

氧压对 SrTiO_3 和 $\text{SrNb}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ 薄膜晶格参数的影响及激光感生热电电压效应*

刘 婷 谈松林 张 辉 秦 毅 张鹏翔†

(昆明理工大学光电子新材料研究所, 昆明 650051)

(2007 年 10 月 10 日收到, 2007 年 12 月 10 日收到修改稿)

采用脉冲激光沉积技术制备了 SrTiO_3 和 $\text{SrNb}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ 薄膜. X 射线衍射分析表明在 $\text{LaAlO}_3(100)$ 单晶平衬底上生长的 SrTiO_3 及 $\text{SrNb}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ 薄膜是沿 001 取向的近外延生长. 随着氧压在一定范围内逐渐增大, SrTiO_3 薄膜的晶格参数减小, 而 $\text{SrNb}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ 薄膜的晶格参数先减小后增大. 同时摸索出制备具有二维电子气超晶格($\text{SrTiO}_3/\text{SrNb}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$)_L 的最佳氧压为 1.0×10^{-2} Pa. 另外在 $\text{LaAlO}_3(100)$ 倾斜衬底上制备的 $\text{SrNb}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ 薄膜中观察到激光感生热电电压效应.

关键词: $\text{SrNb}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ 薄膜, 晶格参数, 激光感生热电电压, 脉冲激光沉积

PACC: 6855, 7220P, 81151

1. 引 言

近年来, 钙钛矿型氧化物由于有优异的多铁性能及多种功能, 引起物理和材料界的重视, 很多科研小组对其结构和性能进行了广泛的研究^[1-5]. 2007 年, Ohta 等^[6]在 ($\text{SrTiO}_3/\text{SrNb}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$)_L (L 为周期数) 超晶格中把高密度二维电子气(2DEG) 局限于一个单胞层厚度的掺 Nb 钛酸锶薄膜中, 发现其巨大的 Seebeck 系数(S) 约为钛酸锶块材的 5 倍. 这一发现的重要意义在于, 在超晶格结构中人们可以获得高的热电系数, 为开发新型清洁能源材料开辟了方向, 从而也激发了人们对钛酸锶及其衍生物研究的巨大兴趣^[7]. 2006 年, Huang 等^[8]研究了 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3/\text{SrNb}_{0.01}\text{Ti}_{0.99}\text{O}_3$ 异质结的光电响应. 众所周知, 钛酸锶材料具有高介电常数, 低电损耗等优点比钛酸钡具有更好的温度稳定性, 高耐电压强度^[9]. 1990 年, Chang 等^[10-12]在 $\text{YB}_2\text{CuO}_{7-\delta}$ (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(LITV) 效应, 并称这类材料为原子层热电堆材料. 1999 年, 张鹏翔等^[13-15]发现在倾斜衬底上制备的超巨磁电阻(CMR) 薄膜用激光

照射时也会产生这种电压, 并建立物理模型导出公式, 知道影响薄膜 LITV 信号峰值电压(U_p) 大小的因素主要是薄膜的各向异性 Seebeck 系数. 这一研究拓展了原子层热电堆材料的范围, 不仅氧化物高温超导材料, 甚至立方、准立方结构的晶体中也表现有各向异性的 Seebeck 效应. 那么 SrTiO_3 (STO) 薄膜和 $\text{SrNb}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ (Nb:STO) 薄膜是否也有类似的效应呢? 由于薄膜的性质与微结构关系密切, 微结构决定薄膜的性能^[16, 17], 因此在不同的条件下制备 STO 及 Nb:STO 薄膜, 研究薄膜生长时不同的生长条件对薄膜微结构的影响, 对此类薄膜的热电性质及其与 LITV 效应有关的各向异性热电性质的进一步研究有着重要的基础和应用意义.

2. 实 验

采用固相法制备 STO 和 Nb:STO 多晶靶材, 利用 BDX3200 型 X 射线衍射仪对制成的多晶靶材进行结构表征.

我们采用文献[18]报道的脉冲激光沉积(PLD) 技术在 $\text{LaAlO}_3(100)$ 单晶平衬底(衬底倾斜角为 0°) 上生长 STO 和 Nb:STO 薄膜. 激光源为德国 Lambda

* 国家自然科学基金(项目编号:10274026)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: pxzhang@iampe.com

Physik 公司生产的 LPX300 型准分子脉冲激光器,单脉冲能量为 400 mJ,重复频率为 5 Hz,LaAlO₃ 衬底温度保持在 820℃,沉积时间分别为 20 min 和 22 min,STO 薄膜退火氧压分别为 2.0×10^{-2} , 1.0×10^{-2} , 2.0×10^{-3} , 6.0×10^{-4} Pa;Nb:STO 薄膜退火氧压分别为 1 , 1.0×10^{-1} , 1.0×10^{-2} , 2.0×10^{-3} , 6.0×10^{-4} Pa,退火时间均为 30 min.用 X 射线衍射仪对在 LaAlO₃ 衬底上生长的薄膜进行结构表征.

我们在氧压为 1×10^{-2} Pa,倾斜角为 10° 的 LaAlO₃(100)单晶衬底上,也制备了 Nb:STO 薄膜,并用传统方法测量其激光感生热电电压(LITV)^[13].采用 Tektronix TDS210 型示波器(采样频率为 1 Hz)采集在倾斜的 LaAlO₃ 单晶衬底上生长的 Nb:STO 薄膜的 LITV 信号,该信号直接输入到计算机中,以便数据处理.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 STO 和 Nb:STO 多晶靶材的 X 射线衍射图.从衍射图中可以看出按上述工艺制备的所有样品都是单相.比较 STO 和 Nb:STO 多晶靶材的 XRD 衍射图谱,两靶材的衍射峰形状类似,说明掺杂 Nb 后其结构并没有变,即所有衍射峰均可标定为钙钛矿结构.

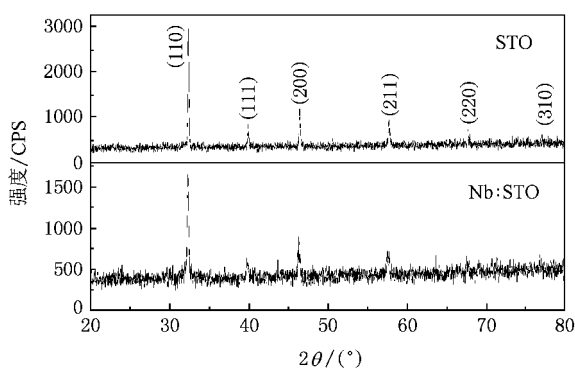


图 1 STO 和 Nb:STO 多晶靶材的 XRD 谱

图 2 为在 LaAlO₃(100)单晶平衬底上生长的 STO 薄膜的 XRD 谱图.由于我们用来测试的 XRD 设备没有使用滤波片,则在衍射图中出现弧度,其中 * 表示的峰是特征峰的 K_{β} .从衍射图中可以看出,STO 薄膜的(00 l)各级衍射峰从低角度到高角度顺序排开,说明该薄膜材料在 LaAlO₃(100)单晶衬底上为

[001]取向的近外延生长.从(002)的衍射峰的放大图可以看出,在同一沉积时间,随着氧压的增大,衍射峰一致向大角度方向移动,表示同一晶面的面间距 d 发生了变化,即 STO 薄膜的晶格参数发生变化.图 3 为在 LaAlO₃(100)单晶平衬底上生长的 Nb:STO 薄膜的 XRD 谱图,从图中可以看出,其生长取向与 STO 薄膜相同,也为近外延生长.从(002)衍射峰的放大图中可以看出,在同一沉积时间,随氧压的增大,衍射峰先向大角度方向移动后又向小角度方向移动.

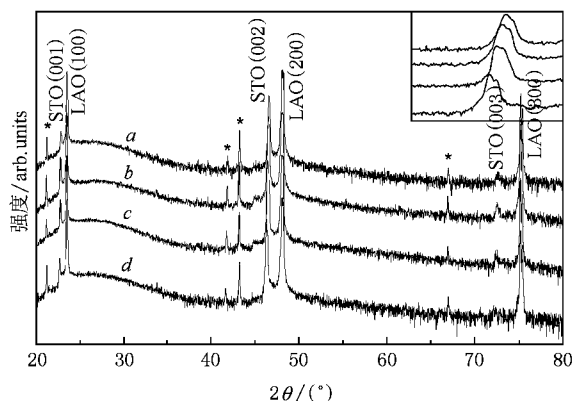


图 2 不同氧压下 LaAlO₃(100)单晶平衬底上生长的 STO 薄膜的 XRD 谱图(插图为(002)衍射峰的放大图;曲线 a 为 2.0×10^{-2} Pa, b 为 1.0×10^{-2} Pa, c 为 2.0×10^{-3} Pa, d 为 6.0×10^{-4} Pa)

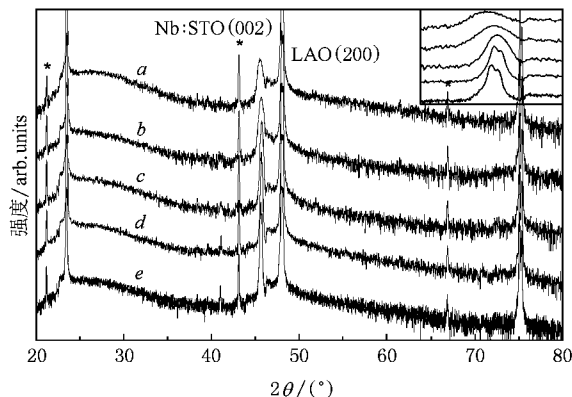


图 3 不同氧压下在 LAO(100)单晶平衬底上生长的 Nb:STO 薄膜的 XRD 谱图(插图为(002)衍射峰的放大图;曲线 a 为 1 Pa, b 为 1.0×10^{-1} Pa, c 为 1.0×10^{-2} Pa, d 为 2.0×10^{-3} Pa, e 为 6.0×10^{-4} Pa)

图 4 为薄膜的晶格参数随氧压变化的关系.从图中可以看出,在同一沉积时间,氧压由 6.0×10^{-4} Pa 增大到 2.0×10^{-2} Pa,STO 薄膜晶格参数由 3.926 \AA ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$)减小到 3.902 \AA .而氧压从 6.0

$\times 10^{-4}$ Pa 增大到 1 Pa ,Nb :STO 薄膜的晶格参数由 3.977Å 减小到 3.969Å 然后又增大到 3.985Å .分析其晶格参数变化的原因可以知道 ,在退火过程中低的氧压会导致薄膜中严重缺氧 ,根据化合价平衡条件 ,进入一个 O^{2-} 会使两个 Ti^{3+} 转变成 Ti^{4+} ,使晶格参数减小 ;同时 ,氧负离子的进入使原来互相排斥的两钛正离子被氧离子吸引而导致晶格参数减小 .这与文献 19 报道的结果一致 .但随着氧压的继续增大 ,可能开始有更多的氧离子的进入其晶体的间隙位置而导致晶格参数增大 .从图中还可以看出 ,Nb :STO 薄膜的晶格参数始终大于 STO 薄膜的晶格参数 .根据休莫经验规则(Hume-Rothery)^[20] , Nb^{5+} 可以取代 Ti^{4+} 进入 $SrTiO_3$ 晶格的 B 位 ,而六配位的 Nb^{5+} 离子半径 (0.64Å) 大于 Ti^{4+} 离子半径 (0.605Å)^[21] ,所以由于 Nb^{5+} 取代一部分 Ti^{4+} 导致 Nb :STO 薄膜晶格参数始终大于 STO 薄膜的晶格参数 .

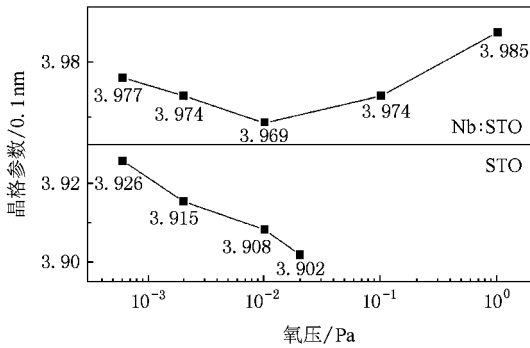


图 4 薄膜的结构参数随氧压的变化趋势

表 1 薄膜电阻

| 氧压/ Pa | STO 薄膜电阻/ kΩ | Nb :STO 薄膜电阻/ Ω |
|----------------------|---------------------|------------------|
| 6.0×10^{-4} | 11 | 79×10^3 |
| 2.0×10^{-3} | 100 | 200 |
| 1.0×10^{-2} | $> 200 \times 10^3$ | ~ 150 |

分别测量两组薄膜的电阻 ,结果见表 1 .可以看出 ,在 1.0×10^{-2} Pa 氧压下 ,STO 薄膜电阻大于 200×10^3 kΩ ,而 Nb :STO 薄膜电阻仅为约 150 Ω .只有在这个氧压条件下 ,才能满足使 STO 薄膜保持绝缘

性 ,而 Nb :STO 薄膜保持导电性 ,这样的条件可以用来制备具有二维电子气的超晶格 (STO/Nb :STO)_i^[17] .

我们在氧压为 1×10^{-2} Pa ,倾斜角为 10° 的 $LaAlO_3(100)$ 单晶衬底上 ,也制备了 Nb :STO 薄膜 ,并用传统方法测量其 LITV^[13] .在这种准立方结构的薄膜中测量到了 LITV 信号 .图 5 为不同能量下在此薄膜上记录到的 LITV 信号 ,并且从插图中可以看出 U_p 值随激光能量值线性增大 .这种准立方结构的薄膜能够具备与超晶格结构相同的输运性质 ,其原因还有待进一步研究 .

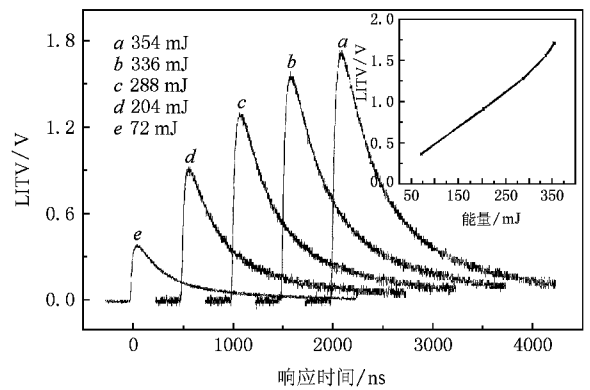


图 5 在倾斜角为 10° 的 $LaO(100)$ 单晶衬底上生长的 Nb :STO 薄膜在不同能量下的 LITV 值与响应时间关系图 (a , b , c , d , e 为脉冲激光能量值 ,插图为激光能量值与 LITV 信号峰值电压关系图)

4. 结 论

用 X 射线衍射技术研究了不同氧压对 STO 和 Nb :STO 薄膜晶格参数的影响 ,结构分析表明 ,利用 PLD 法在 $LaAlO_3(100)$ 单晶衬底上生长的 STO 及 Nb :STO 薄膜是沿 [001] 取向的近外延膜 ,随氧压的增大 ,STO 薄膜晶格参数减小 ,而 Nb :STO 薄膜的晶格参数先减小后增大 ,并且始终大于 STO 薄膜晶格参数 ;制备具有二维电子气的超晶格 (STO/Nb :STO)_i 的最佳氧压为 1×10^{-2} Pa ;在 $LaAlO_3(100)$ 倾斜衬底上生长的 Nb :STO 薄膜中观察到 LITV 效应 .

[1] Li M Y ,Wang Z L ,Xiong G C ,Fan S S ,Zhao Q T ,Lin K X 1999 *Acta Phys . Sin .* **48** 114 (in Chinese) [李美亚、王忠烈、熊光成、范守善、赵清太、林揆训 1999 物理学报 **48** 114]

[2] Chen H Y ,Wu J M ,Huang H E ,Bor H Y J . *Cryst . Growth* (in press)

[3] Okhay O ,Wu A ,Vilarinho P M ,Reaney I M ,Ramos A R L ,Alves

- E ,Petzelt J ,Pokorny J 2007 *Acta Mater.* **55** 4947
- [4] Laha Apurba ,Saha S ,Krupanidhi S B 2003 *Thin Solid Films* **424** 274
- [5] Giridharan N V ,Madeswaran S ,Jayavel R 2002 *J. Cryst. Growth* **237** 468
- [6] Huang Y H , Jin K J , Zhao K , Liu H B , He M , Chen Z H , Zhou Y L , Yang G Z , Ma X L 2006 *Chin. Phys. Lett.* **23** 982
- [7] Ohta H , Kim S , Mune Y , Mizoguchi T , Nomura K , Ohta S , Nomura T , Nakanishi Y , Ikahara Y , Hirano M , Hosono H , Koumoto K 2007 *Nature Mater.* **6** 129
- [8] Zhou Q G , Zhai J W , Yao X 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6666 (in Chinese) [周歧刚、翟继卫、姚 熏 2007 物理学报 **56** 6666]
- [9] Chen Z L , Yang J X 1999 *J. Salt Lake Res.* **7** 59 (in Chinese) [陈贞亮、杨金贤 1999 盐湖研究 **7** 59]
- [10] Chang C L , Kleinhammes A , Moulton W G , Testardi L R 1990 *Phys. Rev. B* **41** 11564
- [11] Kwok H S , Zheng J P , Ying Q Y , Rao R 1989 *Appl. Phys. Lett.* **54** 2437
- [12] Lengfeller H , Kremb G , Schnellbogl A , Betz J , Renk K F , Prettl W 1992 *Appl. Phys. Lett.* **57** 2725
- [13] Haberman H U , Li X H , Zhang P X , Leibold B 1999 *Solid State Commun.* **110** 473
- [14] Li X H , Haberman H U , Zhang P X 2000 *J. Magn. Magn. Mater.* **211** 232
- [15] Tan S L , Zhang H , Cui W D , Yuan Y , Zhang P X 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4226 (in Chinese) [谈松林、张 辉、崔文东、袁 圆、张鹏翔 2006 物理学报 **55** 4226]
- [16] He Y P , Wu G F , Li A X , Sun Z Q 2002 *Acta Opt. Sin.* **22** 678 (in Chinese) [何玉平、吴桂芳、李爱侠、孙兆奇 2002 光学学报 **22** 678]
- [17] Zhang H D , An Y K , Mai Z H , Gao J , Hu F X , Wang Y , Jia Q J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5347 (in Chinese) [张红娣、安玉凯、麦振洪、高 炬、胡凤霞、王 勇、贾全杰 2007 物理学报 **56** 5347]
- [18] Zhang P X , Zhang G Y , Wu H J 2004 *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **29** 1423
- [19] Fukushima K , Shibagaki S 1998 *Thin Solid Films* **315** 238
- [20] Tanigawa S , Doyama M 1974 *Acta Metall.* **22** 129
- [21] Shannon R D 1976 *Acta Cryst.* **A32** 751

Oxygen pressure effect on lattice parameters of SrTiO_3 and $\text{SrNb}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ thin films and laser-induced thermoelectric voltages effect *

Liu Ting Tan Song-Lin Zhang Hui Qin Yi Zhang Peng-Xiang[†]

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

(Received 10 October 2007 ; revised manuscript received 10 December 2007)

Abstract

SrTiO_3 and $\text{SrNb}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ thin films were prepared by pulsed laser deposition technique on $\text{LaAlO}_3(100)$ single crystal substrates. X-ray diffraction shows that all the thin films have [001] orientation. With the oxygen pressure increasing , the lattice parameter c of SrTiO_3 thin films decreases , while the lattice parameter c of $\text{SrNb}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ thin films decreases and then increases. Meanwhile , the optimal oxygen pressure to prepare ($\text{SrTiO}_3/\text{SrNb}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$)_L multilayer of two-dimensional electron gas was found to be 1.0×10^{-2} Pa. In addition , laser-induced thermoelectric voltage effect was observed on $\text{SrNb}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ thin film prepared on vicinal-cut $\text{LaAlO}_3(100)$ substrate for the first time.

Keywords : $\text{SrNb}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ thin films , lattice parameters , laser-induced thermoelectric voltages , pulsed laser deposition

PACC : 6855 , 7220P , 8115I

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10274026).

† Corresponding author. E-mail : pxzhang@iampe.com