

测量高温超导 YBCO 薄膜厚度的一种新方法 *

张国勇 张鹏翔

(昆明理工大学材料科学与工程系 , 昆明 650051)
(2000 年 12 月 17 日收到 2001 年 3 月 6 日收到修改稿)

生长在倾斜 SrTiO_3 衬底上的 YBCO 薄膜具有激光感生电压效应 , 响应信号的衰减时间常量与薄膜的厚度有确定的关系 . 作出了衰减时间常量与薄膜厚度的关系曲线 , 根据该曲线 , 由衰减时间常量就可确定薄膜的厚度 .

关键词 : YBCO , 激光感生电压效应 , 时间常量 , 薄膜厚度

PACC : 0762 , 7475 , 0630L

1 引言

倾斜衬底上外延生长的高温超导薄膜和超巨磁电阻薄膜引起了人们的广泛兴趣^[1-4]. 主要是因为不仅人们观测到了激光感生电压效应 , 因而有光明的应用前景^[5,6] , 此外 , 还由于能够生成自组织结构 , 并表现出物理性质的各向异性 , 因而对物性机理研究 , 制备各向异性材料有重要意义^[7,8]. 用这两类薄膜可以制成快速的探测器件 , 而快速器件要求具有较小的时间常量 , 因此薄膜对辐射响应的时间常量就成为研究的一个重要内容 . 薄膜的厚度与薄膜的时间常量间存在着确定的关系 , 因此薄膜的厚度也是一个重要的参量 . 但是用通常的方法来测量薄膜厚度 , 对倾斜衬底上的薄膜也有一定的困难 . 人们迫切需要一种简单、快捷、便宜的方法来测这种薄膜的膜厚 . 我们在这方面做了一些尝试 , 提出了用高温超导 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) 薄膜的时间常量和薄膜的厚度的关系来测量 YBCO 的膜厚 , 分析和计算表明 , 用这种方法能获得比较满意的结果 . 并且这种方法也可用于其他有激光感生电压效应的材料如 BiSrCaCuO 和 LaCaMnO 之类 .

2 原理

倾斜 SrTiO_3 衬底上生长的 YBCO 薄膜如图 1 所示 . 当有激光照射在薄膜上时 , 薄膜就会有电压产

生 , 一般认为这是一种各向异性 Seebeck 效应 , 可用下式表示 :

$$E = \mathbf{S} \nabla T(t), \quad (1)$$

其中 E 为激光感生电压 , \mathbf{S} 为 Seebeck 张量 , $\nabla T(t)$ 为温度梯度 .

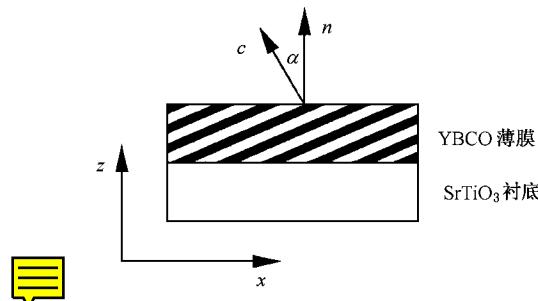


图 1 生长在倾斜 SrTiO_3 衬底上的 YBCO 薄膜结构示意图 .

YBCO 薄膜的 c 轴与表面法线 n 之间有一倾角 α 黑白条表示晶体的 ab 面取向 .

对于图 1 所示的 YBCO 薄膜来说 , \mathbf{S} 具有下述形式 :

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

其中 S_{ab} 和 S_c 分别为晶体 ab 面以及沿 c 轴方向的 Seebeck 系数 , α 为薄膜表面与衬底表面之间的夹角 . 当用一脉冲光(热)源辐照样品时 , 样品表面就

* 云南省自然科学基金(批准号: 1999E0003Z)资助的课题 .

吸收了光(热),从而就在样品上下表面之间产生了一个温差 $\nabla_z T(t)$ 这一温差 $\nabla_z T(t)$ 又因为 Seebeck 效应而产生一个随时间变化的热电势:

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

l 为 x 方向上两测量点间的距离, d 为薄膜厚度.

热电势的响应时间可用一个热传输模型来计算^[1]. 一般说来,热扩散可用时间常量 τ 来计算, $\tau = RC$, 其中 R 为热阻, C 为热容.

下面对时间常量 τ 作一讨论. 图 2 是典型的热电势大小与时间的关系曲线,从图 2 可以看到,YBCO 薄膜的激光感生电压信号的前沿很陡,而后沿则按随时间衰减的指数函数变化. 这主要是去掉辐射后,薄膜热扩散使 $\nabla_z T(t)$ 逐渐减小造成的. 后沿的表达式可记为: $E(t) = E e^{-t/\tau}$. 当 $t = \tau$ 时, $E(\tau) = E e^{-1} = 0.368E$. 所以 τ 为时间常量可定义为从信号峰值 E 衰减到 $0.368E$ 所需的时间.

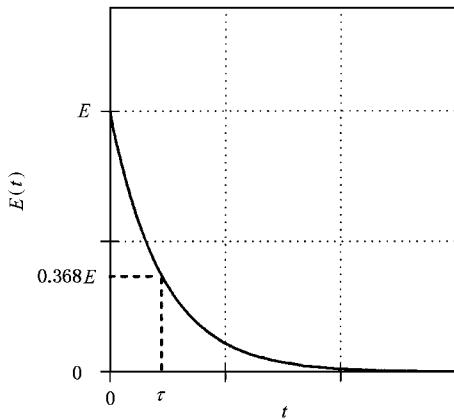


图 2 YBCO 薄膜的激光感生电压信号 E 为信号峰值; τ 为时间常量,即从 E 衰减到 $0.368E$ 所需的时间

下面分两种情况对时间常量 τ 与薄膜厚度 d 的关系进行讨论:

1) 薄膜较厚时, R 可用薄膜的热阻表示, $R = d(\kappa A)/\kappa c$ 为热导, A 为薄膜的表面积. 薄膜的总热容为 $C = Adc$, c 为比热, 对 YBCO 而言, $c = 2.5 \text{ J cm}^{-3}\text{K}^{-1}$ ^[2]. 因此, 在厚膜条件下, 冷却时间为

$$\tau_{\text{厚}} = d^2/D, \quad (4)$$

D 是薄膜的热扩散常量, $D = \kappa/c$.

2) 薄膜较薄时, R 主要由薄膜与衬底界面的热阻 R_{bd} 引起. 因此, 在薄膜较薄条件下有 $R = R_{bd}/A$, 冷却时间为

$$\tau_{\text{薄}} = cR_{bd}d. \quad (5)$$

因此, 薄膜较薄时, $\tau \propto d$; 薄膜较厚时, $\tau \propto d^2$.

一般认为, $d \leq 50 \text{ nm}$ 时为薄膜, $d \geq 200 \text{ nm}$ 时为厚膜^[2].

综上所述, 在两种极端情况下测量到感生电压信号的衰减时间常量就可以对薄膜厚度进行测量, 但对居于中间的情况, 人们还没有可靠的解析表达式. 我们在总结前人测量的基础上用数值模拟的方法获得了可靠的衰减时间常量与薄膜厚度之间的关系, 从而可以从测量中得到准确的薄膜厚度.

图 3(a) 为 YBCO 薄膜激光感生电压效应的测量方框图. 图 3(b) 为测量到的激光感生电压的典型曲线, 从该曲线容易得到时间常量 τ 和感生电压的峰值.

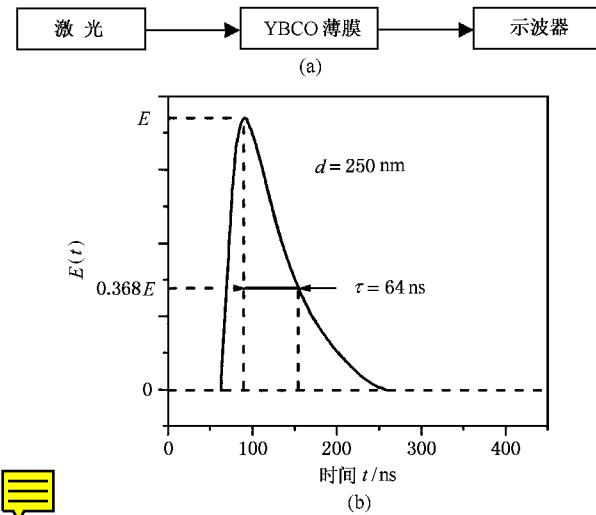


图 3 (a) 为测量 YBCO 薄膜激光感生电压效应的方框图, 由于信号比较强, 所以示波器前未加前放;(b) 为激光感生电压信号随时间 t 的变化曲线^[1]

3 薄膜厚度 d 对时间常量 τ 的关系曲线

我们总结了已发表的在不同厚度下 YBCO 的激光感生电压信号的时间常量, 列于表 1 中. 根据表 1 的数据, 进一步作拟合曲线得到图 4. 由于在薄膜的不同厚度范围内, 有不同的关系曲线(如上述讨论), 这就给实际应用带来了不便. 因此, 我们对表 1 的全部数据作一条拟合曲线. 该曲线不仅覆盖了较薄和较厚两种情况并对居中的厚度也有很好的符合, 说明拟合关系在较大的薄膜厚度范围内是合理的、适用的.

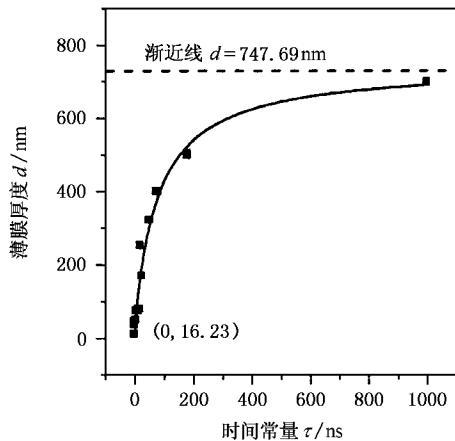
拟合公式为

$$d = 747.69 - 731.46 [1 + (\tau/76.06)^{0.96}] \quad (6)$$

测得时间常量 τ 后, 由图 4 或(6)式就可定出 YBCO 的薄膜厚度 d .

表 1 倾斜衬底上 YBCO 薄膜不同厚度时的激光感生电压的衰减时间常量汇总

薄膜厚度 d/nm	12	33	40	45	48	75	80	168	250	320	400	500	700
时间常量 τ/ns	0.4	0.7	1	1.5	4	8	15	22	64	50	78	182	1000
参考文献	[2]	[2]	[5]	[2]	[7]	[1]	[8]	[7]	[1]	[7]	[1]	[9]	[10]

图 4 薄膜厚度 d 与时间常量 τ 的关系曲线

下面对(6)式做进一步的分析：

1) 当 $\tau \rightarrow \infty$ 时, d 趋近于一个有限值 748 nm, 即(6)式有一条渐进线 $d = 748 \text{ nm}$.

2) 当 $\tau \rightarrow 0$ 时(6)式实际上化为 $\tau = A_0 + A_1 d$, 该式与(5)式是符合的. 即在一定范围内时间常量与薄膜厚度成正比. 实验结果及(6)式均表明, d 在 400 nm 以下线性关系都是基本合理的. (6)式的近似展开中也包括了 d 的平方项, 但在什么厚度范围内平方关系成立还需要进一步的实验和讨论. 总之, 我们得到的(6)式涵盖了以前文献的两种结果.

为什么存在渐进线我们还没有更确切的解释. 但是很明显 748 nm 这个值与 YBCO 的热导有关.

由 1) 的分析可知, 图 4 和(6)式有一个适用范围, 即只能用它们测厚度在 748 nm 以下的 YBCO 薄膜, 但这基本上能满足一般的厚度测量需要.

从图 4 中我们还可以看到, 薄膜越厚, 时间常量越大. 薄膜厚度为时间常量的单调递增函数.

4 误差分析

在材料的基本参量如热容、界面热阻为准确可知的情况下, 可以用(6)式讨论薄膜厚度测量与测量

τ 的精度关系.

$$(6) \text{ 式可简记为 } d = f(\tau), \quad (7)$$

定义 Δd 为 d 的微分, $\Delta \tau$ 为 τ 的微分, 对(7)式作微分 $\Delta d = f'(\tau) \Delta \tau$, $f'(\tau)$ 为一阶导数; d 的相对误差为

$$\begin{aligned} \Delta d/d &= f'(\tau) \Delta \tau / d = f'(\tau) \Delta \tau / f(\tau) \\ &= \tau [f'(\tau) / f(\tau)] \Delta \tau / \tau, \end{aligned}$$

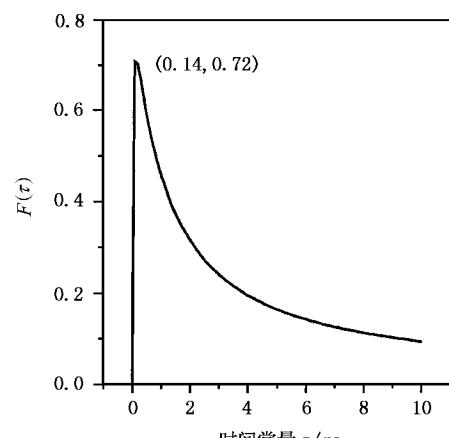
$$\text{令 } \delta d = \Delta d/d, \delta \tau = \Delta \tau / \tau,$$

$$F(\tau) = \tau [f'(\tau) / f(\tau)], \quad (8)$$

则有 $\delta d = \Delta d/d = F(\tau) (\Delta \tau / \tau) = F(\tau) \delta \tau$; 可算出:

$$\begin{aligned} F(\tau) &= 703.71 (\tau / 76.06)^{0.96} [747.69 (\tau / \\ &\quad 76.06)^{0.92} + 763.92 (\tau / 76.06)^{0.96} \\ &\quad + 16.23]. \end{aligned} \quad (9)$$

(9)式的曲线如图 5 所示.

图 5 $F(\tau)$ 与时间常量 τ 的关系曲线

由图 5 可知 $0 \leq F(\tau) \leq 0.72$, 因此 $\delta d < \delta \tau$. 由于上述拟合函数对 d 趋近于 0 或 $\tau \approx 0$ 的端点不成立, 所以图 5 所示的 $F(\tau)$ 曲线在 $\tau \approx 0$ 点附近不适用. 因此我们不讨论 $F(\tau)$ 极值左端急剧下降的部分. 根据依 τ 上升而逐渐下降的一段曲线, 我们可以定性地说时间常量越小, 误差越大, 或者说薄膜越

薄,用此方法测量的误差越大.

5 讨论与结论

通常用 X 射线小角衍射或断面法测 YBCO 薄膜的厚度,是可靠的准确的,但也受到一定限制. 从以上的数据拟合看,用薄膜厚度与时间常量的关系曲线进行测量,不失为一种简单快捷的方法. 我们还要做进一步的实验,以不断完善并提高该曲线的精度.

最近李小航,Habermeier 和张鹏翔等发现在倾斜的 SrTiO₃ 衬底上生长的 LaCaMnO₃ 薄膜也有激光

感生电压效应^[11,12],他们初步分析认为这是与 YBCO 类似的热电势现象. 超巨磁阻材料 LaCaMnO₃ 多用于制做磁敏元件、室温测热辐射仪^[13]等,该效应的发现为此类材料的应用开辟了新的领域. 目前我们正在进行 LaCaMnO₃ 激光感生电压效应的研究,包括薄膜厚度与时间常量的关系的研究. 并打算把它与 YBCO 的薄膜厚度与时间常量的关系进行对比,从更深层次上探求这两类材料的激光感生电压效应的形成机理. 上述方法也可用于这类材料的厚度估测及材料参量的分析. 一旦厚度测得比较准确而薄膜的参量与其在为大块晶体不同时,还可以用这一方法导出薄膜下的一些参量,如热导、热容等.

- [1] S. Zeuner, H. Lengfellner, W. Prettl, *Phys. Rev.*, **B51**(1995), 11903.
- [2] Th. Zahner, R. Stierstorfer, S. Reindl, T. Schauer, A. Penzkofer, H. Lengfellner, *Physica*, **C31**(1999), 37.
- [3] C. L. Chang, A. Kleinhammes, W. G. Moulton, L. R. Testardi, *Phys. Rev.*, **B40**(1990), 11564.
- [4] P. X. Zhang, U. Sticher, B. Leibold, H. U. Habermeier, *Physica*, **C282-287**(1997), 2551.
- [5] A. Frenkel, M. A. Safi, T. Venkatesan, P. England, X. D. Wu, A. Inam, *J. Appl. Phys.*, **67**(1990), 3054.
- [6] P. X. Zhang, G. Z. Li, Y. Zhang, X. M. Wen, H. U. Habermeier, *Acta Phys. Sin. (Overseas Edition)*, **7**(1998), 810.
- [7] G. L. Carr, M. Quijada, D. B. Tanner, C. J. Hirschmugl, G. P. Williams, S. Etemad, B. Dutta, F. De Rosa, A. Inam, T. Venkatesan, X. Xi, *Appl. Phys. Lett.*, **57**(1990), 2725.
- [8] H. S. Kwok, J. P. Zheng, Q. Y. Ying, R. Rao, *Appl. Phys. Lett.*, **54**(1989), 2473.
- [9] H. Lengfellner, G. Kremb, A. Schnellbogl, J. Betz, K. F. Renk, W. Prettl, *Appl. Phys. Lett.*, **60**(1992), 501.
- [10] W. R. Donaldson, A. M. Kadin, P. H. Ballantine, R. Sobolewski, *Appl. Phys. Lett.*, **54**(1989), 2470.
- [11] X. H. Li, H. U. Habermeier, P. X. Zhang, *J. Magn. Magn. Mater.*, **21**(2000), 232.
- [12] H. U. Habermeier, X. H. Li, P. X. Zhang, B. Leibold, *Solid State Commun.*, **110**(1999), 473.
- [13] M. M. Gu, P. X. Zhang, G. Z. Li, *Acta Phys. Sin.*, **49**(2000), 1567 [in Chinese [顾梅梅、张鹏翔、李国桢,物理学报 **49**(2000), 1567].

A NOVEL METHOD TO MEASURE THE THICKNESS OF YBCO THIN FILM^{*}

ZHANG GUO-YONG ZHANG PENG-XIANG

(Department of Materials Science and Engineering , Kunming University of Science and Technology , Kunming 650051 , China)

(Received 17 December 2000 ; revised manuscript received 6 March 2001)

ABSTRACT

The laser induced voltage effect had been found in HTSC YBCO thin film grown on vicinal cut SrTiO₃ substrate. The relationship between the decay time constant of response signal and the thickness of YBCO thin film was studied. It was found that the relationship between the decay time constant and the film thickness can be fitted by a fitting curve. The film thickness can be obtained from the fitting. We discussed the error induced to the fitting.

Keywords : YBCO , laser induced voltage effect , time constant , film thickness

PACC : 0762 , 7475 , 0630L

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