

# Sistem za lasersko risanje na visokotemperaturne supraprevodne $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ filme

M. Zavrtanik, J. Demšar, D. Mihailovič  
Institut Jožef Stefan

Jamova 93, 1001 Ljubljana, Slovenija  
marko.zavrtanik@ijs.si

A. Stanovnik  
Fakulteta za elektrotehniko  
Univerza v Ljubljani

Tržaska 25, 1001 Ljubljana, Slovenija  
ales.stanovnik@fri.uni-lj.si

## Povzetek

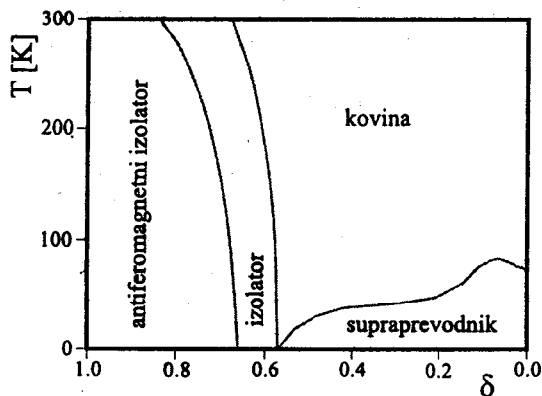
V delu predstavljamo konstrukcijo in preizkus sistema za lasersko risanje na visokotemperaturne supraprevodne  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  filme, pri katerem z lokalnim segrevanjem vzorca v kontrolirani atmosferi pod vplivom močno zbranega laserskega žarka dosežemo prehod med supraprevodno  $YBa_2Cu_3O_7$  in izolatorsko  $YBa_2Cu_3O_6$  fazo in obratno. Sistem, ki omogoča risanje  $1.8 \mu\text{m}$  širokih črt z mikronsko ponovljivostjo, je uporaben za izdelavo različnih elektronskih struktur kot so mikrovalovna in detektorska vezja, pri čemer v postopku izdelave ne pride do poslabšanja lastnosti supraprevodnika. Postopek laserskega risanja je reverzibilen, kar je bilo pokazano z Ramansko spektroskopijo.

## 1 Uvod

Odkritju visokotemperaturne supraprevodnosti v letu 1986 [1] je sledil skokovit razvoj materialov, ki je povzročil odkritje cele družine visokotemperaturnih supraprevodnikov, med katerimi  $HgBaCaCuO$  pod določenimi pogoji preide v supraprevodno stanje že pri 164 K. Nadvse presenetljive lastnosti novoodkritih snovi so vzpodbudile široko zanimanje strokovne javnosti, svoj prostor pa so našle tudi na področju aplikacij. Tako lahko dandanes poleg tokovnih vodnikov zasledimo tudi uporabo visokotemperaturnih supraprevodnikov na področju magnetometrije, elektronike ter mikrovalovne in radiofrekvenčne tehnike. Slednjim trem kategorijam je skupna uporaba filmov, ki so neka st sto nanometrov debele epitaksialne plasti supraprevodnika nanešene na monokristalni substrat. Pred končno uporabo na enem od zgoraj naštetih področij pa je potrebno film oblikovati v primerno strukturo. Tukaj se raziskovalci naslanjajo na dolgoletne izkušnje s področja obdelave polprevodnikov. Zato se večinoma uporabljajo fotolitografski postopki, ki pa so modificirani za uporabo z visokotemperaturnimi supraprevodnimi oksidi. Le tem se namreč lastnosti ob prisotnosti vode močno spremenijo, zato

so bili potrebni resnejši posegi v samo kemijo postopkov. Kljub intenzivnim naporom na tem področju pa vpliv fotolitografije na lastnosti supraprevodnikov še vedno ni popolnoma izključen. Poleg tega je sam postopek tudi relativno zapleten in drag. Mi smo se tovrstnim komplikacijam izognili z uporabo laserskega risanja, ki se je izkazalo kot hiter, učinkovit in poceni postopek, istočasno pa omogoča enostavno korekcijo napak.

Postopek laserskega risanja temelji na dejstvu, da se fizikalne lastnosti  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  močno spreminjajo s koncentracijo kisika v snovi, ki jo lahko reverzibilno spreminjamo od  $O_6$  do  $O_7$ . Tako je  $YBa_2Cu_3O_6$  antiferomagnetni izolator. Z večanjem koncentracije kisika postane snov pri  $O_{6.3}$  izolator, nad  $O_{6.4}$  pa preide v kovinsko fazo, ki je pri dovolj nizki temperaturi supraprevodna. Te svojevrstne la-



Slika 1: Poenostavljeni fazni diagram za  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , ki prikazuje odvisnost lastnosti snovi od koncentracije kisika.

stnosti omenjene snovi so bile odkrite v poznih osemdesetih letih, kmalu pa je sledilo tudi spoznanje, da se lahko koncentracija kisika relativno enostavno spreminja. Če namreč snov izpostavimo povišani temperaturi ( $\sim 500^\circ\text{C}$ ), se sproži difuzija kisika v oziroma iz vzorca, odvisno pač v kakšni atmosferi pride do segrevanja. Tako je za segrevanje v inertni atmosferi značilno uhajanje kisika iz vzorca in s tem pomik od

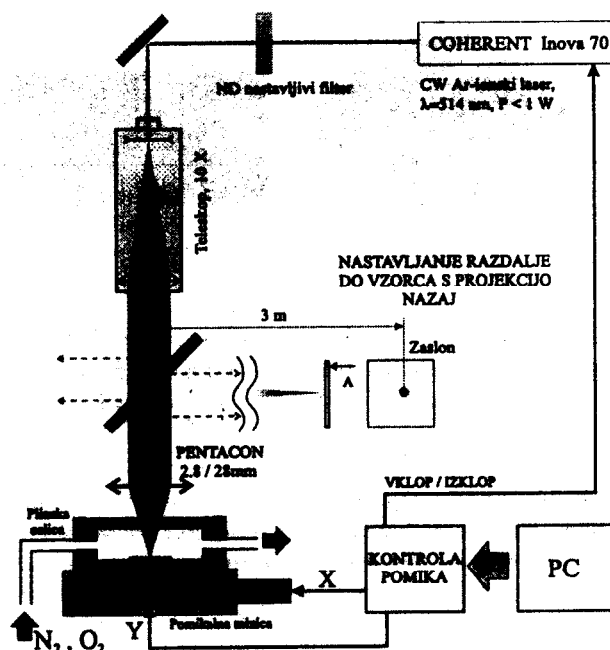
$O_7$  proti  $O_6$ . V primeru segrevanja v kisikovi atmosferi pa smo lahko pričali obratnemu pojavu. Pri laserskem risanju difundirajo kisika sprožimo lokalno in tako, da segrejemo le del filma. Za tovrstno opravilo je najprimernejša laserska svetloba, saj jo lahko relativno enostavno zberemo v drobno piko. Če tako piko premikamo po vzorcu lahko v film vtisnemo praktično poljubno supraprevodno ali izolatorsko geometrično strukturo. Prve meritve kritičnih temperatur in tokovnih gostot, v strukturah izdelanih po tej metodi, zasledimo v zgodnjih devetdesetih letih [2][3], vendar pa so se avtorji v glavnem omejevali na dokazovanje uporabnosti metode. Precejšnja tehnična kompliciranost in cena aparature pa sta verjetno razloga, da v svetu obstaja zgolj peščica naprav za lasersko risanje na visokotemperaturne supraprevodne filme [4][5].

## 2 Sistem za lasersko risanje

Slika 2 shematsko prikazuje sistem za lasersko risanje, kot smo ga skonstruirali na Institutu Jožef Stefan. Za lokalno segrevanje filma smo uporabili Arionski kontinuirani laser (Coherent Inova 70) z valovno dolžino  $\lambda=514$  nm. Razpoložljiva moč laserske svetlobe ( $P_{max}=1$  W) je precej presegala naše potrebe, zato smo žarek najprej ublažili z uporabo nastavljivih ND filtrov. Sledila je širitev žarka iz 1.5 mm na izstopu iz laserja na 15 mm na izstopu iz teleskopa. Ta korak narekuje preprosta relacija optike Gaussovega snopa, ki pravi, da je pri zbiranju svetlobnega snopa z objektivom, polmer žarka v gorišču  $w_0$  sorazmeren s produktom valovne dolžine  $\lambda$  in goriščne razdalje  $f$  ter obratno sorazmeren z radijem žarka  $w$  na vstopu v objektiv ( $w_0 = \lambda f / (\pi w)$ ). Tehnične možnosti nam v večini primerov preprečujejo izbiranje valovne dolžine svetlobe, ostala dva parametra pa lahko nastavljamo, seveda v okviru, ki ga določajo lastnosti ostalih sestavnih delov naprave. Tako je na primer širina vstopnega žarka omejena z velikostjo leč v objektivu, goriščna razdalja le tega pa z velikostjo plinske celice, ki ločuje vzorec od optičnega sistema in služi za vzpostavljanje kisikove oziroma inertne atmosfere. V našem primeru smo navedenim pogojem zadostili z uporabo objektiva Pentacon 2.8/28mm.

Zbiranje laserskega žarka smo nadzorovali s takoi-menovano projekcijo nazaj. V ta namen smo žarek na izstopu iz teleskopa naredili rahlo divergenten, tako da se je gorišče razširjenega snopa nahajalo 3 m pred vstopom v teleskop. Pod teleskop smo nato namestili optično steklo, ki je služilo za projekcijo od vzorca odbite svetlobe na 3 m oddaljen zaslon, kjer smo lahko opazovali sliko svetlobne točke na vzorcu. Le ta je bila, zaradi precejšnje povečave mnogo večja od originala, zato je omogočala izjemno natančno nastavljanje vzorca v gorišče.

Za premikanje svetlobne pike po vzorcu oziroma



Slika 2: Shematski prikaz sistema za lasersko risanje na visokotemperaturne supraprevodne filme.

premikanje vzorca samega je skrbela pomikalna mizica, sestavljena iz dveh linearnih translatorjev. Vsak translator je poganjal enosmerni motor, za nadzor nad pomikom pa je skrbel optični kotni enkoder z ločljivostjo  $0.6 \mu\text{m}$ . Največja dosegljiva hitrost takšnega sklopa je  $500 \mu\text{m/s}$ , hod pa  $50$  mm. Translatorje smo v mizico sestavili na ortogonalen način, tako da smo s samostojno kontrolo obeh motorjev dosegli prosto premikanje v ravnini pravokotni na smer laserskega žarka. Premikanje je preko kontrolnega vezja upravljal osebni računalnik, ki je s pomočjo elektronske zaslone istočasno skrbel tudi za vklop oziroma izklop laserskega snopa. Celoten sistem za lasersko risanje, vključno z izvorom laserske svetlobe, smo namestili na mizo za miritev mehanskih vibracij in tako izločili vpliv vibracij okolice na sam postopek laserskega risanja.

## 3 Učinek laserskega risanja

Osnovna parametra postopka za lasersko risanje sta moč laserske svetlobe ter hitrost potovanja pike prek vzorca. Nastavljanje le teh je v veliki meri empirični postopek, čemur botruje dejstvo, da je izjemno težko računsko oceniti temperaturo, ki se bo vzpostavila v majhnem vzorcu, po obsevanju z močnim pomičnim svetlobnim snopom. Po drugi strani pa so tudi difuzijske konstante za prehod kisika v oziroma iz vzorca nenatančno določene. K sreči je bil ta postopek zamuden zgolj v fazi zagona naprave, kasneje

pa se je zreduciral na risanje nekaj testnih struktur na rob vsakega vzorca. Ugotovili smo namreč, da lahko uhajanje kisika iz  $YBa_2Cu_3O_7$  filmov dosežemo s hitrostjo pomikanja  $50 \mu\text{m/s}$  in gostoto svetlobnega toka med  $5.5$  in  $8.5 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$ , odvisno pač od kvalitete in debeline filma ter fizikalnih lastnosti substrata. Večini filmov pa je skupno, da postane z manjšanjem svetlobnega toka pod  $5.5 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$  učinek laserskega risanja nezadosten, pri gostotah nad  $8.5 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$  pa pride do trajnih poškodb snovi. Podobne gostote svetlobnega toka smo uporabljali tudi pri laserskem risanju v kisikovi atmosferi, kjer z difuzijo kisika v snov dosegamo prehod iz  $YBa_2Cu_3O_6$  v  $YBa_2Cu_3O_7$ . Potrebno pa je bilo znižati hitrost premikanja vzorca na  $5 \mu\text{m/s}$ , saj je difuzija kisika v snov počasnejša kot v obratnem primeru.

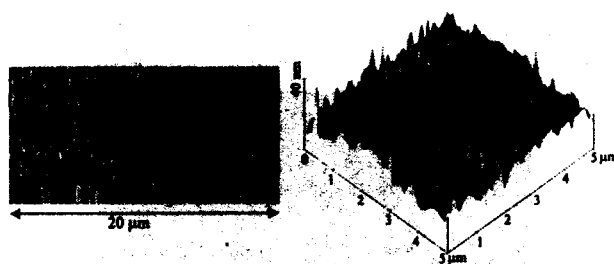
Slika 3 prikazuje fotografijo supraprevodnega mostička. Prikazani mostiček smo izdelali tako, da smo ga od preostanka filma ločili z izolatorsko  $YBa_2Cu_3O_6$  črto, izdelano z laserskim risanjem v dušikovi atmosferi, pri čemer smo za osnovo uporabili  $200 \text{ nm}$  debel  $YBa_2Cu_3O_7$  film na  $NdGaO_3$  substratu. Tako izdelano strukturo lahko po uporabi



Slika 3: Fotografija mostične strukture izdelane z metodo laserskega risanja pri optimalnih pogojih.

izbrišemo in to z laserskim risanjem ali pa enostavnim segrevanjem celotnega vzorca v kisikovi atmosferi. Iz slike 3 lahko tudi razberemo, da smo z natančno nastavitvijo gorišča dosegli računsko predvideno natančnost optičnega sistema, saj znaša širina izolatorske črte približno  $1.8 \mu\text{m}$ . Te črte so svetlejšje od preostalega filma, kar je značilno za izolatorsko  $YBa_2Cu_3O_6$  fazo. Kljub temu, da so izolatorske črte optično dobro opazne, pa pri preiskavi vzorca z mikroskopijo na osnovi atomske sile v površini vzorca ne zaznamo nikakršnih sprememb. Pri laserskem risanju v optimalnih pogojih torej ne pride do morfoloških sprememb v supraprevodniku, pač pa samo do spremembe koncentracije kisika in z njo lastnosti snovi. Površina se okvari šele, ko uporabimo prevelike gostote svetlobnega toka. Slika 4 prikazuje grobost  $YBa_2Cu_3O_7$  filma, na katerega smo črto narisali z  $10 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$ , kar že presega prag reverzibilne spremembe.

Za natančnejšo določitev koncentracije kisika v  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  filmih pred in po laserskem risanju v

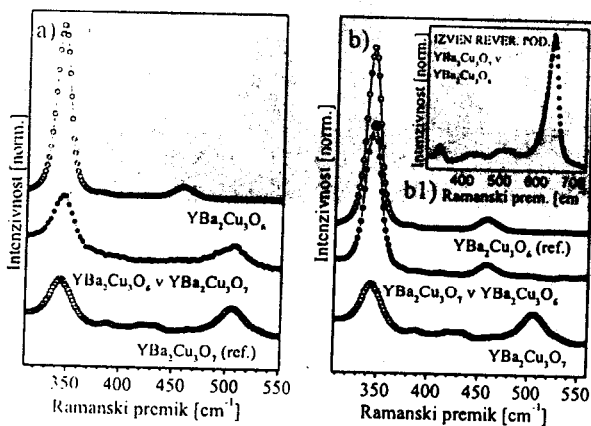


Slika 4: Meritev grobosti površine  $YBa_2Cu_3O_7$  filma po laserskem risanju z preveliko gostoto svetlobnega toka ( $\sim 10 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$ ).

kisikovi oziroma dušični atmosferi smo uporabili Ramansko spektroskopijo. Le ta temelji na meritvi spektra neelastično sipane vidne svetlobe na ekscitacijah v snovi, pri čemer je razlika med energijo vpadne in neelastično sipane svetlobe ravno enaka energiji fonona, ki je pri sipanju posredoval. Fononski spekter  $YBa_2Cu_3O_7$  je zaradi velikega števila atomov v osnovni celici zelo bogat, z našega stališča pa je najbolj zanimiv Ramanski vrh s  $505 \text{ cm}^{-1}$ . Ta odraža nihanje kisikovih atomov, ki se nahajajo v ravnini ob barijevem ionu, energija pripadajočega fonona pa je močno odvisna od koncentracije kisika in se spreminja med  $505 \text{ cm}^{-1}$  pri  $YBa_2Cu_3O_7$  in  $460 \text{ cm}^{-1}$  pri  $YBa_2Cu_3O_6$  [6]. Meritev Ramanskega spektra je torej metoda, s katero lahko ocenimo vsebnost kisika v  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .

Rezultate meritev najdemo na sliki 5. Abscise obeh grafov podajajo Ramanski premik v inverznih centimetrih, medtem ko je na ordinatah nanešena intenzivnost neelastično sipane svetlobe. Posamezne krivulje so zaradi boljše preglednosti razmaknjene. Na vsaki najdemo dva Ramanska vrhova. Prvi, ki se nahaja pri  $340 \text{ cm}^{-1}$ , je značilen za nihanje kisikovih atomov v  $CuO_2$  ravninah. Le te so od  $CuO$  verig relativno dobro ločene, zato koncentracija kisika ne vpliva bistveno na energijo tega nihajnega načina, saj se z naraščajočo vsebnostjo kisika v snovi spreminja zgolj njegova intenzivnost. Drugi nihajni način, ki se spreminja med  $460$  in  $505 \text{ cm}^{-1}$ , pa podaja koncentracijo kisika.

Zgornja krivulja slike 5a kaže Ramanski spekter neporisanega dela osnovnega  $YBa_2Cu_3O_6$  filma. Kot vidimo se za nas zanimiv nihajni način nahaja na  $460 \text{ cm}^{-1}$ , kar je značilno za  $YBa_2Cu_3O_6$  vzorce. Srednja krivulja podaja Ramanski spekter ( $500 \times 500$ )  $\mu\text{m}^2$  velikega kvadrata, ki smo ga v osnovni  $YBa_2Cu_3O_6$  vzorec vrisali z laserskim risanjem v kisikovi atmosferi. Drugi vrh v spektru se je pomaknil na  $505 \text{ cm}^{-1}$ . Z laserskim risanjem smo torej uspeli  $YBa_2Cu_3O_6$  film spremeniti v  $YBa_2Cu_3O_7$ . Da je temu tako, nam potrdi tudi primerjava z Ramanskim spektrom referenčnega vzorca, ki ga najdemo na spodnji krivulji.



Slika 5: Ramanska spektroskopija  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  filmov obdelanih z metodo laserskega risanja: a) prehod iz  $YBa_2Cu_3O_6$  v  $YBa_2Cu_3O_7$  pri obdelavi v kisikovi atmosferi, b) prehod iz  $YBa_2Cu_3O_7$  v  $YBa_2Cu_3O_6$  pri obdelavi v dušikovi atmosferi, b1) učinek delnega topljenja pri obdelavi s preveliko gostoto svetlobnega toka.

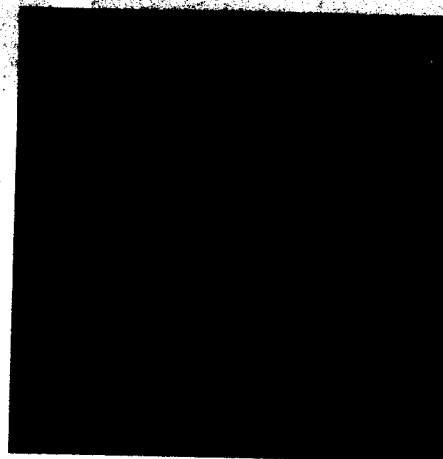
Slika 5 b) podaja rezultate meritev Ramanskih spektrov pri obratnem postopku. Spodnja krivulja kaže spekter neobdelanega dela osnovnega  $YBa_2Cu_3O_7$  vzorca. Kot bi pričakovali, se drugi vrh nahaja na  $505\text{ cm}^{-1}$ . Na srednji krivulji pa vidimo, da se, po obdelavi z laserskim snopom v dušikovi atmosferi, nihajni način premakne na  $460\text{ cm}^{-1}$ . Primerjava z zgornjo krivuljo, ki pripada referenčnemu  $YBa_2Cu_3O_6$  vzorcu, pove, da smo dosegli prehod iz  $YBa_2Cu_3O_7$  v  $YBa_2Cu_3O_6$ .

Na sliki 5 b1) najdemo še Ramanski spekter, ki smo ga posneli na enakem kvadratu kot v ostalih primerih. Ie da smo pri laserskem risanju uporabili preveliko gostoto svetlobnega toka. S hitrostjo  $50\text{ }\mu\text{m/s}$  in gostoto  $10\text{ mW}/\mu\text{m}^2$  smo sprožili delno topljenje  $YBa_2Cu_3O_7$  vzorca, pri čemer pride do kristalizacije v  $CuO_2$  in  $BaCuO_2$ . Prav slednjemu pripada močan Ramanski vrh na  $640\text{ cm}^{-1}$ .

#### 4 Sklep

Na podlagi meritev grobosti površine z mikroskopijo na atomsko silo ter meritev Ramanskih spektrov na strukturah izdelanih z laserskim risanjem lahko zatrdimo, da pri postopku laserskega risanja, z natančno nastavitvijo pomikalne hitrosti in gostote svetlobnega toka, dosežemo zgolj spremembo lastnosti visokotemperaturnega supraprevodnika  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  in pri tem v snov ne vnašamo drugih sprememb. Postopek, ki temelji na spremembi koncentracije kisika, je zato reverzibilen. Metoda se je v rutinski uporabi izkazala kot izjemno hitra, prilagodljiva in nenazadnje racionalna, saj omogoča večkratno uporabo supraprevodnih filmov. Na Is-

titutu Jožef Stefan jo uporabljamo za izdelavo mostičnih struktur, bolometrov ter fotodetektorjev. V



Slika 6: Fotografija tesnih supraprevodnih koplanarnih linij izdelanih z laserskim risanjem.

sodelovanju z *National Institute for Standards and Technology (NIST)*, ZDA pa izdelujemo tudi mikrovalovne koplanarne linije. Slika 6 prikazuje fotografijo ( $15 \times 15$ )  $\text{mm}^2$  velike testne strukture, ki naj bi pokazale uporabnost opisane metode na področju visokotemperaturnih supraprevodnih mikrovalovnih vezij.

#### Literatura

- [1] J.G. Bednorz, K. A. Müller, *Possible High  $T_c$  superconductivity in the Ba-La-Cu-O System*, Z. Phys. B - Condensed Matter 64 (1986) 189-193.
- [2] R. C. Dye, R. E. Muenchausen, N. S. Nogar, a. Mukherjea, S. R. J. Brueck, *Laser writing of Superconducting patterns on YBCO films*, Appl. Phys. Lett., 57, (10), 1990, 1149-1151.
- [3] Y. Q. Shen, T. Freltoft, P. Vase, *Laser Writing and Rewriting on YBCO Films*, Appl. Phys. Lett., 59, (11), 1991, 1365-1367.
- [4] R. Sobolewski, W. Xiong, W. Kula, W. M. Maung, D. P. Butler, *Monolithic Y-Ba-Cu-O Structures Fabricated Using the Laser Writing Patterning Technique*, Suoercond. Sci. Technol., 7, 1994, 300-303.
- [5] J. Eisenmenger, C. Brand, P. Leiderer, *Microbridge on YBCO Thin Film Patterned by Reversible Laser Annealing*, Physica C, 262, 1996, 168-172.
- [6] M. Hangyo, S. N. Kashima, K. Mizoguchi, A. Fujii, A. Mizoguchi, *Effect of Oxygen Content on Phonon Raman Spectra of YBCO*, Solid State Comm., vol. 65, No. 8, 1988, 835-839.