

文章编号: 1001-3806(2009)03-0307-03

激光感生热电电压信号的衰减时间研究

熊飞¹, 张辉¹, 杨有利^{1,2}, 张鹏翔^{1*}

(1. 昆明理工大学 光电子新材料研究所, 昆明 650051; 2. 重庆工学院 材料科学与工程学院, 重庆 400050)

摘要: 为了研究激光感生热电电压(laser-induced thermoelectric voltage, LITV)信号的衰减时间与薄膜物性参量的定量关系, 采用脉冲激光沉积法制备了 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.67}\text{Pb}_{0.33}\text{MnO}_3$ 薄膜, 测量了 248nm 的脉冲激光辐照在薄膜中诱导产生的 LITV 信号, 并且基于激光与薄膜相互作用的光热过程推导出的 LITV 信号衰减时间常数的表达式。结果表明, LITV 信号呈指数衰减, 变化规律与 LITV 效应的理论模型相吻合; LITV 信号的衰减时间仅决定于薄膜的热传导性能, 是薄膜热扩散系数的函数; 根据 LITV 信号的衰减时间可以计算薄膜的热扩散系数, 从而提出通过测量 LITV 信号的衰减时间来研究薄膜热扩散系数的新方法。

关键词: 薄膜; 响应时间; 激光感生热电电压; 热扩散系数

中图分类号: TN249; O484.4⁺1 **文献标识码:** A

Decay time of laser-induced thermoelectric voltage signals

XIONG Fei¹, ZHANG Hui¹, YANG YOU-li^{1,2}, ZHANG Peng-xiang¹

(1. Institute of Advanced Materials for Photo-electronics, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650051, Chian; 2. School of Materials Science and Engineering, Chongqing Institute of Technology, Chongqing 400050, China)

Abstract: In order to get the quantitative relationship between the decay time constant (DTC) of the laser-induced thermoelectric voltage (LITV) signals and the physical parameters of the thin films, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.67}\text{Pb}_{0.33}\text{MnO}_3$ thin films were prepared by means of pulsed laser deposition. The corresponding LITV signals were detected with these films illuminated by 248nm pulsed laser. An exact function of DTC was deduced based on the interaction between the laser pulses and the films. The measured LITV signals were observed decaying exponentially, which is in agreement with the model of LITV effect. The DTC is just limited by the thermal transition properties of the films, and is the function of the thermal diffusion constant. According to the measured decay time, the thermal diffusion constants of the thin films can be calculated. Thus the measurement of DTC of LITV signals is a new way to investigate the thermal diffusion constant of thin films.

Key words: films; response time; laser-induced thermoelectric voltage; thermal diffusion constant

引言

脉冲激光辐照可以在倾斜生长的薄膜表面诱导产生横向的热电电压信号, 这种现象被称为激光感生热电电压(laser-induced thermoelectric voltage, LITV)效应^[1-2]。大量的实验研究相继在斜切衬底上外延生长的高温超导氧化物薄膜^[1-5]和 Mn 基巨磁阻氧化物薄膜^[6-7]中探测到 LITV 信号。由于在一定的激光能量范围内, LITV 信号的峰值大小与脉冲激光能量呈现出良好的线性关系, 并且不会随波长的不同而发生明显变化, 因此 LITV 效应可以应用于激光探测。与传统的光热型探测器件相比, LITV 型光探测器具有工作光

谱范围宽、灵敏度高, 且易于集成等优点而倍受关注^[8-9]。

响应时间是光探测器件的重要参量, 其大小依赖于光敏薄膜的物理特性。在倾斜生长的薄膜材料中 LITV 信号具备皮秒至微秒量级的响应时间^[10-13], 使得 LITV 效应在快响应光探测方面的应用成为可能。实验研究的结果表明, LITV 信号的响应时间随薄膜热扩散系数的增大而减小, 并且受到薄膜厚度影响^[4-5, 7, 9]。理论研究主要依据 ZHANG^[4], ZEUNER^[5]等在不同的假设条件下推导得到的 LITV 信号的时变表达式, 这些物理模型尽管在一定的条件下可以作为研究快响应 LITV 信号的理论基础, 但是 LITV 信号的响应时间和各物理参量之间具体的定量关系并不明确, 特别是 LITV 信号的衰减时间, 理论推导的结论与实验测量结果偏差很大^[4], 是设计快响应激光探测器件的障碍。

为了明确 LITV 信号的响应时间与薄膜物性参量之间的定量关系, 作者研究了 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO),

作者简介: 熊飞(1979-), 男, 博士, 主要从事光电薄膜与光电探测器件的研究。

* 通讯联系人。E-mail: pxzhang@iampe.com

收稿日期: 2008-03-25; 收到修改稿日期: 2008-07-22

$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LCMO), $\text{La}_{0.67}\text{Pb}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LPMO) 薄膜中 LITV 信号的衰减时间, 并且基于激光与薄膜材料相互作用的光热过程和 1 维热传导方程, 推导出 LITV 信号的衰减时间的具体表达式, 结果表明, LITV 信号的衰减时间仅决定于薄膜的热传导性能。

1 样品的制备与 LITV 信号的测量

采用脉冲激光沉积 (pulsed laser deposition, PLD) 技术在斜切的 LaAlO_3 (LAO) 单晶衬底上生长的 YBCO, LCMO, LPMO 薄膜, PLD 法的薄膜生长工艺同于文献[9]中的报道。薄膜厚度为 200nm, 薄膜的表

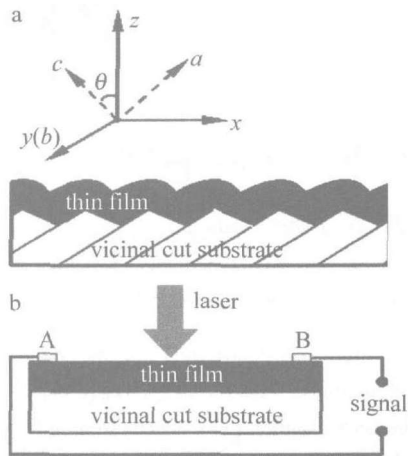


Fig. 1 a—the schematic diagram of the tilted film b—the detection of the laser induced thermoelectric voltage (A and B representing the electrodes)

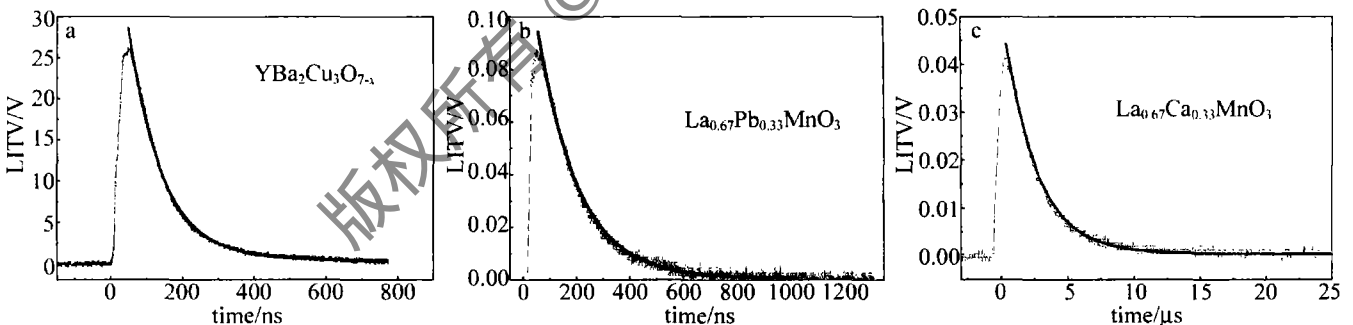


Fig. 2 LITV signals in the YBCO, LPMO, and LCMO thin films

LITV 信号随时间 t 的变化先上升到峰值 U_p , 然后衰减到 0。对 LITV 信号的下降过程采用指数衰减函数拟合 (如图 2 中实线所示), 拟合曲线与实验的测量结果吻合得很好, 从而可以将 LITV 信号的衰减过程描述为:

$$U(t) = U_p \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_d}\right) \quad (1)$$

定义 τ_d 为 LITV 信号的衰减时间常数, 与信号的峰值对应的时间为 LITV 信号的上升时间。图 2 的结果表明, LITV 信号的衰减时间要比上升时间大很多, 因此, LITV 信号的响应快慢主要决定于信号的衰减过程。基于 Seebeck 系数各向异性的 LITV 信号其大小可以

面尺寸为 $3\text{mm} \times 1.5\text{mm}$ 。薄膜在斜切衬底表面外延生长, 倾斜方向如图 1a 所示, a, b, c 为薄膜材料的晶轴方向; $x-y$ 坐标平面为薄膜的表面, 薄膜表面法线方向 (z 轴) 相对于薄膜 c 轴晶向倾斜 15° 。采用压钢法在薄膜表面焊接电极后, 作为激光探测的光敏元件, 置于金属屏蔽箱内, 制成测量探头。金属箱的内腔壁已经过氧化处理, 并附上一层光吸收材料, 以防止光通过内壁多次反射再次照射到薄膜表面而影响真实的测量结果。

LITV 信号的测量如图 1b 所示, x 方向为 LITV 信号的探测方向。辐照光源是波长为 248nm 的脉冲激光, 脉冲宽度为 28ns, 薄膜表面的激光能量密度为 $0.26\text{mJ}/\text{mm}^2$ 。LITV 信号采用 TDS210 型示波器直接记录, 示波器采样频率为 1GHz, 电压信号经同轴电缆传输到计算机采集系统, 通过这种方法记录 LITV 信号完整的时间演变过程。

2 测量结果与分析

当脉冲激光辐照给薄膜提供一个瞬时热源时, 沿薄膜的 z 方向产生温度梯度, 由于薄膜材料沿不同晶轴方向上的 Seebeck 系数存在各向异性, 使得由温差所产生的热电势在观测方向上的投影不为 0, 从而可以在倾斜生长的薄膜表面观察到横向的 LITV 信号。在 YBCO, LPMO, LCMO 薄膜中探测到的 LITV 信号如图 2 所示。

表示为^[2]:

$$U(t) = \frac{l \sin 2\theta}{2d} (S_{ab} - S_c) [T_0(t) - T_d(t)] \quad (2)$$

式中, S_{ab}, S_c 分别对应于薄膜 ab 晶面和沿 c 轴晶向的 Seebeck 系数, l 为薄膜沿 x 方向的有效暴光长度, d 为薄膜的厚度, θ 为倾斜角度 (见图 1a); T_0, T_d 分别为薄膜上下表面的温度, 是随时间变化的物理量。因此, LITV 信号的时间演变是沿薄膜 z 方向上温度梯度随时间动态变化的结果, LITV 信号的衰减过程受薄膜中的热传导控制。

激光与薄膜的光热作用是一个短暂的过程, 薄膜

吸收光子能量使温度梯度达到最大, LITV 信号因此达到峰值, 此时所对应的时间为信号的上升时间, 其大小与脉冲激光的脉宽有关。激光辐照结束后, 薄膜中已经建立了温度梯度, 热扩散使这个体系趋于热平衡, 随温度梯度的减小 LITV 信号随之衰减, 最后为 0, 因此这是一个热量自扩散而达到稳定的过程, LITV 信号的衰减时间决定于这一过程中热扩散的快慢。基于激光与薄膜相互作用的光热过程, 如果忽略薄膜与环境的热交换, 并假设衬底是热的良导体, 薄膜对激光的吸收沿表面法向呈指数衰减, 被薄膜吸收的激光能量全部转换为热能的前提下, 薄膜中热量的自扩散过程可以通过求解有界空间的 1 维传热方程得以描述, 由此计算得到沿薄膜表面法线方向上的温度分布函数为:

$$T(z, t) = \left[\frac{2\pi e^{-\frac{z}{\delta}} + 4 \frac{d}{\delta}}{4 \left(\frac{d}{\delta} \right)^2 + \pi^2} \right] \cdot T_{s0} \cdot \cos \frac{\pi}{2d} z \cdot \exp \left(- \frac{\pi^2 D}{4d^2} t \right) \quad (3)$$

式中, z 为距离薄膜表面的垂直深度, δ 为激光在薄膜中的穿透深度, D 是薄膜材料的热扩散系数, T_{s0} 为激光辐照初始时刻薄膜表面的温度。根据(3)式的结果可以得到描述 LITV 信号的衰减过程的含时表达式为:

$$U(t) = \frac{\alpha E l \sin(2\theta)}{d\rho c} \left[\frac{\pi e^{-\frac{z}{\delta}} + 2 \frac{d}{\delta}}{4 \left(\frac{d}{\delta} \right)^2 + \pi^2} \right] \cdot \exp \left(- \frac{\pi^2 D}{4d^2} t \right) \quad (4)$$

式中, E 为薄膜表面的激光能量, α 为薄膜的光吸收系数, ρ, c 分别为薄膜材料的密度和比热容。因此, LITV 信号的指数衰减规律通过模型推导的(4)式得到证实。基于此, LITV 信号衰减时间常数的表达式为:

$$\tau_d = \frac{4d^2}{\pi^2 D} \quad (5)$$

因此, LITV 信号的衰减时间是薄膜的厚度和薄膜材料热扩散系数的函数, 信号的响应快慢决定于薄膜的传热性能。根据(5)式可以推导出 τ_d 的平方根与 d 满足线性关系, 见下式:

$$\sqrt{\tau_d} = \sqrt{\frac{4}{\pi^2 D}} d = Kd, (K \text{ 为常数}) \quad (6)$$

实验研究了 YBCO 薄膜的厚度与 LITV 信号衰减时间的关系, 如图 3 所示, τ_d 与 d 满足(6)式的定量关系由此得到证明。根据图 3 中直线的斜率计算得到 YBCO 薄膜的热扩散系数为 $6.98 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, 这与文献[14]中报道的实验测量值吻合。因此, 采用(5)式描述 LITV 信号的衰减时间可以反应真实的测量结果。这

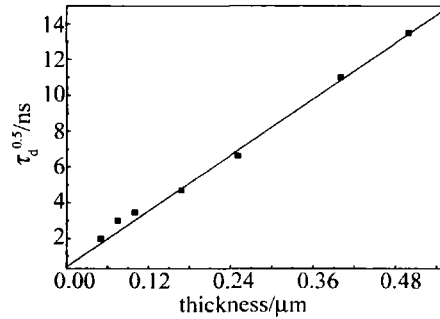


Fig. 3 The dependence of the decay time of LITV signals on the thickness of YBCO films

对设计实用的 LITV 型快响应激光探测器件具有重要的指导意义, 根据(5)式的结果可以推断 LITV 效应的快响应激光探测器件的光敏薄膜应该选择热扩散系数大的材料。值得一提的是, 根据文献报道的测量数据^[10-13], 同样可以得到生长在 SrTiO_3 衬底上的 YBCO 薄膜的厚度与相应的 LITV 信号的衰减时间常数也满足(6)式的关系, 然而, 依此计算得到的热扩散系数为 $6.79 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, 比实验结果小, 这可能是由于衬底对薄膜热扩散系数的影响所致。图 3 显示, 当薄膜较薄时实验测量值与理论计算的结果偏差较大, 这意味着采用(5)式描述 LITV 信号的衰减时间在薄膜厚度较大的情况下更为精确。而在超薄膜体系中衬底和薄膜界面的热散射对热传导的影响剧烈, 可能是 τ_d 的测量值偏离理论曲线的主要原因, 还有待进一步的研究。

根据图 2 的测量结果, 在厚度为 200nm 的 LCMO 薄膜中 LITV 信号的衰减时间为 $1.44 \times 10^{-6} \text{ s}$, 根据(5)式计算得到薄膜的热扩散系数为 $1.13 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$; 同样的方法可以计算得到 LPMO 薄膜的热扩散系数为 $1.18 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ 。因此, 测量 LITV 信号的衰减时间常数为研究薄膜的热扩散系数提供了一种简单易行的新方法。

3 结论

YBCO, LCMO, LPMO 薄膜中 LITV 信号的响应快慢决定于信号的衰减时间, 实验中观察到 LITV 信号随时间变化而减小的过程满足指数衰减的规律。基于激光与薄膜相互作用的光热过程建立 LITV 效应的物理模型, 可以推导出 LITV 信号的衰减时间常数的表达式。理论分析表明, LITV 信号的衰减过程受薄膜材料的热传导控制, 衰减时间是热扩散系数和薄膜厚度的函数。根据 LITV 信号衰减时间的测量结果和 LITV 信号衰减时间常数的表达式, 计算得到 YBCO 薄膜的热扩散系数与文献中报道的实验测量值一致, 表明 LITV 信号衰减时间的测量可以应用于薄膜热扩散系数的研究。而另一方面, 从设计 LITV 型光探测器件的角度考虑, 快响应器件的光敏薄膜应该选择热扩散系数大的材料。

(下转第 332 页)

5 结论

从图像增强的角度来看,带有高通滤波的小波变换算法增强后得到的图像,其对比度与信息熵取得最大,去云效果较好;采用多尺度 Retinex 算法增强后在亮度平均值附近以 $k=1$ 倍标准差进行截断再拉伸得到的图像,其亮度、亮度与对比度的乘积,以及均衡化后的图像其亮度、对比度、亮度与对比度乘积都是最大,图像质量最佳;采用多尺度 Retinex 增强后在亮度平均值附近 $k=2$ 倍标准差进行截断后拉伸得到的图像均衡化后,信息熵最大;同态滤波法 ($n=1$) 增强后得到的图像其保真度最大,与原图像最接近,去云效果一般。由此进一步得到,改进型多尺度 Retinex 算法去除乌云效果最佳,小波变换算法去除白云效果最好。

参考文献

- [1] MALLAT S. A wavelet tour of signal processing [M]. Beijing: China Machine Press, 2003; 322-372 (in Chinese).
- [2] McCANN J J. Retinex at 40 [J]. Journal of Electronic Imaging, 2004, 13(1): 6-7.
- [3] RAHMAN Z U, JOBSON D J, WOODSELL G A. Retinex processing for automatic image enhancement [J]. Journal of Electronic Imaging, 2004, 13(1): 100-110.
- [4] RAHMAN Z U, JOBSON D J, WOODSELL G A, et al. Impact of multi-scale Retinex computation on performance of segmentation algorithms [J]. SPIE, 2004, 5438: 171-182.
- [5] JOBSON D J, RAHMAN Z U, WOODSELL G A. The statistics of visual representation [J]. SPIE, 2002, 4736: 25-35.
- [6] COOPER T J, BAQAI F A. Analysis and extensions of the Frankle-McCaan Retinex algorithm [J]. Journal of Electronic Imaging, 2004, 13(1): 85-92.
- [7] JIANG X F, TAO Ch K. Physical idea of the Retinex theory in color image enhancement and the influence of image quality in different intercepted region of image intensity [J]. Optical Technique, 2007, 33(1): 127-129 (in Chinese).
- [8] RUAN Q Q. Processing of digital image [M]. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 2001, 234-274 (in Chinese).
- [9] TAO Ch K, TAO Ch K. The theory of optical information [M]. Beijing: Science Press, 2004, 20 (in Chinese).
- [10] JIANG X F, PAN G W, TAO Ch K. A method based on spline curve for eliminating cloud in remote sensing image [J]. Laser Technology, 2007, 31(6): 581-583 (in Chinese).

(上接第 309 页)

参考文献

- [1] LENGFELLNER H, KREMB G, SCHNELLBÖGL A, et al. Giant voltage upon surface heating in normal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films suggesting an atomic thermopile [J]. A P L, 1992, 60(4): 501-503.
- [2] LENGFELLNER H, ZEUNER S, PREITTL W, et al. Thermoelectric effect in normal-state $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films [J]. Europhysics Letters, 1994, 25(5): 375-378.
- [3] ZAHNER T H, SCHREINER R, STIERSTORFER R, et al. Off-diagonal seebeck effect and anisotropic thermopower in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ thin films [J]. Europhysics Letters, 1997, 40(6): 673-678.
- [4] ZHANG P X, LEE W K, ZHANG G Y. Time dependence of laser-induced thermoelectric voltages in $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_x\text{MnO}_3$ and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films [J]. A P L, 2002, 81(21): 4026-4028.
- [5] ZEUNER S, LENGFELLNER H, PREITTL W. Thermal boundary resistance and diffusivity for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films [J]. Phys Rev, 1995, B51(17): 11903-11908.
- [6] LI X H, HABERMEIER H U, ZHANG P X. Laser-induced off-diagonal thermoelectric voltage in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ thin films [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2000, 211(1/3): 232-237.
- [7] TAN S L, ZHANG H, CUI W D, et al. Laser-induced thermoelectric voltage effect in $\text{La}_{0.67}\text{Pb}_{0.33}\text{MnO}_3$ thin films doped with Ag [J]. Acta Physica Sinica, 2006, 55(8): 4226-4231 (in Chinese).
- [8] ZHANG P X, WEN X M, GU M M, et al. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin film room-temperature laser power meter [J]. Chinese Journal of Lasers, 2002, A29(3): 205-208 (in Chinese).
- [9] CUI W D, ZHANG H, ZHANG G Y, et al. Laser-induced thermoelectric voltage of atomic layer thermopile materials [J]. Chinese Journal of Lasers, 2007, 34(1): 130-134 (in Chinese).
- [10] ZAHNER T H, STIERSTORFER R, RERNDL S R, et al. Picosecond thermoelectric response of thin $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films [J]. Physica, 1999, C313(1/2): 37-40.
- [11] KWOK H S, ZHENG J P, YING Q Y, et al. Nonthermal optical response of Y-Ba-Cu-O thin films [J]. A P L, 1989, 54(24): 2473-2475.
- [12] FRENKEL A, SAIFI M A, VENKATESAN T, et al. Optical response of nongranular high- T_c $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ superconducting thin films [J]. J A P, 1990, 67(6): 3054-3068.
- [13] CARR G L, QUIJADA M, TANNER D B, et al. Fast bolometric response by high T_c detectors measured with subnanosecond synchrotron radiation [J]. A P L, 1990, 57(25): 2725-2727.
- [14] HAGEN S J, WANG Z Z, ONG N P, et al. Anisotropy of the thermal conductivity of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ [J]. Phys Rev, 1989, B40(13): 9389-9392.