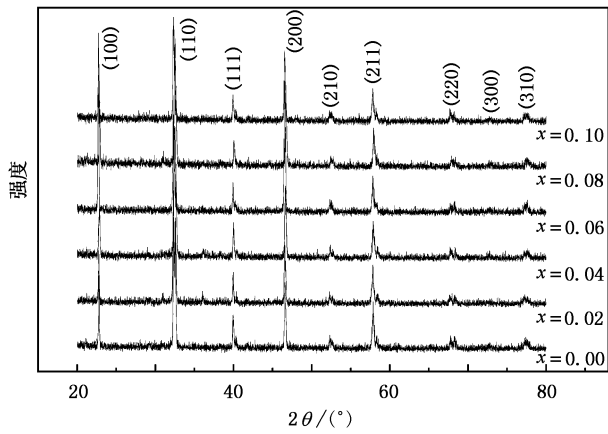


图1 Ag 掺杂的 LPMO 多晶陶瓷样品的 XRD 谱

400 mJ、重复频率为 5 Hz 时,沉积 1 min 得到的膜厚约为 20 nm. 相同激光参数下,本文采用倾斜  $15^\circ$  的 LAO 单晶为衬底,在不同条件下制备了 LPMO 系列薄膜样品.

**条件 1** 改变薄膜的成分. 相同工艺条件下,制备掺 Ag 量  $x$  均为 0.04 的 LPMO 和  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  (LCMO) 薄膜,沉积时间均为 20 min,以便对两种成分薄膜中的 LITV 信号进行比较.

**条件 2** 改变薄膜中的掺 Ag 量. 相同工艺条件下,制备不同掺 Ag 量的 LPMO 系列薄膜,沉积时间均为 20 min. 由于薄膜的热扩散系数  $D$  是影响 LITV 信号的响应时间的主要因素,而  $D$  值与薄膜的电导

率  $\sigma$  有关(详见下面的讨论),因此,采用四探针法测量了所制备薄膜样品的室温(290 K)电阻,其  $\sigma$  值的计算结果列于表 2.

表 2 倾斜  $15^\circ$  的 LAO 单晶衬底上生长的 Ag 掺杂的 LPMO 系列薄膜样品的  $\sigma$  值及 LITV 信号的  $\tau$  值

$x$	$\sigma/\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\tau/\text{ns}$
0.00	313.8	140
0.02	567.7	106
0.04	1302.1	80
0.06	2125.9	65
0.08	901.9	100
0.10	749.4	126

**条件 3** 改变薄膜的厚度. 用掺 Ag 量  $x$  为 0.04 的 LPMO 多晶陶瓷作为靶材,制备不同厚度的 LPMO 薄膜,沉积时间分别为 6, 12, 18, 24 min,以获得不同厚度下 LPMO 薄膜中的 LITV 信号.

采用 PLD 法生长的 LPMO 薄膜及倾斜 LAO 衬底的 XRD 谱如图 2 所示.

采用与计算机连接的 Tektronix TDS210 型示波器(采样频率为 1 GHz)采集薄膜样品的 LITV 信号. 脉冲激光光源为 LPX300 I 型准分子脉冲激光器(脉冲宽度为 20 ns、波长为 248 nm),单脉冲激光能量设置为 200 mJ. 由于脉冲激光的输出光斑面积为  $1\text{ cm} \times 3\text{ cm}$ ,薄膜样品的光敏面面积为  $1\text{ mm} \times 1.2\text{ mm}$ ,

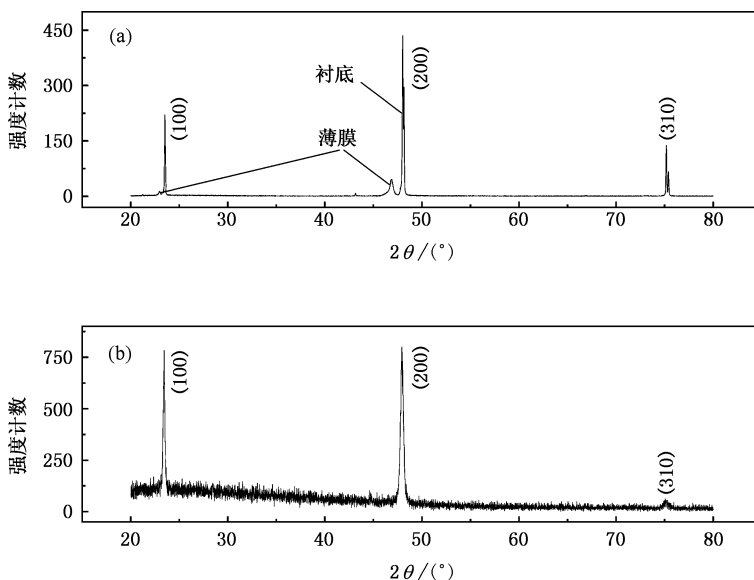


图 2 LPMO 薄膜及倾斜 LAO 衬底的 XRD 谱 (a) 倾斜  $15^\circ$  的 LAO 单晶衬底上生长的掺 Ag 量为 0.04 的 LPMO 薄膜,晶格常数  $a = b = c = 0.389\text{ nm}$  (b) 倾斜  $15^\circ$  的 LAO 单晶衬底,晶格常数  $a = b = c = 0.379\text{ nm}$

薄膜样品与激光光源之间放置衰减率为 1/5 的能量衰减片,因此,单个脉冲激光辐照到薄膜样品光敏面

上的能量大约为 0.16 mJ.所制备薄膜样品的 LITV 信号测量结果分别如图 3—图 5 所示.

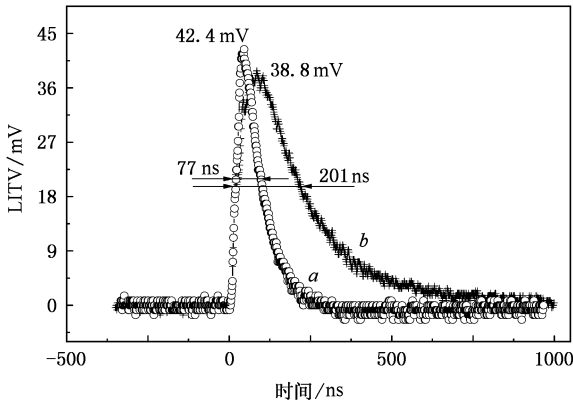


图 3 倾斜 15° 的 LAO 衬底上生长的掺 Ag 量均为 0.04 的 LPMO 和 LCMO 薄膜的 LITV 信号曲线. 曲线 a 为 LPMO 薄膜,曲线 b 为 LCMO 薄膜

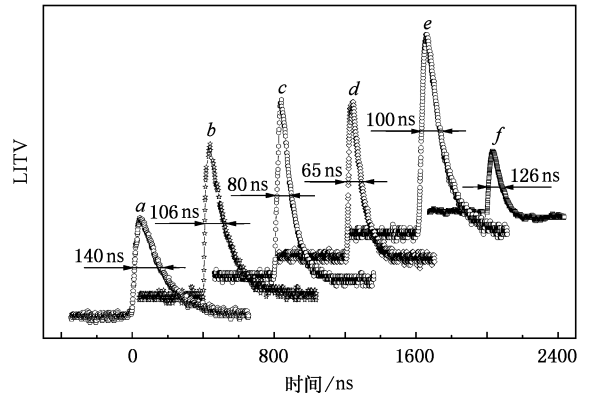


图 4 倾斜 15° 的 LAO 衬底上生长的不同 Ag 掺杂量的 LPMO 系列薄膜的 LITV 信号曲线比较. 曲线 a 为  $x=0.00$ , 曲线 b 为  $x=0.02$ , 曲线 c 为  $x=0.04$ , 曲线 d 为  $x=0.06$ , 曲线 e 为  $x=0.08$ , 曲线 f 为  $x=0.10$

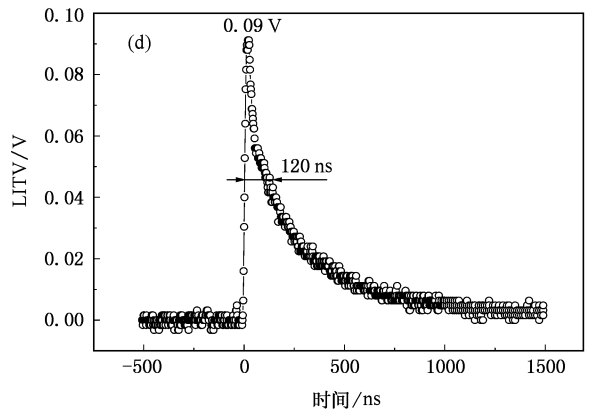
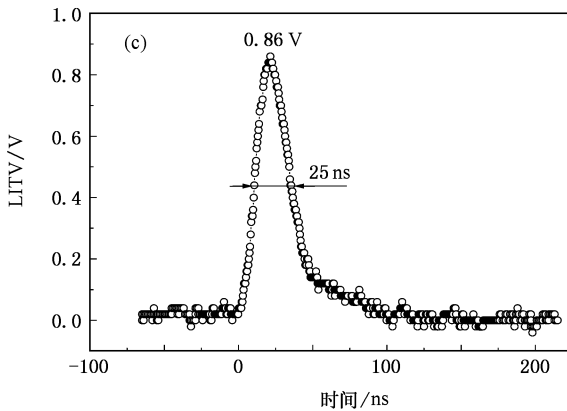
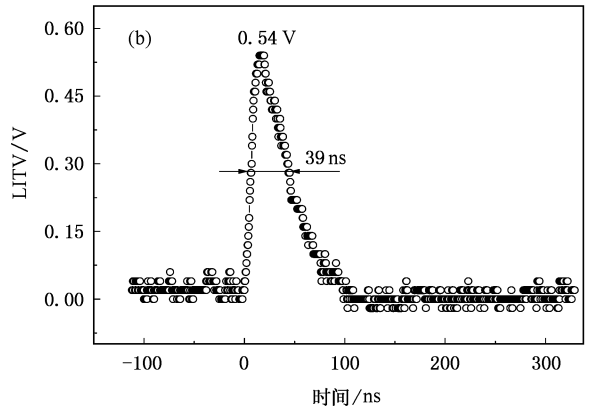
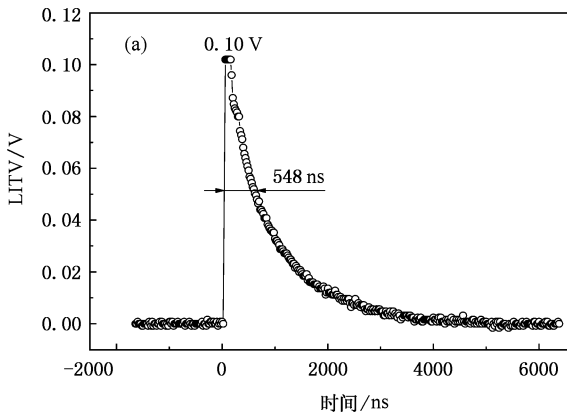


图 5 倾斜 15° 的 LAO 衬底上生长的不同厚度掺 Ag 量均为 0.04 的 LPMO 薄膜的 LITV 信号曲线. (a) 沉积时间为 6 min (b) 沉积时间为 12 min (c) 沉积时间为 18 min (d) 沉积时间为 24 min

### 3. LITV 效应原理

对于倾斜衬底上生长的  $\text{LaCaMnO}_3$  薄膜中的

LITV 效应,文献[4]指出这也是由于各向异性 Seebeck 系数引起的.一般认为,这类材料是反铁磁体,其各向异性与电子的自旋排列有关,这使得薄膜中面内与面间电子的输运性质出现了各向异性,即

电阻各向异性,而电阻的各向异性又导致了 Seebeck 系数的各向异性.此外,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,如图 6(a)所示.因此,薄膜的  $ab$  晶面与表面法线方向  $n$  之间有一夹角  $\alpha$  (衬底的倾斜角).根据文献 [9] 报道的原子层热电堆模型,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  $U$ ,如图 6(b)所示.关于该效应,张鹏翔等<sup>[10,11]</sup>在原子层热电堆模型的基础上,通过建立微电源网络模型及瞬时平面热源模型推导出了一个完整的依时间演变的 LITV 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,  $\alpha$  为衬底倾斜角度,  $\alpha_0$  为薄膜对激光的吸收系数,  $E$  为单脉冲激光能量,  $\rho$  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,  $\delta$  为激光对该薄膜的穿透深度. (1) 式中包含了薄膜的各个基本参量,并且根据 (1) 式拟合得到的曲线与  $\text{LaCaMnO}_3$  薄膜中的 LITV 信号测量曲线符合很好<sup>[5]</sup>. 因此,可以根据 (1) 式讨论薄膜的参数对 LITV 信号的  $U_p$  值和  $\tau$  值的影响.

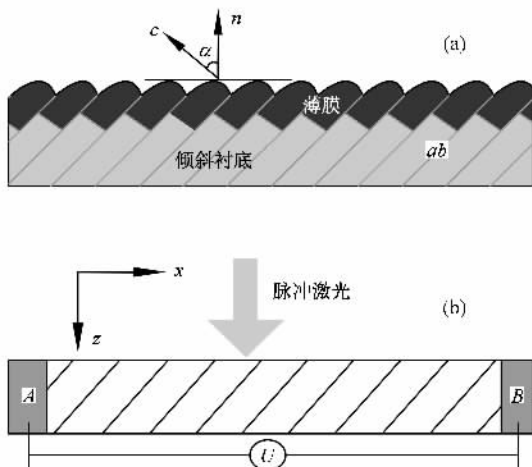


图 6 倾斜衬底上薄膜的外延生长及 LITV 效应原理示意图  
(a) 倾斜衬底上薄膜的外延生长 (b) LITV 效应原理 (A, B 为银电极)

## 4. 结果与分析

图 1 中 LPMO 多晶陶瓷样品的 XRD 谱表明,所制备样品均以单相钙钛矿为主相,晶体结构为准立方结构.图 2 给出了 PLD 法生长的 LPMO 薄膜的 XRD 谱,研究表明所制备的薄膜是沿衬底近外延生长的,薄膜与衬底的失配度为  $f = -0.026$ .

对于倾斜 LAO 衬底上生长的 LPMO 薄膜中的 LITV 效应,初步认为这也是由于各向异性 Seebeck 系数引起的.

图 3 给出了掺 Ag 量  $x$  为 0.04 的 LPMO, LCMO 薄膜样品的 LITV 信号曲线.研究表明,与 LCMO 薄膜相比, LPMO 薄膜中的 LITV 信号具有较高的  $U_p$  值.根据 (1) 式,当薄膜材料的其他参数不变时, LITV 信号的  $U_p$  值与各向异性 Seebeck 系数张量分量差  $(S_{ab} - S_c)$  成正比.对于钙钛矿结构的 LPMO 和 LCMO 薄膜而言,前者的晶格常数 (0.389 nm) 大于后者的晶格常数 (0.387 nm).因此,一种可能是由于 LPMO 薄膜与 LAO 衬底的失配度大于 LCMO 薄膜与 LAO 衬底的失配度,这使得 LPMO 薄膜的各向异性 Seebeck 系数张量分量差  $(S_{ab} - S_c)$  也随之变大, LITV 信号的  $U_p$  值相应提高.此外 (1) 式还表明薄膜材料对激光的  $\alpha_0$  值也影响着 LITV 信号的  $U_p$  值.所以,另一种可能是 LPMO 薄膜对紫外激光的  $\alpha_0$  值大于 LCMO 薄膜对紫外激光的  $\alpha_0$  值,从而使得 LPMO 薄膜中的 LITV 信号的  $U_p$  值较高.以上推理还需要通过直接测量 Seebeck 系数和  $\alpha_0$  值加以证实,当然影响 LITV 信号  $U_p$  值大小的还有其他因素.

根据 LITV 效应原理及 (1) 式的分析结果,薄膜材料的  $D$  值影响着 LITV 信号响应时间  $\tau$  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的时间越短, LITV 信号的上升沿及下降沿越窄,因此 LITV 信号的  $\tau$  值随之变小.文献 [12] 指出,金属材料的热导机制一般分为电子热导  $\kappa_e$  和晶格热导  $\kappa_g$ ,在通常温度下  $\kappa_e \gg \kappa_g$ ,即电子热导起主要作用.而对于电子导电为主的材料而言,其导热机制主要是电子热导,所以薄膜材料的  $\sigma$  值越大,其  $D$  值相应也就越大.图 3 中 LPMO, LCMO 薄膜样品的 LITV 信号测量结果表明, LPMO 薄膜中的 LITV 信号的  $\tau$  值比 LCMO 薄膜的  $\tau$  值小 61%. 在钙钛矿结构的 LPMO, LCMO 薄膜中, Pb 的原子半径大于 Ca 的

原子半径,因此 LPMO 薄膜中  $Mn^{3+}-O-Mn^{4+}$  的键角较大,电子更容易在  $Mn^{3+}, Mn^{4+}$  之间的跃迁<sup>[13-15]</sup>.这使得 LPMO 薄膜的  $\sigma$  值大于 LCMO 薄膜的  $\sigma$  值,相应的 LITV 信号的  $\tau$  值较小.图 4 和表 2 分别给出了 Ag 掺杂的 LPMO 系列薄膜的 LITV 信号曲线和  $\sigma$  值.研究表明,随着掺 Ag 量的增加,LPMO 薄膜中的 LITV 信号的  $\tau$  值先递减后递增,但始终小于未掺 Ag 的薄膜,薄膜的  $\sigma$  值先增大后减小.当掺 Ag 量  $x$  为 0.06 时, $\tau$  值最小(65 ns), $\sigma$  值最大,这与上述分析结果一致.一般而言,增加掺 Ag 量会提高 LPMO 薄膜中载流子的浓度,薄膜的  $\sigma$  值也会随之变大.然而,研究表明当掺 Ag 量  $x$  为 0.08,0.10 时,LPMO 薄膜的  $\sigma$  值并没有增大反而减小.对于这一现象目前我们还没有合理的理论解释,但根据表 1 中 LPMO 多晶陶瓷样品的晶格常数计算结果推测,可能是过量的掺 Ag 使得 LPMO 薄膜的晶体结构发生了异常变化,从而导致 LPMO 薄膜的  $\sigma$  值减小.

图 5 给出了不同厚度下 LPMO 薄膜样品的 LITV 信号曲线.研究表明,随着薄膜厚度的增加,LITV 信号的  $U_p$  值先增大后减小,当薄膜厚度约为 360 nm 时  $U_p$  值达到最大.这一结果与文献<sup>[11,16,17]</sup>关于 YBCO 薄膜中 LITV 效应的最佳厚度及根据(1)式的分析结果相符合,即存在一个最佳薄膜厚度,当薄膜的厚度小于或大于这个厚度时  $U_p$  值都减小.对于不同厚度薄膜中的 LITV 效应,根据(1)式的分析结果,随着薄膜厚度的增加,LITV 信号的上升沿与下降

沿都是单调递增,因此理论上薄膜越薄其 LITV 的  $\tau$  值就越小.而图 5 中的 LITV 信号测量结果表明,随着 LPMO 薄膜厚度的增加,LITV 信号的  $\tau$  值是先减小然后增加,当薄膜厚度约为 360 nm 时  $\tau$  值最小(25 ns).此外,图 5(a)和(d)中薄膜样品的 LITV 信号的上升沿很短(几个纳秒),而下降沿却达到几个微秒.以上试验结果显然与(1)式的分析结果不符合.目前我们还不能确切说明这一结果的原因,一种可能是(1)式在推导过程中忽略了薄膜在较薄和较厚时结构可能发生的改变,而仍把薄膜当作完整的层状结构来对待.

## 5. 结 论

采用 PLD 法在倾斜  $15^\circ$  的 LAO 衬底上成功地生长了 Ag 掺杂的 LPMO 系列外延薄膜,发现该类薄膜中有 LITV 效应.与相同掺 Ag 量的 LCMO 薄膜相比,LPMO 薄膜中的 LITV 信号有更小的  $\tau$  值.随着掺 Ag 量的增加,LPMO 薄膜中的 LITV 信号的  $\tau$  值先递减后递增,但始终小于未掺 Ag 的薄膜,掺 Ag 量  $x$  为 0.06 时  $\tau$  值最小.倾斜  $15^\circ$  的 LAO 衬底上生长的 LPMO 薄膜存在一个最佳厚度,在这一厚度下可使得 LITV 信号的  $U_p$  值和  $\tau$  值分别达到最大和最小,这尚不能依(1)式得到完全解释.因此,此类 LPMO 薄膜材料中的 LITV 效应的物理机制还有待更进一步的研究.

- [1] Chang C L, Kleinhammes A, Moulton W G *et al* 1990 *Phys. Rev. B* **40** 11564
- [2] Kwok H S, Zheng J P, Ying Q Y *et al* 1989 *Appl. Phys. Lett.* **54** 2437
- [3] Lengfeller H, Kremb G, Schnellbogl A *et al* 1992 *Appl. Phys. Lett.* **57** 2725
- [4] Li X H, Habermeier H U, Zhang P X 2000 *J. Magn. Magn. Mater.* **211** 232
- [5] Zhang P X, Zhang G Y, Wu H J 2004 *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **29** 1423
- [6] Zhang P X, Wang C, Zhang G Y *et al* 2004 *Opt. Laser Technol.* **36** 341
- [7] Aselage T L, Emin D, McCreedy S S *et al* 2003 *Phys. Rev. B* **68** 134448
- [8] Willmott P R, Huber J R 2000 *Rev. Mod. Phys.* **72** 315
- [9] Lengfeller H, Zeuner S, Prettl W *et al* 1995 *Phys. Rev. B* **51** 11903
- [10] Zhang P X, Lee W K, Zhang G Y 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 4026
- [11] Zhang G Y, Zhang P X, Zhang H 2005 *Chin. Phys. Lett.* **22** 2370
- [12] Zhang Y H 1997 *Physics of Superconductive* (Hefei: University of Science and Technology of China Press) p61 (in Chinese) [张裕恒 1997 超导物理(合肥:中国科学技术大学出版社)第 61 页]
- [13] Xiao C T, Han L A, Xue D S *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1245 (in Chinese) [肖春涛、韩立安、薛德胜等 2003 物理学报 **52** 1245]
- [14] Duan P, Tan G T, Dai S Y *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2061 (in Chinese) [段 苹、谈国太、戴守愚等 2003 物理学报 **52** 2061]
- [15] Lu Y, Li Q A, Di N L *et al* 2003 *Chin. Phys.* **12** 789
- [16] Zhang P X, Sticher U, Leibold B 1997 *Physica C* **282-287** 2551
- [17] Habermeier H U, Li X H, Zhang P X *et al* 1999 *Solid State Commun.* **110** 473

# Laser induced thermoelectric voltage effect in $\text{La}_{0.67}\text{Pb}_{0.33}\text{MnO}_3$ thin films doped with Ag<sup>\*</sup>

Tan Song-Lin Zhang Hui Cui Wen-Dong Yuan Yuan Zhang Peng-Xiang<sup>†</sup>

( *Institute of Advanced Materials for Photo-electronics , Kunming University of Science and Technology , Kunming 650051 , China* )

( Received 19 January 2006 ; revised manuscript received 10 April 2006 )

## Abstract

The  $\text{La}_{0.67}\text{Pb}_{0.33}\text{MnO}_3$  (LPMO) thin films doped with Ag on vicinal-cut  $\text{LaAlO}_3$  substrates were prepared using standard pulsed laser deposition technique , in which laser induced thermoelectric voltage (LITV) effect was found. With Ag doping level  $x$  ( $x$  is defined as  $x = \text{mass}_{\text{Ag}}/\text{mass}_{\text{LPMO}}$ ) increasing from 0.00 to 0.10 , the response time of LITV signals in LPMO thin films firstly decreases ( reaching minimum at 0.06 ) , and then increases ( still less than that with zero Ag doping ). Further , an optimal film thickness was found , at which the peak voltage and response time of LITV signals to reaches maximum and minimum , respectively. The response time of LITV in the LPMO thin films are substantially smaller than that of  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  thin films at the same Ag doping level.

**Keywords :**  $\text{LaPbMnO}_3$  thin films , laser induced thermoelectric voltage , anisotropy Seebeck coefficient , response time

**PACC :** 7215J , 7530V , 4255G

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 10274026 ) and the Natural Science Foundation of Yunnan Province , China ( Grant No. YKS199907022 ).

<sup>†</sup> E-mail : pxzhang@iampe.com