

Pb(Zr_{0.3} Ti_{0.7}) O₃ 铁电薄膜激光感生电压效应*

朱 杰¹⁾²⁾ 张 辉¹⁾ 张鹏翔^{1)†} 谢 康²⁾ 胡俊涛¹⁾

1) (昆明理工大学光电子新材料研究所, 昆明 650051)

2) (电子科技大学宽带光纤传输与通信网技术教育部重点实验室, 成都 610054)

(2008 年 1 月 7 日收到; 2009 年 12 月 13 日收到修改稿)

采用脉冲激光沉积 (PLD) 技术在 LaSrAlTaO₃ (LSATO), LaAlO₃ (LAO) 和 SrTiO₃ (STO) 的单晶倾斜衬底上成功制备了 Pb(Zr_{0.3} Ti_{0.7}) O₃ (PZT) 薄膜, 在三种倾斜衬底上生长的 PZT 薄膜中都首次发现了 LIV 效应. 对 PZT/LSATO 薄膜在 *a*, *c* 轴两种不同取向择优生长下的 LIV 效应做了研究, 发现在薄膜 *c* 轴取向择优生长的情况下, 激光感生电压随着单脉冲激光能量的增加线性增大; 而在 *a* 取向择优生长的情况下感生电压与激光能量并无明显变化规律, 说明 PZT 薄膜上的 LIV 效应是原子层热电堆效应, Seebeck 系数的各向异性起着重要作用. 通过实现薄膜与传输线的阻抗匹配, LITV 信号的响应时间得到了很好的改善, 上升沿时间由原来的 60 ns 下降到了 26 ns, 半高宽由 260 ns 下降到了 38 ns.

关键词: 激光感生电压效应, 铁电薄膜, 薄膜生长取向, 原子层热电堆

PACC: 6770, 7770, 81151

1. 引 言

1990 年, Chang 等首先在倾斜衬底上生长的 YBa₂Cu₃O_{7- δ} (YBCO) 高温超导薄膜中发现了激光感生电压 (LIV) 效应^[1]. 后来发现这是由于各向异性的 Seebeck 系数所引起的^[2,3]. 1999 年, Habermeier 等在倾斜单晶衬底 SrTiO₃ 上生长的 La_{1-x}Ca_xMnO₃ 薄膜中也发现了激光感生热电电压 (laser induced thermoelectric voltage, LITV)^[4,5]. 后来, 研究者在倾斜的 SrTiO₃, LaAlO₃ 单晶衬底上制备的 La_{1-x}Pb_xMnO₃ (LPMO), La_{1-x}Sr_xMnO₃ (LSMO), La_{1-x}Sr_xCoO₃ (LSCO) 薄膜中也存在 LITV 效应^[6,7], 该效应可用于激光 (远红外至紫外) 能量测定, 激光剖面成像、热辐射探测、毫米波探测等领域^[6,8,9]. 但在铁电、压电等钙钛矿氧化物中还无这方面的研究. 目前这类氧化物中的多铁性 (multiferrotic) 的研究也是国际上的一个热点. 本文在倾斜的单晶衬底上生长了 Pb(Zr_xTi_{1-x}) O₃ (PZT) 薄膜, 并在此种薄膜上测到了 LITV 效应, 这应是一种交叉效应. 我们研究了薄膜的不同择优取向对 LITV 信号的影响. 通过实现薄膜与传输线的阻抗匹

配, 提高了 LITV 信号的响应时间.

2. 实 验

采用固相法烧制了 Pb(Zr_{0.3}Ti_{0.7}) O₃ (PZT) 多晶靶材, 然后采用脉冲激光沉积技术 (PLD) 在倾角为 20° 的 LaSrAlTaO₃ (LSATO), LaAlO₃ (LAO) 和 SrTiO₃ (STO) 三种单晶倾斜衬底上制备了 PZT 薄膜, 三种单晶衬底都沿 (010) 或者 (001) 方向倾斜, 但都为四方结构或者立方结构, 厂家为合肥科晶材料技术有限公司. 与 PZT 晶格失配度都在 5% 以内, 满足薄膜沉积要求. 激光源为 Lambda Physik 公司生产的 LPX300I 型激光器, 工作气体为 KrF, 输出激光波长为 248 nm, 重复频率在 1 Hz 到 50 Hz 可调, 激光能量最大为 1.2 J. 沉积薄膜采用的激光能量为 400 mJ, 激光重复频率 5 Hz, 沉积氧压 100 Pa, 沉积时间 10 min, 采用原位退火, 退火氧压 5000 Pa, 退火时间 30 min, 沉积温度和测量 LITV 信号的激光能量等参数在表 1 中比较给出.

图 1 是不同温度下生长薄膜的 XRD 谱, 可以看出: 在沉积温度为 550 °C 时薄膜沿 *c* 轴择优取向生长, 沉积温度为 750 °C 时薄膜沿 *a* 轴择优取向生长.

* 国家自然科学基金 (批准号: 60588502) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: pxzhang@iampe.com

表 1 PZT 薄膜各样品的制备工艺参数和 LITV 测量条件

薄膜样品	生长衬底 (20°C)	沉积温度/ °C	测量 LITV 信号时到达薄膜 样品上的激光能量/mJ	LITV 信号 最大值/mV	晶格参数/ Å	晶格失配度/ %
1 [#]	LSATO	600	2.25	62.5	3.868	2.8
2 [#]	LAO	600	2.25	27	3.792	4.7
3 [#]	STO	600	2.25	52.5	3.905	1.9
4 [#]	LSATO	550	1.125—7.875	128	3.868	2.8
5 [#]	LSATO	750	1.125—7.875	55	3.868	2.8

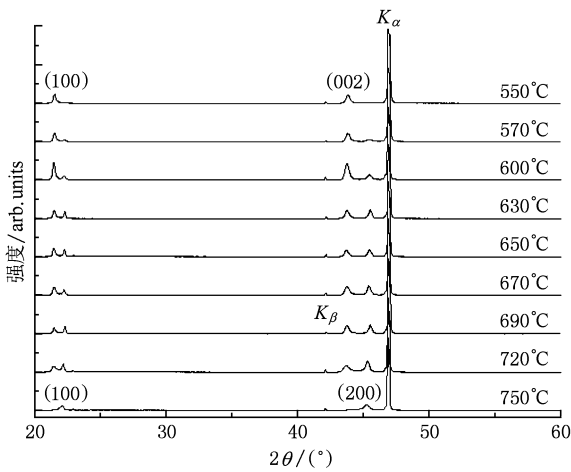


图 1 不同生长温度下 PZT/LSATO 薄膜的 XRD 图,表明不同择优取向生长

这一实验结果表明:沉积温度对薄膜的优先取向生长具有很大的影响.采用 Cu 靶($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$)的 XRD 衍射仪(BDX3200),测量时使用 36 kV 加速电压,20 mA 工作电流.

LITV 信号测量系统如图 2 所示,采用脉冲激光作为光源,激光束进入探头后照射到薄膜表面产生 LITV 信号,信号通过薄膜两端的银电极和导线传输到带宽为 100 MHz 的数字存储示波器上显示

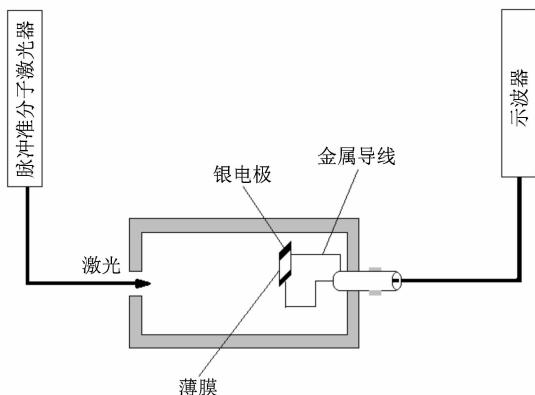


图 2 LITV 信号测量系统示意图

(Tektronix TDS210)^[6].并针对 PZT 薄膜在 LSATO 衬底上的两种不同的生长取向情况下的 LITV 信号做了深入的研究.激光出射能量为 100 mJ,测量薄膜处激光光斑大约为 200 mm^2 ,而薄膜样品面积大约为 4.5 mm^2 ,也就是说大约有 2.25% 的出射激光能量到达样品表面,在表 1 中已把激光总输出能量换算为到达样品上的激光能量.

3. 结果与讨论

实验所用的激光源是波长为 248 nm 的紫外脉冲激光,测量 LITV 信号时到达薄膜样品上的激光能量都控制在 2.25 mJ 左右.图 3 给出了不同倾斜衬底上生长的 PZT 薄膜 1[#]—3[#]样品的 LITV 信号.在平衬底上并未发现 LITV 信号,在 LSATO 和 STO 衬底上的 LITV 信号在 50—60 mV,而在 LAO 衬底上的 LITV 信号只有 27 mV(图 3).同样制备条件下,不同衬底上 LITV 信号的不同可能是衬底与 PZT 薄膜失配度不同引起的,LSATO 和 STO 与 PZT 薄膜

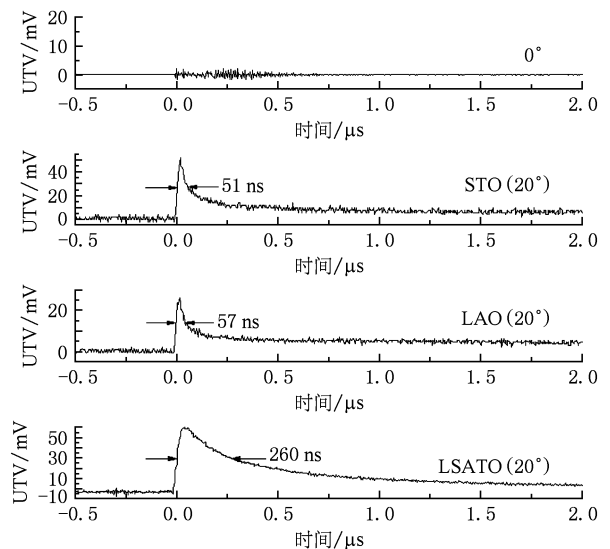


图 3 PZT 薄膜沉积在 20° 倾斜的不同衬底上的激光感生电压

之间的失配度分别为 2.8% 和 1.9%, 而 LAO 衬底的失配度达到了 4.7%. 大的失配度致使原子层排列不好, 不利于薄膜的外延生长. 但在 LAO 和 STO 衬底上的 LITV 信号半高宽只有 50—60 ns, 而在 LSATO 衬底上的 LITV 信号半高宽达到了 260 ns.

可见, 在 LSATO 单晶上生长的 PZT 膜的激光感生热电压信号优于 LAO 上生长的 PZT 膜, 因此 LSATO 中 Sr 与 Ta 的掺杂量就有重要的作用, 因此我们做了 LSATO 衬底的 EDS 分析, 得到的图谱如图 4.

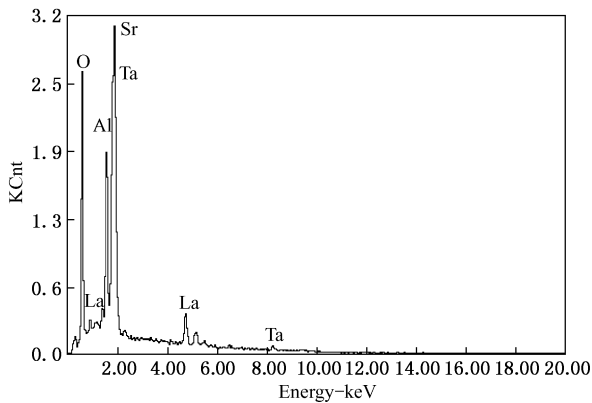


图 4 LSATO 衬底的 EDS 谱图

在 LSATO 衬底中, Sr 的质量百分比为 36.26%, 原子百分比为 12.90%, Ta 的质量百分比为 5.49%, 原子百分比为 0.95%, 可见掺杂了 Sr 和 Ta 元素后对激光感生热电压的影响明显, 具体机理我们将进一步研究.

图 5 给出了 PZT 薄膜 4[#], 5[#] 样品的 LITV 信号峰值和入射功率的关系, LSATO 衬底倾斜角度为 20°. 在薄膜沿 *c* 轴取向择优生长时 LITV 信号大, 而且随着激光能量线性增加. 这与 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO), $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO), $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ (LPMO), $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (LSCO) 等薄膜的 LITV 信号类似^[6,9], 而在薄膜沿 *a* 轴择优生长时 LITV 信号小, 并无明显的变化

规律, 这是我们在以前的研究中并没有发现的.

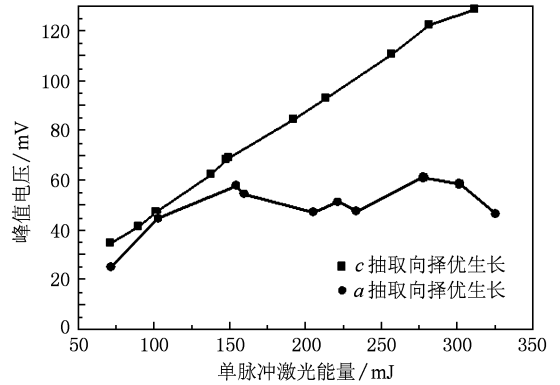


图 5 不同取向生长的 PZT/LSATO 薄膜的 LIV-单脉冲激光能量关系图

热电效应的基本公式是

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

其中 S 是 Seebeck 张量, E 是热电场强度, ∇T 是温度梯度. Zhang 等导出了热电压的时间表达式^[3,10]

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

式中 α_0 为光吸收系数, E 为激光脉冲能量, l 为薄膜长度, α 为外延薄膜法向对 *c* 轴的倾角, d 为薄膜厚度, ρ 为薄膜材料的密度, c_0 为比热容, D 为热扩散系数, t 为时间, $S_{ab} - S_c$ 为 *ab* 面和 *c* 方向 Seebeck 系数差, δ 为光穿透深度. 当薄膜沿 *c* 轴方向择优生长时 (见图 6(a)), $S_{ab} - S_c$ 为固定值, U 与 E 成线性关系, 所以 LIV 信号随着单脉冲激光能量的增加而线性增大. 信号有规律, 这与上述公式符合.

但是, 当薄膜沿 *a* 轴方向择优生长时 (见图 6(b)), (2) 式中仅 Seebeck 系数差 ΔS 改变, 其他参数不变, 对于 $\text{Zr} = 0.3$ 的 PZT 薄膜属于四方相孪晶结构, $a \approx b \neq c$, a, b 彼此可以对消, 于是 $(S_{ab} - S_c)$ 变成 $(S_{bc} - S_a)$, 也就是 $(S_c - S_a)$ 和 $(S_b - S_a)$ 的

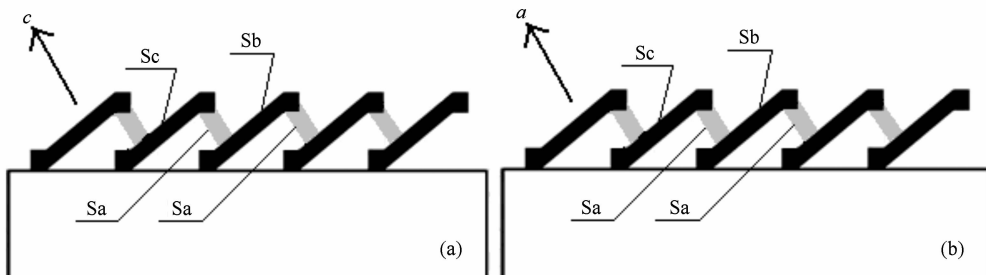


图 6 薄膜不同生长取向下的原子层热堆模型 (a) 薄膜沿 *c* 轴择优生长; (b) 薄膜沿 *a* 轴择优生长

组合. 而 $S_a \approx S_b$, 仅有 $S_c - S_a$ 对 U 值有贡献, 所以信号小, 而且无规律. 从图 5 中发现 a 轴择优取向生长时的感生电压最大值大约为 c 轴择优取向生长时感生电压最大值的一半左右, 说明 $(S_c - S_a)$ 和 $(S_b - S_a)$ 的贡献可能差不多, 两种情况下的生长概率各占一半.

为了证明测到的信号是热电信号, 在三种平衬底上也同样制备了 PZT 薄膜, 生长工艺完全相同. 在这些薄膜上也进行相同的激光感生电压测量, 结果表明并没有发现 LIV 信号 (见图 3). 平衬底上 $\alpha = 0$, $\sin(2\alpha) = 0$, 按 (2) 式 $U(t) = 0$, 与传统的光电效应相比, 只有热电效应才可能在感生电压公式中出现 $\sin(2\alpha)$ 这一项. 因此上述结果充分说明了 PZT 薄膜中的 LIV 信号是热电电压效应, Seebeck 系数的各向异性起着重要作用. 我们将进一步研究其

中物理机理.

图 7 是在 PZT/LSATO 薄膜两端并联不同阻值的电阻后测量得到的 LIV 信号, 我们所用的传输线特征阻抗为 1Ω 左右, 示波器阻抗大约为 50Ω 左右, 而 PZT 薄膜的阻抗非常大, 近似绝缘, 为了使负载端输入阻抗与传输线的特征阻抗相匹配, 达到消除负载端反射的目的, 我们在薄膜的两端并联了电阻, 由图可见随着并联电阻的阻值逐渐减小, 阻抗逐渐匹配, 半高宽逐渐减小, 当电阻阻值为 1Ω 时信号得到了很好的改善. 我们发现虽然感生电压幅度减弱, 但感生电压上升沿时间由 60 ns 下降到了 26 ns , 半高宽由 260 ns 下降到了 38 ns , 这与黄延红等发现的 LIV 信号的上升沿时间差不多, 而半高宽仅为前者的 $1/3$ ^[11], 减小了材料的响应时间, 有可能制备出快响应的探测器新材料.

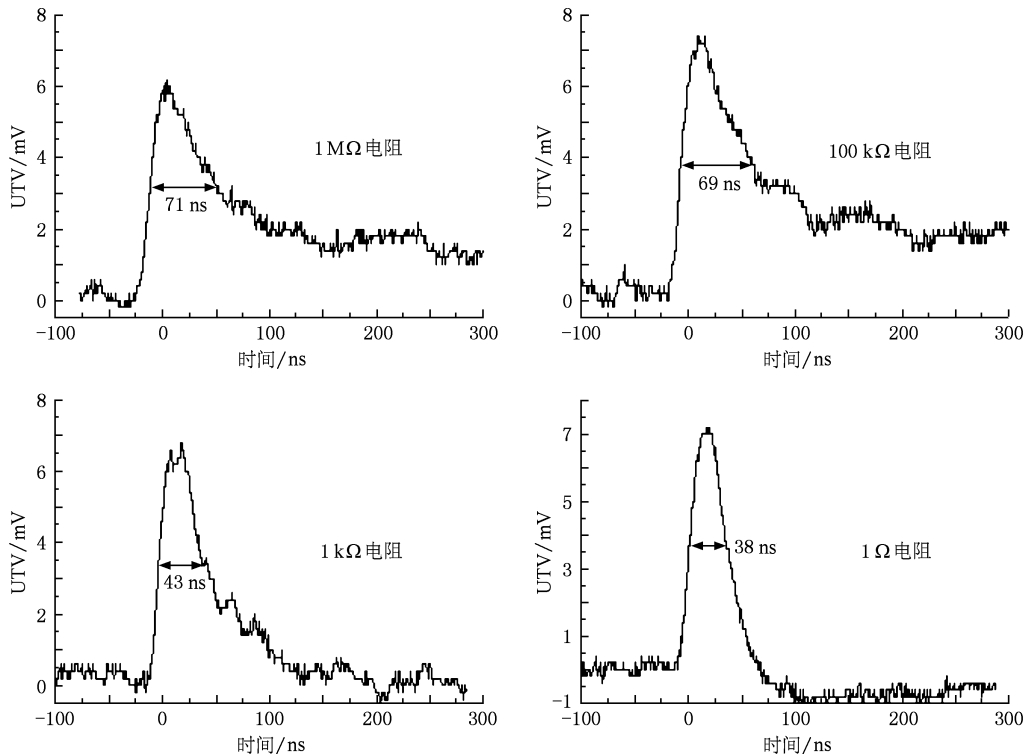


图 7 并联电阻后 PZT/LSATO 薄膜的 LIV 信号

4. 结 论

首次在倾斜衬底上生长的 PZT 铁电薄膜中发现了激光感生电压信号. 通过与平衬底和倾斜衬底生长薄膜的比较, 可以证明测到的 LIV 信号是各向异性 Seebeck 系数引起的激光感生热电电压效应.

在 LSATO, LAO 和 STO 三种不同的倾斜衬底上生长的 PZT 薄膜中都发现了 LIV 效应, 当到达薄膜表面的激光能量都控制在 2.25 mJ 时, 在 LSATO 和 STO 上生长的 PZT 薄膜的 LIV 信号可达 $50\text{--}60 \text{ mV}$, 而在 LAO 上生长的 PZT 薄膜的 LIV 信号只有 27 mV 左右, 这可能是 PZT 与衬底的晶格失配度不同引起的. 研究了 PZT/LSATO 薄膜在 a, c 轴两种不

同取向择优生长下的 LITV 信号与单脉冲激光能量的关系,利用原子层热电堆模型对此做出了解释. 进一步证实 PZT 薄膜中的 LIV 信号是热电效应, Seebeck 系数的各向异性起着重要作用. 通过实现

PZT/LSATO 薄膜与传输线的阻抗匹配,很好的改善了信号的响应时间, LITV 信号半高宽由原来的 260 ns 下降到了 38 ns,表明利用压电薄膜也可以制备出快响应宽光谱的探测器新材料.

-
- [1] Chang C L, Kleinhammes A, Moulton W G, Testardi L R 1999 *Phys. Rev. B* **41** 11564
- [2] Tate K L, Johnson R D, Chang C L, Hilinski E F, Foster S C 1990 *Appl. Phys. Lett.* **67** 4375
- [3] Zahner T, Stierstorfer R, Reindl S, Schauer T, Penzkofer A, Lengfellner 1999 *Phys. C* **313** 37
- [4] Habermeier H U, Li X H, Zhang P X, Leibold B 1999 *Solid State Commun.* **110** 473
- [5] Li X H, Habermeier H U, Zhang P X 2000 *Magn. Magn. Mater.* **211** 232
- [6] Cui W D, Zhang H, Zhang G Y, Hu J T, Dai Y N, Zhang P X 2007 *Chin. J. Lasers.* **34** 130 (in Chinese)[崔文东、张 辉、张国勇、胡俊涛、戴永年、张鹏翔 2007 中国激光 **34** 130]
- [7] 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]
- [8] Gu M M, Zhang P X, Li G Z 2000 *Acta. Phys. Sin.* **49** 1573 (in Chinese)[顾梅梅、张鹏翔、李国祯 2000 物理学报 **49** 1573]
- [9] Zhang P X, Wen X M, Gu M M, Zhang G Y 2002 *Chin. J. Lasers.* **A29** 205 (in Chinese)[张鹏翔、文小明、顾梅梅、张国勇 2002 中国激光 **A29** 205]
- [10] Zhang P X, Lee W K, Zhang G Y 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 4026
- [11] Huang Y H, Lv H B, He M, Zhao K 2005 *Sci. In China.* **35** 109 (in Chinese)[黄延红、吕惠宾、何 萌、赵 昆 2005 中国科学 **35** 109]

Laser-induced voltage effect in $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ ferroelectric thin film^{*}

Zhu Jie¹⁾²⁾ Zhang Hui¹⁾ Zhang Peng-Xiang^{1)†} Xie Kang²⁾ Hu Jun-Tao¹⁾

1) (*Institute of Advanced Materials for Photoelectronics, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650051, China*)

2) (*Key Lab of Broadband Optical Fiber Transmission of Communication Networks, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China*)

(Received 7 January 2008; revised manuscript received 13 December 2009)

Abstract

$\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ (PZT) thin films have been grown by pulsed laser deposition (PLD) on LaSrAlTaO_3 (LSATO), LaAlO_3 (LAO) and SrTiO_3 (STO) single crystal vicinal cut substrates. Laser-induced voltage (LIV) effect was also found in PZT thin films grown on the three vicinal cut substrates for the first time. LIV signals increased with the single-pulse laser energy following the linear relation in case of *c*-axis orientation of thin film; but this linear relation was not followed obviously in case of *a*-axis orientation of thin film. This result shows that the LIV effect in PZT thin film is the atomic layer thermopile effect, in the which anisotropy of Seebeck coefficient plays an important role. Through realizing impedance-matching of thin films and transmission line, LITV signal response time has been optimized, the time of rising edge dropped from 60 ns to 26 ns, the full width at half maximum dropped from 260 ns to 38 ns.

Keywords: laser-induced voltage effect, ferroelectric thin films, orientation of thin film growth, atomic layer thermopile

PACC: 6770, 7770, 8115I

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60588502).

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