

文章编号: 1001-3806(2007)06-0636-03

巨磁阻薄膜激光感生电压的温度稳定性研究

崔文东¹, 张鹏翔^{1*}, 刘翔¹, 张国勇¹, 谈松林¹, 戴永年²

(1. 昆明理工大学 光电子新材料研究所, 昆明 650051; 2 云南省有色金属真空冶金重点实验室, 昆明 650091)

摘要: 为了研究温度对激光感生热电电压的影响, 采用脉冲激光沉积方法制备了 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}$ (LCMO), $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}$ (LPMO) 和 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}$ (LSCO) 3 种薄膜。用锁相斩波系统测量了激光感生热电电压依环境温度的变化并定义了温度系数, 进行了理论分析和实验论证, 取得了温度系数数据。结果表明, LSCO 的温度系数最小并为正温度系数, LC-MO 温度系数最大是负温度系数, LPMO 温度系数为正。这一结果对激光感生电压器件的稳定性是有帮助的。

关键词: 薄膜; 温度系数; 锁相斩波系统; 激光感生热电电压信号

中图分类号: O484.4.0732 **文献标识码:** A

Temperature stability of laser induced thermoelectric voltage signal in colossal magneto resistance thin films

CUI Wen-dong¹, ZHANG Peng-xiang¹, LIU Xiang¹, ZHANG Guo-yong¹, TAN Song-lin¹, DAI Yong-nian²

(1. Institute of Advanced Materials for Photonics, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650051, China
2. Key Laboratory of Vacuum Metallurgy of Nonferrous Metals of Yunnan Province, Kunming 650091, China)

Abstract $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}$ (LCMO), $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}$ (LPMO) and $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}$ (LSCO) thin films were prepared with laser pulse deposition technique in order to investigate the laser induced thermoelectric voltage signal which affected by temperature. The laser induced thermoelectric voltage signals of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (LCMO), $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ (LPMO) and $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (LSCO) thin films were measured at 290K ~ 340K temperature range by using lock-in amplifier. The signal temperature coefficients (STC) of three CMR thin films were defined and compared. It was found that the LSCO demonstrated positive and smallest STC, while LCMO showed largest and negative STC.

Key words thin films; signal temperature coefficient; lock-in amplifier; laser induced thermoelectric voltage signal

引 言

1990年, CHANG 等人首先在高温超导材料 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜中观察到激光感生热电电压效应^[1]。此后近 5 年的大量研究表明, 这是一种基于各向异性赛贝克效应发生的现象^[2,3]。最近, TAN^[4] 等发现在倾斜 LaAlO_3 单晶衬底上蒸镀的 $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ (LPMO) 薄膜, 在紫外脉冲激光照射下会产生激光感生热电电压效应。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^[5,6]。与传统的探测器相比激光感生热电电压 (laser induced thermoelectric voltage, LITV) 器件具有工作波长宽(从毫米波到远红外到紫外)、响应时间短(从纳秒到皮秒)、无需加偏置电压或电流和工作于室温等特点, 因此受到广泛关注。但应用中环境温度将如

何影响这类器件尚无系统研究。作者针对这一问题, 对 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (LCMO), $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ (LPMO), $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (LSCO) 3 种薄膜进行了感生热电电压峰值依环境温度变化的测量。结果表明 LCMO 的温度系数为负最大, 而 LSCO 温度系数最小, LPMO 温度系数为正居中。

1 样品制备

薄膜用脉冲激光溅射法 (pulsed laser deposition PLD)^[7], 在倾角为 15° 的 LaAlO_3 (LAO) 倾斜衬底上制备。先用陶瓷工艺烧结出多晶靶材, 经 X 光检验确认是所需成分且杂相少于 1% 时, 便可用于制作薄膜。脉冲激光用 LPX3001 型准分子激光器, 其工作气体为 KrF。输出的激光波长为 248nm, 脉冲宽度是 25ns, 能量为 250mJ 以 5Hz 的重复频率工作。紫外激光脉冲入射到置于真空室中的靶材上, 一般真空室的真空度为 10^{-5} Pa, 氧分压为 40Pa。为了提高外延薄膜的质量, 衬底必须加热到适当的有利于薄膜外延生长的温度。生长完成之后的薄膜在 780°C , 1.013×10^5 Pa 下,

作者简介: 崔文东 (1978-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为强关联材料的制备和应用。

* 通讯联系人。E-mail: pxzhang@iampc.com

收稿日期: 2006-09-14 收到修改稿日期: 2006-11-10

退火 1h，制成的薄膜经光刻、蒸镀电极形成 1mm × 1mm 面积的光敏面并封入如图 1 所示的测量探头中。

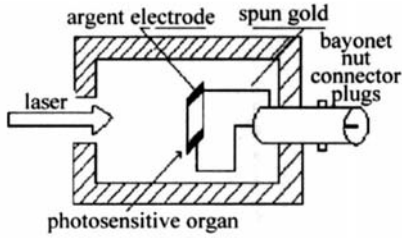


Fig. 1 Measurement head

2 LITV 信号温度系数测量系统

一般超巨磁电阻 (colossal magnetoresistance, CMR) 薄膜感生热电电压的测量多用脉冲准分子激光, 以快响应记忆示波器做记录设备^[8]。但通常准分子激光每个脉冲之间的能量相差很大, 而环境温度引起的感生电压变化相对较小, 这给准确测量带来困难。因此作者使用如图 2 所示的框图进行测量。图 2 中的

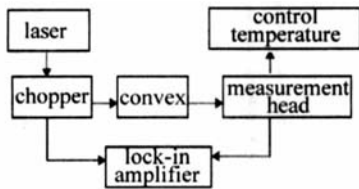


Fig. 2 Diagram of measurement system for the LITV signal of thin film at different temperature

激光器用 DB-120-3 型 (半导体) 激光器作为辐射源, 连续激光输出波长为 808nm, 输出功率 80mW, 样品处功率约为 30mW。斩波器 (频率为 100Hz) 将连续光调制, 并输出同步信号给锁相放大器, 这样可以得到高信噪比由探头测到的信号。将一个凸透镜置于探头的前面以便在膜上得到小的光斑, 探头的核心元件就是在 LaD₃ 倾斜单晶衬底上分别生长的 LCMO, LPMO, LSCO 薄膜的光敏元件, 将光敏元件置于一个圆柱型空腔内, 空腔内壁已经过氧化处理, 附上了一层光吸收材料, 可以防止光经过内壁多次反射后再次照到薄膜, 而影响真实的测量结果。控温系统由热电偶、继电器、数显控温仪等组成, 升温控制为 30s 升温 1℃, 在 290K ~ 340K 内模拟环境温度的变化。在薄膜上获得 LITV 信号后, 为避免周围环境的电磁干扰及热噪声干扰, 使用一根同轴电缆线来将 LITV 信号传输到锁相放大器。锁相放大器时间常数为 300ms 作者读取锁相放大器上的电压值为相应温度下的信号幅度。

3 测量结果及分析

在 290K ~ 340K 温区内分别对生长在倾角为 15° 的 LaD₃ 衬底上, 制备条件相同的 La_{0.9}Ca_{0.1}MnO₃, La_{0.67}Pb_{0.33}MnO₃ 和 La_{0.5}Sr_{0.5}CoO 薄膜样品的 LITV 信

号进行测量。结果如图 3 所示。图 3 表明, La_{0.9}Ca_{0.1}MnO₃ 薄膜的 LITV 信号随温度升高而降低并且变化

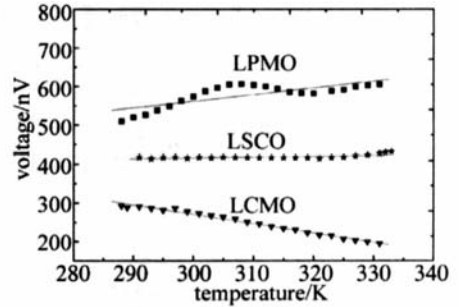


Fig. 3 Temperature dependence of LITV signal for different films by lock-in amplifier

较大, La_{0.5}Sr_{0.5}CoO 薄膜的 LITV 信号随着温度几乎没变化, 而 La_{0.67}Pb_{0.33}MnO₃ 薄膜的 LITV 信号随着温度升高而升高经过位于 310K 极值点后又略有下降。为了讨论方便和实用要求, 作者定义了温度系数 K_T :

$$K_T = (dU/dT) / U_t \quad (1)$$

式中, dU/dT 是感生电压随温度变化, U_t 为温度为 T 度时的感生电压。按测量温度范围内 (290K ~ 330K) 的平均温度系数近似对以上 3 种材料进行比较, 结果列入表 1。图 3 和表 1 显示温度升高 LPMO 和 LSCO 薄膜的 LITV 电压信号也随之升高, 温度系数为正。而 LCMO 薄膜相反温度系数为负。在测量的温度范围内, LSCO 薄膜的温度系数最小, 用此种膜做探测器在环境温度改变时工作最稳定。

Tab 1 Signal temperature coefficients of three CMR thin films

	La _{0.9} Ca _{0.1} MnO ₃	La _{0.5} Sr _{0.5} CoO	La _{0.67} Pb _{0.33} MnO ₃
signal temperature coefficient	-0.98%	0.06%	0.31%

为了研究造成温度系数不同的原因, 分析产生 LITV 信号的各种因素。文献 [9] 中导出了激光感生热电电压公式:

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

式中, α_0 为光吸收系数, E 为脉冲激光能量, l 为激光照射到薄膜长度, α 为衬底的倾斜角度, $(S_{ab} - S_c)$ 为赛贝克系数之差, 下标 a, b, c 分别表示 a 面、 b 面、 c 面、 d 是薄膜的厚度, ρ 为薄膜材料的密度, c_0 为材料的比热容, D 为热扩散系数, t 为时间因子, δ 为光穿透薄膜的深度。依照 (2) 式讨论影响感生热电电压温度系数的各种参数, 在 290K ~ 340K 温度范围内, c_0, D, δ 和 α_0 变化应该很小。温度的变化对电子运输行为的影响会较强, 即电阻及电阻的各向异性变化。电阻的各向异性变化又导致了赛贝克系数的各向异性变化。理想配比的 La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ 和 La_{0.67}Pb_{0.33}MnO₃ 薄膜室温时处

于金属状态, 导电方式主要是电子导电所以温度系数为正值。La_{0.9}Ca_{0.1}MnO₃ 室温时处于 P 型半导体, 导电方式主要是空穴导电所以温度系数为负值, 这种情况可以在材料的电阻 - 温度曲线中表现出来。图 4 是

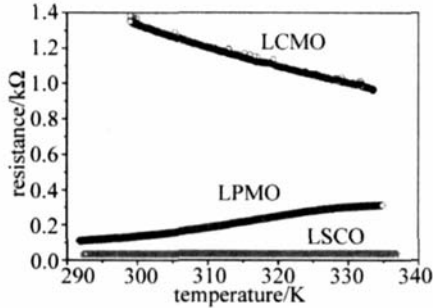


Fig 4 Resistance temperature curves of the films

用四探针法测出的 3 种薄膜电阻温度曲线, 可以明显地看出电阻和 LIIV 信号随温度变化趋势大体相同。

从实用的角度看, 温度系数的选取对于设计获得高稳定性测量仪具有重要的指导意义。而材料的选取、组合、合成可能为此提供进一步的解决方案。由于这些材料都是钙钛矿结构的过渡族金属氧化物, 将正负温度系数的材料进行组合合成是不难实现的, 因此实现零温度系数材料也是有可能的。

4 结 论

利用 PLD 法, 制备了一系列生长在倾斜单晶衬底上镜面光滑平整的钙钛矿结构的薄膜, 并在 290K ~ 340K 温度范围内对这些薄膜的 LIIV 信号进行了测量。用斩波锁相系统提高了测量精度, 获得了薄膜的 LIIV 信号和温度系数的关系。结果表明, 在测量的温

度范围内, La_{0.5}Sr_{0.5}CoO 薄膜的 LIIV 信号温度系数明显小于 La_{0.9}Ca_{0.1}MnO₃ 和 La_{0.67}Pb_{0.33}MnO₃ 薄膜, La_{0.9}Ca_{0.1}MnO₃ 薄膜的温度系数为负值最大, La_{0.67}Pb_{0.33}MnO₃ 薄膜为正值。分析表明影响温度系数的主要因素可能是赛贝克系数的温度关系。通过选取或组合合成新材料, 实现近于零温度系数是可能的。

参 考 文 献

- [1] CHANG C L, KLENNHAMMES A, MOULTON W G *et al* Symmetry-forbidden thermoelectric voltages in YBa₂Cu₃O_{7-x} [J]. *Phys Rev* 1990 B41 (16): 11564~ 11567.
- [2] TATE K L, JOHNSON R D, CHANG C L *et al* Transient laser-induced voltages in room-temperature films of YBa₂Cu₃O_{7-x} [J]. *Appl Phys* 1990, 67(9): 4375
- [3] LENGFELLNER H, ZEUNER S, PREITL W *et al* Thermoelectric response of normal state YBa₂Cu₃O_{3-x} thin film [J]. *European Physics Letters* 1994 25(5): 375~ 378
- [4] TAN S L, ZHANG H, CUI W D *et al* Laser induced thermoelectric voltage effect in La_{0.67}Pb_{0.33}MnO₃ thin films doped with Ag [J]. *Acta Physica Sinica* 2006, 55(8): 4226~ 4231(in Chinese).
- [5] ZHANG P X, LI J C, ZHANG Y *et al* Room temperature light thermoelectric detector made of high T_c superconductor [J]. *Acta Physica Sinica* 1998, 7(11): 810~ 816(in Chinese).
- [6] ZHANG P X, WEN X M, GU M M *et al* Thin film room-temperature laser power meter [J]. *Chinese Journal of Laser* 2002, 29(3): 205~ 208(in Chinese).
- [7] DIJKAMP D, VENKATESAN T, WU X D. Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin using pulsed laser evaporation from high T_c bulk material [J]. *A P L*, 1987, 51(8): 619~ 621.
- [8] WANG Ch, ZHANG P X, ZHANG G Y. Optimum thickness for laser induced thermoelectric voltage effect in high T_c superconductor and CMR thin film [J]. *Acta Physica Sinica* 2004, 6(6): 1727~ 1730(in Chinese).
- [9] ZHANG P X, LEE W K, ZHANG G Y. Time dependence of laser induced thermoelectric voltages in La_{1-x}Ca_xMnO₃ and YBa₂Cu₃O_{1-x} thin films [J]. *A P L*, 2002, 81(21): 4026

(上接第 635 页)

的高低, 光程可以是 1mm ~ 100mm; (3) 近红外光可以在玻璃或石英介质中穿透。这种特性不仅可以直接使用玻璃或石英制成样品池, 价格较低, 而且使一般玻璃或石英光纤可以用于近红外光谱技术, 在过程分析及有毒材料或恶劣环境中的样品的远程分析得以实现;

(4) 可得到精度很高的定量测量结果。本文中的试验系统测量分辨率可达 0.005%, 测量误差小于 ±0.01%; (5) 不破坏样品, 不用试剂, 故不污染环境; (6) 测定速度极快; (7) 与光纤传感技术相结合, 信号的传输距离长, 可实现生产过程在线检测; (8) 可大大减少分析仪器的光学零件、减少光学系统的调整难度, 便于仪器的小型化; (9) 可在危险和恶劣的环境下使用, 如有毒、充满易燃、易爆样品的环境; (10) 光纤对电磁干扰不敏感, 可在工况复杂的工业现场稳定工作。

参 考 文 献

- [1] ZHU Y Y, WANG M L. Research of on-line monitoring instruments of alcohol degree and sugar degree in the grape wine [J]. *Chinese Journal of Scientific Instrument* 2005, 26(8): 238~ 240(in Chinese).
- [2] LAN X F, LU Y, GAO S H *et al* Analysis of fluorescence spectra of alcohol and its characteristic [J]. *Laser Technology*, 2003, 27(5): 477~ 483(in Chinese).
- [3] YANG X F, WANG X M, GAO Z H *et al* Research on liquid concentration real time detecting system based on Fabry-Pérot interferometer [J]. *Acta Optica Sinica* 2005, 25(10): 1343~ 1346(in Chinese).
- [4] JIANG D S, WEIR X. Solution concentration measurement system based on fiber F-P interference wavelength [J]. *Chinese Journal of Lasers* 2004, 31(9): 1127~ 1131.
- [5] SCHULLER R B, ENGBRETTSEN B, HALLERAKER M. Measurement of water concentration in oil/water dispersion by a single electrode capacitance probe [A]. *MTC2003- Instrumentation and Measurement Technology Conference* [C]. Vail USA: Institute of Electrical and Electronics Engineers 2003, 635~ 639.
- [6] LUGGAR R D, KEY M J, MORTON E J *et al* Energy dispersive X-ray scatter for measurement of oil/water ratios [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* 1999, A422(1-3): 938~ 941.
- [7] JIN W, STEWART G, CULSHAW B *et al* Absorption measurement of methane gas using a broad light source and interferometric signal processing [J]. *Optics Letters* 1993, 18(16): 1364~ 1366