

利用光声技术研究 SrTiO₃ 薄膜的热扩散率

郭文娟¹,袁萍¹,张硕²,陶文婷¹

(1. 西北师范大学物理与电子工程学院甘肃省原子分子物理与功能材料重点实验室,甘肃兰州730070;

2. 中国科学院化学研究所,北京100190)

摘要:利用背激发检测光声技术测量了8个不同厚度 SrTiO₃ 薄膜的热扩散率,研究光声信号的幅值、相位及薄膜热扩散率随膜厚的变化规律发现,随着薄膜厚度的增大,光声信号的幅值和相位均逐渐减小;薄膜的热扩散率随着厚度的增加先增大后减小,在一定厚度下,热扩散率达到最大。厚度不变时,光声信号幅值、相位及薄膜热扩散率与人射光调制频率的相关性研究表明,光声信号幅值与相位随频率的增大呈非线性减小,但薄膜热扩散率的测量值在不同的调制频率下较稳定。

关键词:光声技术;位相;厚度;SrTiO₃ 薄膜;热扩散率

中图分类号:O484.4+1;O484.5 **文献标识码:**A

Study on Thermal Diffusivity of SrTiO₃ Thin Film by Photoacoustic Technique

GUO Wenjuan¹, YUAN Ping¹, ZHANG Shuo², TAO Wenting¹

(1. College of Physics and Electronic Engineering, Northwest Normal University, Key Lab. of Atomic and Molecular Physics & Functional Materials of Gansu Province, Lanzhou 730070, China; 2. Institute of Chemistry CAS, Beijing 100190, China)

Abstract: The thermal diffusivity rates of 8 different thickness SrTiO₃ films are measured based on the back excitation photoacoustic technology, the variety of photoacoustic signal amplitude, phase and the thermal diffusion rate with the film thickness is studied. It is found that the photoacoustic signal amplitude and phase gradually decrease with the increase of film thickness, while the thermal diffusion rate of the thin film increases first, then decreases, and in a certain thickness, the thermal diffusion rate reaches its maximum. On the condition of the same thickness, the research on the relativity between the photoacoustic signal amplitude, phase, film thermal diffusivity rate and the modulation frequency shows that the photoacoustic signal amplitude and phase non-linearly decrease with the increase of frequency, but the thermal diffusivity rates of the thin film are stable in different modulation frequency.

Key words: photoacoustic technique; phase; thickness; SrTiO₃ thin film; thermal diffusion rate

0 引言

新材料及其特性是近年来倍受关注的热点课题。热扩散率是反映材料性能的重要参数之一^[1],由热扩散可以研究物体在外界作用下热量传播的非稳态过程^[2]。至今已有多种确定材料热扩散率的方法,压电光声技术在样品的热学性质检测方面不仅能提供光声振幅谱,且能提供相位谱,可快速、准确地测量出各种材料的热扩散率^[3-4]。K. Raveendranath 等^[5]采用光声法测量了 LiMn₂O₄ 的热扩散率;胡斌等^[6]用压电光声实验研究了莲花玉兰叶片的热学参数。SrTiO₃ 是钙钛矿型宽禁带氧化物,对可见光透明,具有低介电损耗和高化学稳定性^[7-8],

经过适当掺杂后,可成为良好的半导体和导体应用于透明导电领域,如透明薄膜晶体管、太阳能电池、有机电致发光器件等^[9-10]。本文利用压电光声检测技术,研究了 SrTiO₃ 薄膜热扩散率及光声信号的幅值和相位随入射光调制频率、膜厚的变化规律。

1 原理

采用背光照射,利用相位法测量材料的热扩散率^[9]:当一束频率为 f 的调制光垂直照射到样品表面并被样品表面吸收后,通过无辐射背激发,样品经历一个波动的热传导过程而振动,向周围气体发射声波,当试样为不透明强吸收材料时,检测到的光声信号^[2]为

收稿日期:2012-11-08

基金项目:西北师范大学科技创新工程基金资助项目(NWNU-KJCG-03-21)

作者简介:郭文娟(1984-),女,甘肃天水人,硕士生,主要从事应用光谱技术的研究。通信作者:袁萍,E-mail:yuanyanp@nwnu.edu.cn。

$$P = -\frac{\eta\beta\gamma p_0}{2\sqrt{2}T_0k_s l_g \alpha_g (\beta^2 - \sigma^2)} e^{i(\omega t - \pi/4)} \{ [(g+1)(r+1)e^{\alpha_s l} - (r-1)(g-1)e^{-\alpha_s l}] e^{-\beta l} - 2(r+g) \} / [(g+1)(b+1)e^{\alpha_s l} - (g-1)(b-1)e^{-\alpha_s l}] \quad (1)$$

式中： $b = k_b \sigma_b / (k_s \sigma_s)$ ； $g = k_g \sigma_g / (k_s \sigma_s)$ ； $r = \beta / \sigma_s$ ； p_0 为入射激光功率； η 为无辐射弛豫过程中波长为 λ 的光能转变为热能的效率； σ 为分子吸收横截面； β 为光吸收系数； γ 为泊松比； T_0 为材料的温度变化量； $\alpha_s, \alpha_b, \alpha_g$ 为试样、背衬和气体的热扩散率； l_g 是光声腔中气体的长度， k_s, k_b, k_g 分别是试样、背衬和气体的热导率。

光声信号与入射光之间的相位差为

$$\phi(\omega) = \arctan\{ [(1+bg)\operatorname{ch} x + (b+g)\operatorname{sh} x \cdot \tan x] / [(1+bg)\operatorname{sh} x + (b+g)\operatorname{ch} x] \} - \frac{\pi}{2} \quad (2)$$

式中 $x = \sqrt{\pi f / \alpha_s} d$ ，因为 $k_g \ll k_s$ ，通常 $g \ll 10^{-3}$ ，故总满足 $g \ll b, gb \ll 1$ ，式(2)可写为

$$\phi(f) = -\arctan\left[\frac{\operatorname{ch} x + b \operatorname{sh} x \tan x}{\operatorname{sh} x + b \operatorname{ch} x} \right] - \frac{\pi}{2} \quad (3)$$

对于高导热材料，因为 $b \ll 10^{-2}$ ，样品的特征频率 $f_0 = \alpha_s / d^2$ ，当 $f / f_0 \gg 1$ 时，式(3)可表示为

$$\phi(f) = \sqrt{\pi f / \alpha_s} d - \frac{\pi}{2} \quad (4)$$

式中： α_s 为试样的热扩散率； d 为试样厚度，在 d 改变或斩波器频率变化的情况下得出热扩散率随厚度和频率的关系，这样，在不同频率下可得到材料的光声相位值，用式(4)拟合得到 α_s 。

2 实验及结果

2.1 实验装置与检测系统相位响应的确定

光源为 LSH-X500 型 500W 氙灯，光束经 ND-1 型斩波器调制后照射到光声池内的试样上，经 SR830 型锁相放大器检测，可测得调制频率和与之对应的光声相位值。图 1 为实验系统装置图。

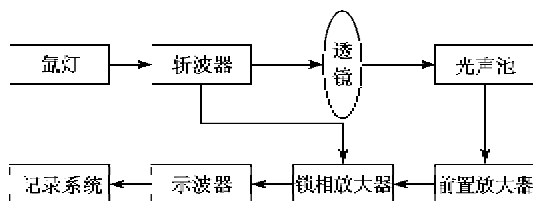


图 1 实验装置图

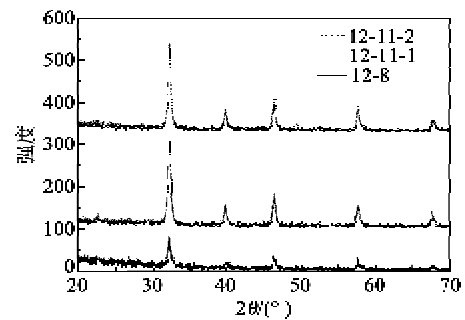
测量的相位值包括试样与检测系统两部分的相

位响应，剔除测量系统相位^[2]后，由式(4)拟合得到 α_s 。实验选取厚度为 2 mm、特征频率 f_0 为 20.5 Hz 的铝片为试样，在频率 $f \geq 2.5 f_0 = 51.25$ Hz 时，试样的相位变化趋于 0，从而测得检测系统的相位。用上述方法测量检测系统相位响应后，测量了铜片的 $\alpha_s = 1.132 \text{ cm}^2/\text{s}$ ，已知铜的 $\alpha_s = k/\rho c = 1.14 \text{ cm}^2/\text{s}$ (理论值^[2])，该数值与实验结果误差为 0.7%，说明由此确定的检测系统的相位响应是合理的。

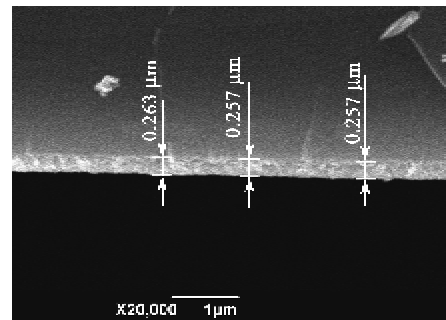
2.2 SrTiO₃ 薄膜热扩散率测量结果与分析

2.2.1 薄膜材料准备及厚度测量

实验样品为 8 块硅衬底 SrTiO₃ 薄膜，图 2(a) 给出了其中 3 块薄膜的 XRD 图；而图 2(b) 是其中 1 块薄膜的 SEM 照片。由图 2(a) 可确定薄膜成分为 SrTiO₃；由图 2(b) 可知，可通过此方法较准确地测量出薄膜的厚度，具体厚度值如表 1 所示。



(a) 编号为 12-8, 12-11-1, 12-1-2 薄膜的 XRD 图



(b) 编号为 12-11-1 薄膜的 SEM 照片

图 2 部分 SrTiO₃ 薄膜 XRD 图和 SEM 照片

表 1 硅衬底 SrTiO₃ 薄膜的厚度

试样编号	12-8	12-9	12-11-1	12-11-3
厚度/ μm	0.227	0.257	0.259	0.278
试样编号	12-11-2	12-21	12-7	12-22
厚度/ μm	0.311	0.334	0.357	0.411

2.2.2 薄膜厚度对热扩散率的影响

图 3 为实验得到的光声信号幅值与相位随薄膜

厚度的变化关系。由图可看出,随着薄膜厚度的增大,光声信号的幅值和相位都逐渐减小。其中,光声信号幅值随膜厚增加趋近于线性减小;相位随膜厚的增加呈非线性变化,一定的薄膜厚度范围内相位改变更明显。

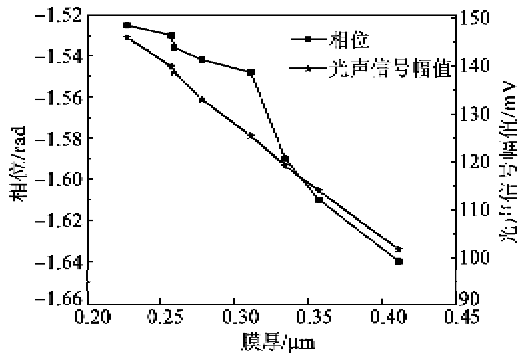


图 3 光声信号幅值与相位随膜厚的变化

图 4 为利用式(4)拟合得到不同厚度薄膜的 α_s 。由图可看出, SrTiO₃ 薄膜的扩散率随薄膜厚度的变化显示出尺寸效应,即随着膜厚的增加先增大后减小,在厚度为 3.34×10^{-5} cm 时达到最大。由于薄膜介质材料的厚度与热传导载流子平均自由程相差较大,厚度逐渐增加,传输的热量增加,热扩散率增大;薄膜厚度增大到一定值后,晶界面积增加,声子散射几率增大^[11],而声子与薄膜晶界、各种缺陷、杂质等引起的散射导致薄膜平均自由程也发生变化,使薄膜呈现出体材料的热特性,从而抑制了热量的输送^[12-13], α_s 降低。另外,由于光声信号的相位检测比幅值检测更灵敏,所以当相位变化较明显时,相应厚度处的 α_s 也变化较灵敏,这和图 3 与图 4 中反映的结果基本一致。

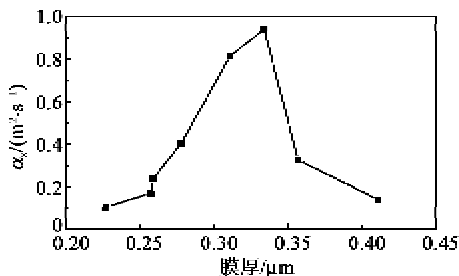


图 4 热扩散率随膜厚的变化

2.2.3 调制频率对热扩散率的影响

对于一个确定厚度的 SrTiO₃ 膜,改变频率测量其光声信号幅值与相位,可得到不同频率下的 α_s ,图 5 为光声信号幅值与相位随频率的变化关系。

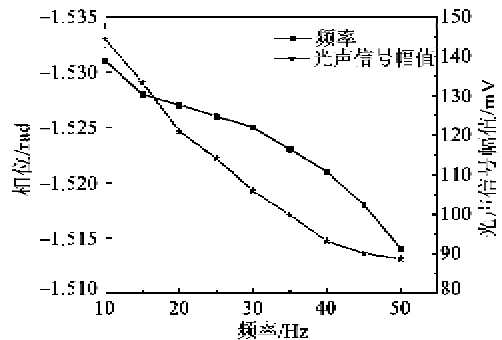


图 5 光声信号幅值与相位随频率的变化

由图 5 可知, SrTiO₃ 薄膜光声信号的幅值和相位都随频率的增大而减小。因光声信号幅值与调制频率成反相关,调制频率发生改变时,由于薄膜受热膨胀产生的热声波不规律,从而有不规律的压力波动^[14],热弹性弯曲的效果在这种情况下较明显,故呈现出图中的非线性关系。

图 6 为 α_s 随频率的变化关系。由图可知,调制频率的变化对薄膜的 α_s 测量结果影响不大。由于同一块薄膜的晶格及电子组成不变,热传导性稳定^[15],且薄膜内部热扩散长度与薄膜厚度相差较大,符合热厚的理论近似,热波波长基本不随频率变化,另外,由于热波衰减很快,调制频率的变化使薄膜吸收光能形成的热能一部分在薄膜内部扩散,一部分传到与它相接触的气体中^[2],因此,薄膜的 α_s 呈微小的非线性扰动。

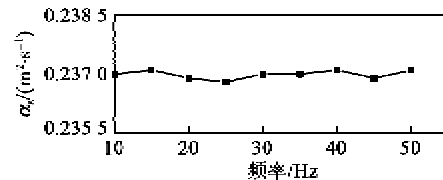


图 6 热扩散率随频率的变化

3 结束语

利用光声技术研究了 8 个不同厚度 SrTiO₃ 薄膜材料的热扩散率,发现随着薄膜厚度的增大,光声信号幅值与相位都逐渐减小,扩散率随薄膜厚度的变化呈现尺寸效应,厚度为 3.34×10^{-5} cm 附近最大;对一定厚度的 SrTiO₃ 薄膜,光声信号幅值与相位随调制频率的增大而减小,但对热扩散率测量值的影响非常小。

参考文献:

[1] 高椿明,张淑仪,陈妍,等.利用光声压电方法研究生物组织的热扩散特性[J].科学通报,2004,49(22):2273-2277.

- GAO Chunming, ZHANG Shuyi, CHEN Yan, et al. Thermal diffusivity of tissue studied by photoacoustic piezoelectric technique[J]. Chinese Science Bulletin, 2004, 49(22): 2273-2277.
- [2] 殷庆瑞,王通,钱梦录. 光声光热技术及其应用[M]. 北京:科学出版社,1991.
- [3] 王培吉,周忠祥,梁伟,等. 利用激光光声技术测量薄膜材料的热扩散率[J]. 激光杂志, 2006, 27(2): 24-25.
WANG Peiji, ZHOU Zhongxiang, LIANG Wei, et al. The measuring thermal diffusivity of film materials by laser photoacoustic backing exciting technique[J]. Laser Journal, 2006, 27(2): 24-25.
- [4] 李丽,刘素芳,江莎,等. AZO 薄膜的光学性质研究[J]. 重庆邮电大学学报:自然科学版, 2009, 21(6): 781-784.
LI Li, LIU Sufang, JIANG Sha, et al. Optical property of Al doped ZnO thin films[J]. Journal of Chongqing University of Posts and Telecommunications; Natural Science Edition, 2009, 21(6): 781-784.
- [5] RAVEENDRANATH K, RAVI J Y, JAYALEKSHMI S, et al. Thermal diffusivity measurement on LiMn_2O_4 and its de-lithiated form ($\lambda\text{-MnO}_2$) using photoacoustic technique[J]. Materials Science and Engineering, 2006, 4(12): 210-215.
- [6] 胡斌,陈达,苏庆德. 压电光声位相对热扩散率的分析研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(9): 1673-1675.
HU Bin, CHEN Da, SU Qingde. Study of thermal diffusivity by piezoelectric photoacoustic phase[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2007, 27(9): 1673-1675.
- [7] CUI Dafu, WANG Huanhua, DAI Shouyu, et al. X-ray photoelectron spectroscopy study of Sb-doped SrTiO_3 transparent conducting thin film [J]. Appl Phys, 2002, 51(1): 191-195.
- [8] YUN Jiangni, ZHANG Zhiyong, YAN Junfeng, et al. Electronic structure and optical properties of La-doped SrTiO_3 and Sr_2TiO_4 by density function theory[J]. Chinese Physics Letter, 2009, 26(1): 264-267.
- [9] 唐平,黄晓霞. 氧化锡薄膜的光学性能及制备技术[J]. 四川兵工学报, 2012(12): 122.
TANG Ping, Huang Xiaoxia. Optical performance and preparative technique for tin oxide thin films[J]. Journal of Sichuan Ordnance, 2012(12): 122.
- [10] FEN P, DAVID O, JOHN C, et al. Thin-film field-effect transistors based on amorphous oxide semiconductors[J]. Nature, 2004, 84(9): 1573-1575.
- [11] 于峰,王培吉,李萍,等. $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 陶瓷材料介电和导热性能的研究[J]. 功能材料, 2009, 12(40): 2014-2017.
YU Feng, WANG Peiji, LI Ping, et al. Dielectric and thermal conduction properties of $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ materials[J]. Journal of Functional Materials, 2009, 12(40): 2014-2017.
- [12] 宋青林,夏善红,陈绍凤,等. 薄膜热导率测量结构的研究[J]. 仪器仪表学报, 2004, 25(4): 228-230.
SONG Qinglin, XIA Shanrong, CHEN Shaofeng, et al. A Structure for measuring thermal conductivity of thin film[J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2004, 25(4): 228-230.
- [13] 邵宝东,孙兆伟,王丽凤. 非平衡分子动力学模拟晶体薄膜热导率[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2007, 39(7): 1028-1035.
SHAO Baodong, SUN Zhaowei, WANG Lifeng. Non-equilibrium molecular dynamics simulation of the thermal conductivity of crystals film[J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2007, 39(7): 1028-1035.
- [14] HAISCH C, NIESSNER R. Light and sound-photoacoustic spectroscopy[J]. Spectroscopy Europe, 2002, 14(5): 10-15.
- [15] BERMAN R. Thermal conduction in solids[M]. Oxford, UK; Clarendon Press, 1976.
Applied. Physics, 1985, 37(4): 191-203.
- [13] 刘鸿举,赵哲英,赵玉珍,等. 铌酸锂压电晶体全部电弹常数的测定[J]. 声学学报, 1980(2): 134-144.
LIU Hongju, ZHAO Zheyang, ZHAO Yuzhen, et al. Lithium niobate piezoelectric all electroelastic constants Determination [J]. Acta Acustica, 1980, (2): 134-144.
- [14] 姚江宏,薛亮平,颜博霞,等. 周期极化掺镁铌酸锂晶体的光学参量振荡[J]. 中国激光, 2011, 34(2): 209-213.
YAO Jianghong, XUE Liangping, YAN Boxia et al. Periodically poled MgO doped lithium niobate crystal optical parametric oscillator[J]. Chinese Journal of Lasers, 2011, 34(2): 209-213.

(上接第 738 页)

- [10] 谭秋林,张文栋,刘俊,等. 基于钽酸锂晶体薄片的红外探测器设计及应用[J]. 纳米技术与精密工程, 2011, 9(1): 73-77.
TAN Qiulin, ZHANGWendong, LIU Jun, et al. Based on lithium tantalate crystal slices infrared detector design and application[J]. Nanotechnology and Precision Engineering, 2011, 9(1): 73-77.
- [11] SMITH R T, WELSH F S. Temperature dependence of the elastic, piezoelectric, and dielectric constants of lithium tantalate and lithium niobate [J]. Applied Physics, 1971, 42(6): 2219-2230.
- [12] WEIS R S, GAYLORD T K. Lithium niobate; summary of physical properties and crystal structure[J].