

脉冲激光沉积温度及氧压对 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ 热电薄膜晶体结构与电输运性能的影响*

王淑芳[†] 陈珊珊 陈景春 闫国英 乔小齐 刘富强
王江龙 丁学成 傅广生[‡]

(河北大学物理科学与技术学院, 河北省光电信息材料重点实验室, 保定 071002)

(2011年6月30日收到; 2011年8月1日收到修改稿)

利用脉冲激光沉积技术在 $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ 单晶基片上制备了 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ 热电薄膜并研究了沉积温度和氧压对薄膜晶体结构及电输运性能的影响. 在最佳沉积条件下制备的单相、 c 轴取向的 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ 薄膜的室温电阻率 ρ 和塞贝克系数 S 分别为 $2.9 \text{ m}\Omega/\text{cm}$ 和 $110 \mu\text{V}/\text{K}$, 其功率因子 S^2/ρ 好于在单晶样品上得到的值. 此外, 该薄膜在低温下表现出较强的负磁阻效应, 在 2 K , 9 T 时达到了 40% .

关键词: $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ 热电薄膜, 输运特性, 脉冲激光沉积

PACS: 68.55.-a, 72.20.Pa, 72.80.Ga, 81.15.-z

1 引言

热电材料是一种可以实现热能和电能之间直接相互转换的特殊功能材料, 其性能常采用无量纲热电优值 ZT 来衡量. ZT 的定义式为 $ZT = (S^2/\rho k)T$, 其中 S 是材料的塞贝克系数、 ρ 和 k 分别是材料的电阻率和热导率、 T 是绝对温度, 电学性能部分 $F = S^2/\rho$ 又称为热电材料的功率因子. 可见, 好的热电材料必须具有较大的功率因子和较小的热导率.

长期以来, 热电材料的研究主要集中在由重金属元素组成的化合物半导体和合金材料上, 但这些材料抗氧化能力弱、高温热稳定性差且多含有毒和稀有元素, 极大地限制了热电材料的实际应用与推广^[1,2]. 传统热理论认为氧化物属于离子晶体, 电子处于局域态、迁移率小, 不适合用作热电材料, 因而没有受到足够的重视. 1997年日本学者发现 Na_xCoO_2 具有反常的高热电性能, 才掀起了人们对 $3d$ 过渡金属钴氧化物热电材料的研究热潮^[3-5]. 在目前众多的钴氧化物热电材料中, 铋锶钴氧 ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$) 被认为是在高温区最有应用前景的热电候选材料之一, 1000 K 时在单晶样品上得

到的热电优值系数 ZT 已经达到了 1.1 , 可以和传统的适用于高温区温差发电的 Si-Ge 合金热电材料相比拟^[6].

目前对 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ 基热电材料的研究主要集中在三维块体样品上, 而对薄膜样品的研究较少^[7-11]. 相比于三维块体材料, 二维薄膜材料更易实现热电器件的集成化, 在微区热电发电及制冷方面具有特殊优势. 此外, 薄膜材料可以更方便地构建超晶格等特殊结构, 从而利用量子限制效应及界面对声子的选择性散射等大幅度提升材料的热电性能. 本文报道了利用激光脉冲沉积技术 (pulsed laser deposition, PLD) 在 $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ 单晶基片上生长 c 轴取向的 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ 薄膜, 研究了沉积温度和氧压对薄膜晶体结构及电输运性能的影响. 在最佳沉积条件下, 所得薄膜的功率因子好于在单晶样品上得到的值.

2 实验

实验所用的激光器为 308 nm 的 XeCl 准分子激光器, 靶材为经传统高温固相反应法烧结而

* 国家自然科学基金青年科学基金 (批准号: A2009000144) 和河北省教育厅重点项目 (批准号: ZD200909) 资助的课题.

[†] E-mail: swang2008@hotmail.com

[‡] E-mail: fugs@hbu.edu.cn

成的 $\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ 陶瓷靶 (为了防止薄膜中易挥发元素 Bi 的偏析, 靶材在烧结时多加了 10% 的 Bi). $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ 单晶基片经丙酮、酒精超声清洗后放入 PLD 薄膜沉积系统的反应室中, 待反应室真空抽至约 2×10^{-4} Pa 后通入 10—80 Pa 的高纯氧, 然后将基片温度升至 650—750 °C 开始沉积薄膜. 薄膜沉积过程中激光器的能量密度和脉冲频率分别为 2 J/cm^2 和 3 Hz, 靶与基片的距离为 55 mm. 薄膜沉积完后将基片温度在 5 min 内降至 500 °C, 然后充入 0.8 atm 的高纯氧并在此条件下退火 30 min, 最后将基片温度降到室温. 薄膜的晶体结构采用 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 确定. 载流子浓度 n , 迁移率 μ 和电阻率 ρ 采用范德堡法测试得到, 而室温塞贝克系数 S 采用多功能物性测试仪 (PPMS-9) 中的热输运测量选件在高真空环境下 (10^{-5} Pa) 采用稳态模式测得.

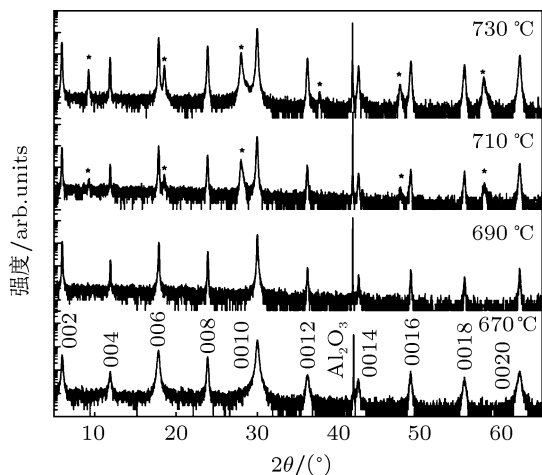


图 1 不同温度下沉积的 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ 薄膜的 XRD θ - 2θ 扫描图 图中 * 号表示第二相 Sr_2BiO_4

3 实验结果和讨论

3.1 沉积温度对薄膜晶体结构的影响

实验发现单相、 c 轴取向 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ 薄膜的沉积温度范围比较窄: 当沉积温度低于 650 °C 时, 得到的 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ 薄膜结晶质量很差; 而当沉积温度高于 710 °C 时, 薄膜中会有第二相形成. 图 1 分别给出了在氧压 $P = 40$ Pa 的条件下, 基片温度为 670, 690, 710, 730 °C 时沉积的 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ 薄膜的 XRD 图谱. 可以看出, 670 °C 和 690 °C 时制备的样品的 XRD θ - 2θ 扫描图中除了 $2\theta \approx 41.6^\circ$ 处基片 $\text{Al}_2\text{O}_3(006)$ 的衍射峰外只包含 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y(00l)$ 的衍射峰, 表明所制备的样品为单相的 c 轴取向 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ 薄膜. 进

一步的 XRD ω 扫描测试显示 670 °C 和 690 °C 下沉积的 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ 薄膜的 (0010) 衍射峰的半高宽分别为 0.14° 和 0.09° , 说明 690 °C 时沉积的薄膜的结晶质量更好一些. 710 °C, 730 °C 时制备的样品的 XRD θ - 2θ 扫描图中不仅可以观测到 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y(00l)$ 的衍射峰, 还可以观测到较强的 Bi_2SrO_4 的衍射峰且 Bi_2SrO_4 的含量随沉积温度的升高而增加. 第二相 Bi_2SrO_4 的形成可能源于较高的基片温度使得挥发性元素 Bi 和 Sr 从基片上沉积的薄膜中析出, 和氧结合形成 Bi_2SrO_4 所致.

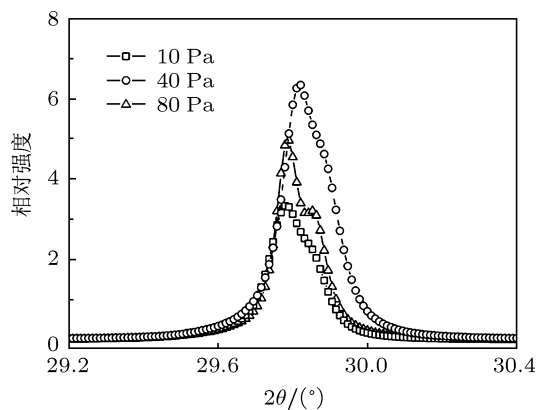


图 2 不同氧压下沉积的 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ 薄膜 (0 0 1 0) 衍射峰的相对强度对比 其中相对强度 = $I_{\text{film}}(0010)/I_{\text{substrate}}(006)$

3.2 沉积气压对薄膜晶体结构及电输运特性的影响

为了研究沉积气压对薄膜晶体结构与电输运特性的影响, 我们在保持最佳沉积温度不变的情况下 ($T = 690$ °C) 分别在氧压 10, 40 和 80 Pa 时制备了一组 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ 薄膜样品, 样品厚度均约为 200 nm. XRD θ - 2θ 测试显示在上述气压范围内沉积的三个样品均为单相的 c 轴取向 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ 薄膜, 但 40 Pa 下沉积的薄膜样品的 XRD 图谱 (00l) 衍射峰的相对强度 ($I_{\text{film}}(00l)/I_{\text{substrate}}(006)$) 比 10 和 80 Pa 下沉积的样品明显偏高, 说明此气压下沉积的薄膜的结晶质量更好一些 (见图 2 所示). 分析认为当沉积氧压过高时, 激光刻蚀靶材产生的等离子体中的各种粒子 (包括原子、分子、离子和中性粒子) 在向基片表面运动的过程中由于和环境气体氧分子的碰撞加剧、速率降低, 使得到达基片表面粒子的动能减小, 在基片表面的迁移率降低, 致使薄膜的结晶质量变差; 而当沉积氧压较低时, 薄膜中易挥发性元素 Bi 的缺失和氧空位的出现都可能造成晶格畸变, 导致薄膜结晶质量下降.

图 3 给出了上述三个样品 ab 面内的 ρ - T 曲线. 三个样品的电阻率 ρ 随温度 T 的变化均表现出相

同的趋势,即室温附近为金属导电行为、低温时出现金属-绝缘体转变.上述结果和在 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ 块体材料中观测到的一致, ρ - T 曲线出现金属-绝缘体转变和低温下 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ 能隙的形成或磁有序有关 [12,13]. 从图 2 可以看出,随着沉积氧压的升高,样品的室温电阻率和金属-绝缘体转变温度 T_{M-I} 均降低 (10, 40, 80 Pa 沉积的薄膜的 T_{M-I} 分别为 150, 135 和 110 K), 表明升高氧压使 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ 薄膜的金属性增强. 除了电阻率外,我们还测试了这三个样品的室温载流子浓度 n 、迁移率 μ 和塞贝克系数 S . 为方便比较,表 1 列出了不同氧压下沉积的三个薄膜样品的室温 n , μ , ρ , S 及计算所得的功率因子 F 值.

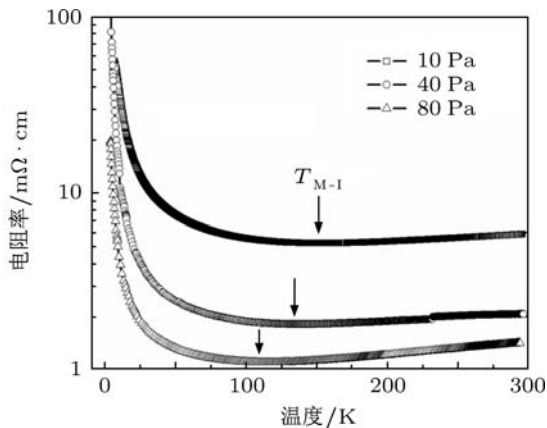


图 3 不同氧压下沉积的 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ 薄膜的 ρ - T 曲线 图中显示 10, 40 和 80 Pa 下沉积的薄膜的 T_{M-I} 分别为 150, 135 和 110 K

根据热电输运理论,非本征半导体热电材料的塞贝克系数在一定温度下可以简单表示为 $S = \frac{k_B}{e} [\gamma + C - \ln n]$ (式中 γ 为散射因子, C 为常数、 n 为载流子浓度), 而电阻率 $\rho = 1/n\mu e$. 可见,热电材料的塞贝克系数和电阻率均依赖于载流子浓度. 存在一个最佳的载流子浓度,可以使材料的功率因子 S^2/ρ 达到最大值,从而获得高的热电优值. 表 1 所示当沉积氧压为 10 Pa 时,所制备的 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ 薄膜的室温载流子浓度为 $2.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 电阻率和塞贝克系数分别为 $8.8 \text{ m}\Omega/\text{cm}$ 和 $125 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$; 当沉积氧压增加到 40 Pa 时,因较高的沉积氧压使薄膜中的氧空

位减小,空穴载流子浓度增大,从而导致薄膜的室温电阻率和塞贝克系数同时减小;进一步升高沉积氧压到 80 Pa,薄膜中载流子的浓度因氧空位的进一步减小而增加,对应的塞贝克系数和电阻率也从 40 Pa 时的 $110 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ 和 $2.9 \text{ m}\Omega/\text{cm}$ 减小到 $85 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ 和 $2.1 \text{ m}\Omega/\text{cm}$. 需要注意的是,尽管 80 Pa 时沉积的薄膜的载流子浓度远大于 40 Pa 时沉积的薄膜的载流子浓度,但其电阻率下降并不明显. 这主要是因为过高的沉积氧压使薄膜中的缺陷增多、晶体质量变差,使载流子的迁移率降低,这和图 2 给出的 XRD 结果相符. 我们计算了三个样品的功率因子,分别为 1.8×10^{-4} , 4.2×10^{-4} 和 $3.4 \times 10^{-4} \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$, 其中在 40 Pa 下沉积的样品的室温功率因子好于在单晶样品上得到的值 [14].

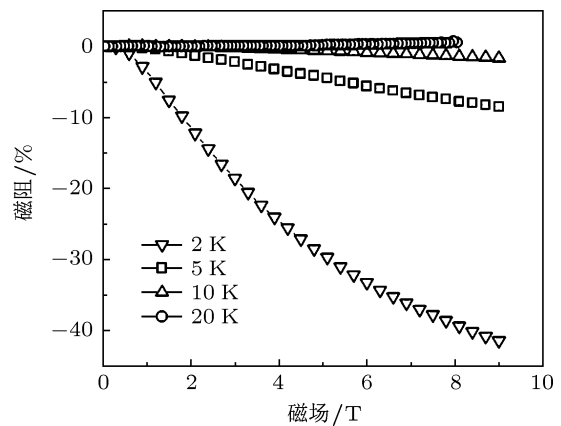


图 4 不同温度下 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ 薄膜的磁电阻随外加磁场的变化关系

3.3 最佳沉积条件下制备的薄膜样品的负磁电阻特性

图 3 是在最佳沉积条件下 ($T = 690 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 40 \text{ Pa}$) 制备的 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ 薄膜 ab 面内的磁电阻随温度的变化曲线. 可以看出,在低温下薄膜具有负磁阻效应,在 9 T, 2 K 时达到了 40%. 研究人员在 $\text{Bi}(\text{Pb})\text{-Sr-Co-O}$ 单晶样品及其他错配层结构的钴氧化物如 Ca-Co-O , Bi-Ca-Co-O 中均观测到了类似的负磁阻效应并认为与低温下外磁场对载流子自旋散射的抑制有关 [15-18].

表 1 不同氧压下沉积的 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ 薄膜样品的室温 n , μ , ρ , S 及 F 值

氧压 / Pa	载流子浓度 n/cm^{-3}	迁移率 $\mu/\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	电阻率 $\rho/\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$	塞贝克系数 $S/\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$	功率因子 $F/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$
10	2.8×10^{20}	2.5	8.8	125	1.8×10^{-4}
40	4.6×10^{20}	4.1	2.9	110	4.2×10^{-4}
80	2.1×10^{21}	2.9	2.1	85	3.4×10^{-4}

4 结论

利用脉冲激光沉积技术在 $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ 单晶基片上制备了 c 轴取向的 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ 薄膜并研究了沉积温度和氧压对薄膜晶体结构及电输运性能的影响. 实验发现沉积温度主要影响薄膜的结晶质量和薄膜中是否有第二相形成而氧压主要影响薄膜中载流子的浓度和迁移率, 并进一步影响薄

膜的电阻率和塞贝克系数. 在最佳沉积条件下制备的 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ 的室温电阻率 ρ 和塞贝克系数 S 分别为 $2.9 \text{ m}\Omega/\text{cm}$ 和 $110 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$, 其功率因子 S^2/ρ 好于单晶样品上得到的值. 此外, 该 c 轴取向的 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ 薄膜在低温下 ($T \leq 10 \text{ K}$) 表现出较强的负磁阻效应, 在 2 K , 9 T 时达到了 40% , 这可能是由于载流子自旋散射受到外磁场的抑制而引起的.

-
- [1] Zhang F, Zhu H T, Luo J, Liang J K, Rao G H, Liu Q L 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 7232 (in Chinese) [张帆, 朱航天, 骆军, 梁敬魁, 饶光辉, 刘泉林 2010 物理学报 **59** 7232]
- [2] Liu H J, Yan Y G, Tang X F, Yin L L, Zhang Q J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 7309 (in Chinese) [刘海君, 鄢永高, 唐新峰, 尹玲玲, 张清杰 2007 物理学报 **56** 7309]
- [3] Terasaki I, Sasago Y, Uchinokura K 1997 *Phys. Rev. B* **56** R12685
- [4] Schaak R E, Klimczuk T, Foo M L, Cava R J 2003 *Nature* **424** 527
- [5] Nagao Y, Terasaki I 2007 *Phys. Rev. B* **76** 144203
- [6] Funahashi R, Shikano M 2000 *Appl. Phys. Lett.* **81** 1459
- [7] Kang J S, Han S W, Fujii T, Terasaki I, Lee S S, Kim G, Olson C G, Lee H G, Kim J Y, Min B I 2006 *Phys. Rev. B* **74** 205116
- [8] Klein Y, Pelloquin D, Hébert S, Maignan A 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 013701
- [9] Funahashi R, Matsubara I, Sodeoka S 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 2385
- [10] Wang S F, Venimadhav A, Guo S M, Chen K, Li Q, Soukiasian A, Schlom D G, Katz M B, Pan X Q, Wong-Ng W, Vaudin M D, Xi X X 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 022110
- [11] Wang S F, Zhang Z C, He L P, Chen M J 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 022110
- [12] Itoh T, Terasaki I 2000 *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** 6658
- [13] Hebert S, Lambert S, Pelloquin D, Maignan A 2001 *Phys. Rev. B* **64** 172101
- [14] Koumoto K, Terasaki I, Funahashi R 2006 *MRS Bulletin* **31** 206
- [15] Yamamoto T, Uchinokura K, Tsukada I 2002 *Phys. Rev. B* **65** 184434
- [16] Maignan A, Hebert S, Hervieu M, Michel C, Pelloquin D, Khomskii D 2003 *J. Phys.: Condens. Matter* **15** 2711
- [17] Masset A C, Michel C, Maignan A, Hervieu M, Toulemonde O, Studer F, Raveau B 2000 *Phys. Rev. B* **62** 166
- [18] Luo X G, Chen X H, Wang G Y, Wang C H, Xiong Y M 2006 *Eur. Phys. J. B* **49** 37

The effects of substrate temperature and oxygen pressure on the crystal structure and transport properties of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ thermoelectric films deposited by pulsed laser deposition*

Wang Shu-Fang[†] Chen Shan-Shan Chen Jing-Chun Yan Guo-Ying
Qiao Xiao-Qi Liu Fu-Qiang Wang Jiang-Long Ding Xue-Cheng
Fu Guang-Sheng[‡]

(Hebei Key Laboratory of Optic-Electronic Information and Materials, Hebei University, Baoding 071002 China)

(Received 30 June 2011; revised manuscript received 1 August 2011)

Abstract

We fabricate $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ films on $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ by pulsed laser deposition and investigate the effects of substrate temperature and oxygen pressure on the crystal structure and the transport properties of the films. The resulting single phase c -axis $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ films obtained under the optimal condition have a room temperature resistivity of about $2.9 \text{ m}\Omega/\text{cm}$ and a seebeck coefficient of $110 \mu\text{V}/\text{K}$, leading to a larger power factor than that of the single crystal. In addition, a negative magnetoresistance of 40% at 2 K and 9 T is observed in the films.

Keywords: $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ thermoelectric thin films, transport properties, pulsed laser deposition

PACS: 68.55.-a, 72.20.Pa, 72.80.Ga, 81.15.-z

* Project supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. A2009000144) and the Key Project of Hebei Education Department, China (Grant No. ZD200909).

[†] E-mail: swang2008@hotmail.com

[‡] E-mail: fugs@hbu.edu.cn