# HØJ-TEMPERATUR SUPERLEDENDE TYNDFILM.

*Torsten Freltoft, NKT*

*De første praktiske anvendelser af keramiske superledere bliver uden tvivl baseret på tyndfilmskomponenter. I Danmark fremstilles nu krystallinske tyndfilm, hvor den elektriske strømtæthed kan være op til $10^7$ A/cm$^2$ svarende til de bedste resultater i verden.*

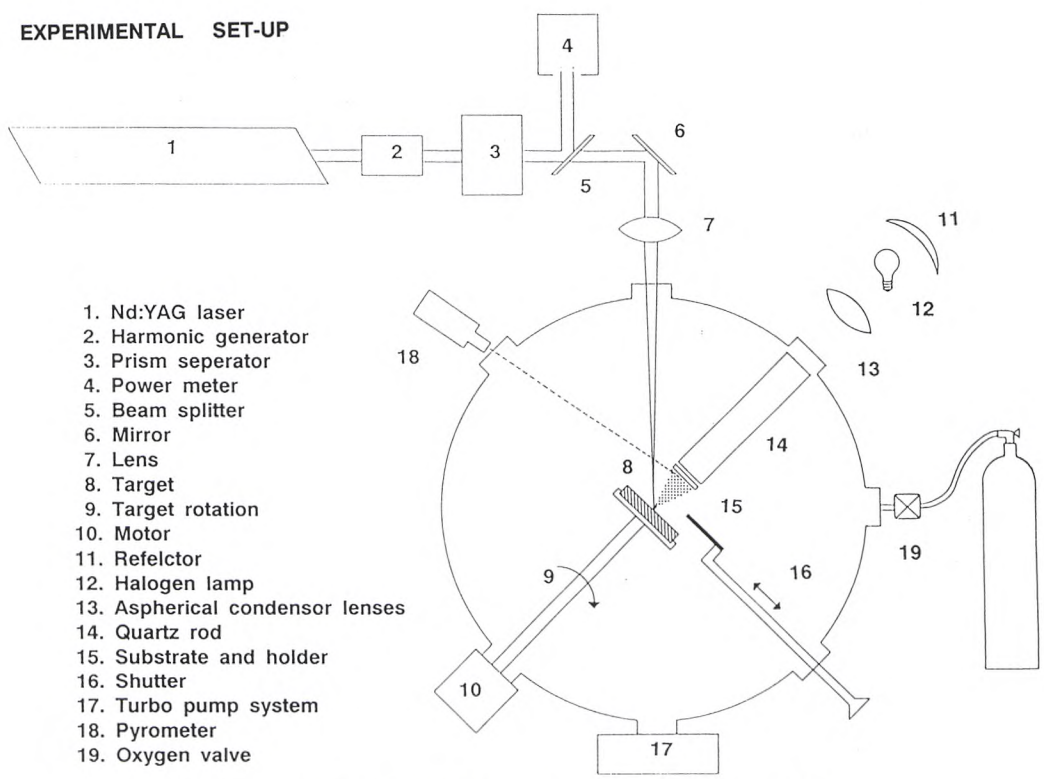
Et af hovedresultaterne fra det igangværende rammeprogram for høj-temperatur superlederforskning i Danmark er fremstillingen af høj-kvalitets $YBa_2Cu_3O_7$ tyndfilm. Filmene fremstilles i NKT's koncernudviklingscenter og kan danne basis for en tidlig teknologisk udnyttelse af de nye materialer som beskrevet i Jørn Bindslev Hansens artikel her i bladet.

Den teknik, der anvendes til fremstilling af de superledende tyndfilm, kaldes laserforstøvning (engelsk: Laser ablation). Da det er en ny deponeringsteknik med anvendelsesmuligheder i mange andre sammenhænge end for superledere, vil jeg benytte lejligheden til at beskrive teknikken. Metoden går i sin enkelthed ud på at lade strålen fra en ultrahøjeffekt laser ramme et materiale (target), således at atomer på materialets overflade løsrives. Overfor target anbringes et substrat, hvorpå de løsrevne atomer opfanges, og der dannes en tynd film af det pågældende materiale. En principskitse er vist på figur 1. Figur 5 i slutningen af artiklen viser et farvefotografi taget under deponeringen, hvor de løsrevne eksiterede atomer ses som et lysende plasma. Processen foregår i vakuum eller ved lavt tryk af en passende gasart, således at de løsrevne atomer ikke bremses eller forurenes på vejen mellem target og substrat.

Metoden har den fordel fremfor traditionelle tyndfilmsteknikker såsom sputtering og fordampning, at den umiddelbart er støkiometrisk, det vil sige den reproducerer targets sammensætning på substratet. Dette er en stor fordel eksempelvis ved fremstilling af tyndfilm i høj-$T_c$ materialer, der indeholder op til seks forskellige grundstoffer. En anden fordel er muligheden for at have en passende baggrundsgas til stede under deponeringen ved tryk helt op til 10 mbar. Dette kan udnyttes til stabilisering af en mulig "flygtig" bestanddel af filmen, for eksempel iltindholdet i de keramiske superledere.

**Laserforstøvningsfaciliteten hos NKT.**

Deponeringsanlægget som vist på figur 1 er opbygget med en kortpulset Nd-YAG laser, hvis grundbølgelængde på 1064 nm deles med tre til 355 nm (frekvensen tre-dobles)




**Figur 1.** Principskitse af laserforstøvningssystemet hos NKT.

ved hjælp af ulineære optiske krystaller. Ved 355 nm kan der opnås laserpulser med en pulsenergi på cirka 60 mJ og en pulslængde på cirka 5 ns. Bølgelængder i det ultraviolette område er mere egnede end grundbølgelængden (infrarød). Dette skyldes den højere fotonenergi, hvorved man opnår en mere effektiv ionisering af de løsrevne atomer, samtidig med at absorptionen af UV-stråling i target foregår i et tyndere lag, hvorved termiske effekter reduceres. Ved fokusering af laserstrålen til 4 $mm^2$, som er den normalt anvendte pletstørrelse, fås således en spidseffekttæthed på 300 $MW/cm^2$. Vakuum kammeret er designet til et basis vakuum bedre end $10^{-6}$ mbar og er udstyret med regulerbar ventil til automatisk kontrol af oxygentrykket. Endvidere er der udviklet et system til opvarmning af substratet til max. 950 °C. Princippet er her, at en halogenlampe placeret *udenfor* kammeret, hvor den kan køles effektivt, fokuseres umiddelbart på enden af en kvartsstav (bølgeleder), der leder lyset hen på substratholderen (se figur 1). Temperaturen måles med et termoelement anbragt i substratholderen og kontrolleres via et servokredsløb. For at opnå en homogen deponering på hele substratoverfladen scannes laser strålen på target over et område svarende til substratets areal. Dette sker ved at vippe indkoplingsspejlet (6), der styres automatisk med to motoriserede mikrometerskruer.

De bedste $YBa_2Cu_3O_7$ tyndfilm fås ved deponering i cirka 1 mbar ren ilt, ved substrattemperaturen 750 °C og med en spidseffekttæthed omkring 300 $MW/cm^2$ i laserpletten. Efter deponeringen øges ilttrykket til 1 atm, og filmen afkøles langsomt (-10 °C pr. min).

## Karakterisering af de superledende tyndfilm.

Tyndfilmene er karakteriseret på en lang række områder, herunder elektrisk (kritisk temperatur, kritisk strøm, mikrobølge overflademodstand[1]), magnetisk (AC susceptibilitet), strukturelt (Røntgen textur analyse[2]), kemisk, morfologisk (scanning elektron mikroskopi) m.m. Det vil føre for vidt her at beskrive alle de foretagne målinger, så her nævnes kun de vigtigste resultater. I figur 2 vises modstanden og den kritiske strøm (standard 4-punkt måling) som funktion af temperaturen for en 10 µm bred, 0.2 µm tyk og 1000 µm lang stribe af $YBa_2Cu_3O_7$ deponeret på et $LaAlO_3$ substrat. Som det ses, er den kritiske temperatur $T_c$ = 90 Kelvin, og ved 77 Kelvin er den kritiske strøm 160 mA svarende til en kritisk strømtæthed $j_c \approx 8 \cdot 10^6$ $A/cm^2$ for denne film. Tilsvarende strømtætheder er bestemt ved måling af AC susceptibilitet i stærke elektromagnetiske felter.

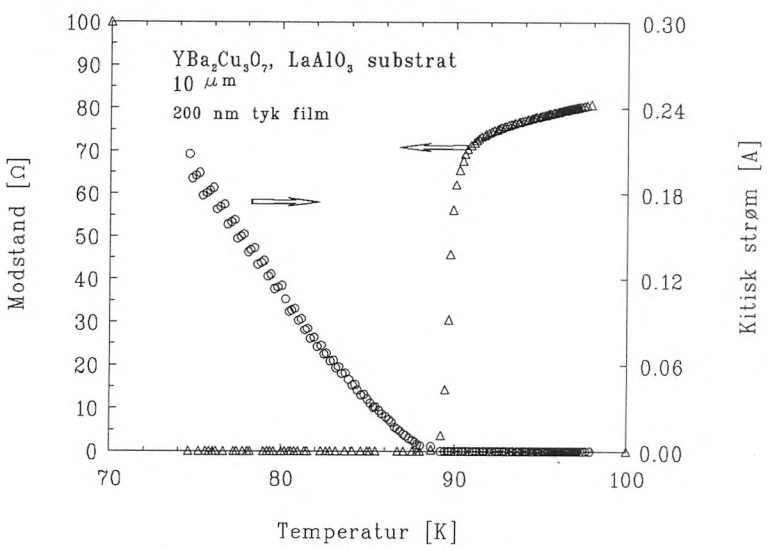
En anden væsentlig karakterisering er foretaget af Rasmus Kromann, Fysikafdelingen RISØ, der har bestemt texturen i de superledende film, det vil sige fordelingen af krystalorienteringer. For film med høje kritiske strømtætheder findes, at strukturen er fuldstændig i overensstemmelse med det underliggende substrat. Det betyder, at kun én krystalorientering (og den spejlede) er til stede i filmen.

## Mønstertegning.

Det er af stor vigtighed at kunne "formgive" sine tyndfilm, det vil sige fjerne dele af filmen, så det tilbageblevne materiale danner et eller andet mønster afhængigt af anvendelsen. Det er i reglen nødvendigt, at mønsteret dannes med en opløsning på omkring 10 µm, hvilket ikke er helt trivielt. Fra halvleder-teknologien kendes metoder, der især er baseret på litografiske processer. De første forsøg med formgivning af $YBa_2Cu_3O_7$ på MgO substrater blev udført med en traditionel fotoresist-baseret litografisk proces på Fysisk Laboratorium I, DTH, hvor fosforsyre blev anvendt som ætsemiddel.

Forsøgene har givet gode resultater, men metoden er lidt tung, og filmen udsættes nødvendigvis for en del kemisk påvirkning fra fotoresist, ætsevæske og opløsningsmidler.

Alternative litografiske metoder er derfor under udvikling. Det drejer sig hovedsageligt om to processer. Den



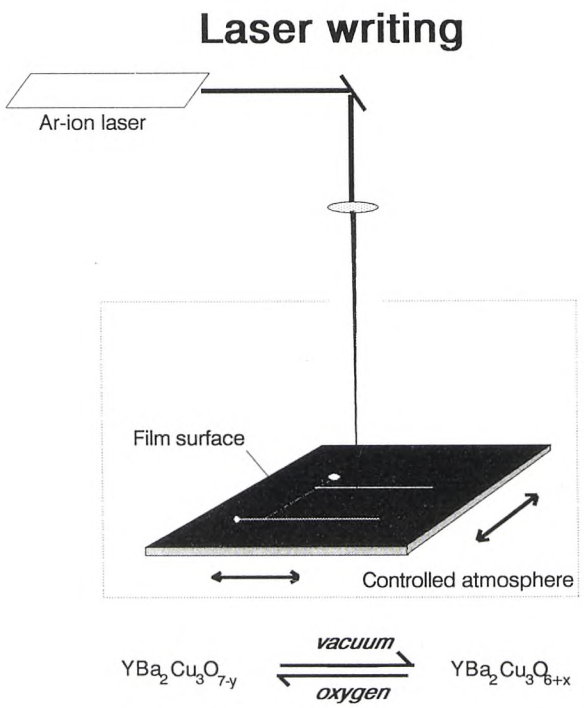

**Figur 2.** Måling af den elektriske modstand (trekanter) og den kritiske strøm (cirkler) som funktion af temperaturen for en 10 µm bred, 0.2 µm tyk og 1000 µm lang tyndfilmsstribe af $YBa_2Cu_3O_7$ på enkeltkrystallinsk $LaAlO_3$ substrat. Den kritiske strømtæthed ved T=77 K er cirka $8 \cdot 10^6$ $A/cm^2$ for denne film.

[1] Overflademodstand ved 35 GHz er målt af Claus Schelde Jacobsen, Fysisk Laboratorium III, DTH.

[2] Røntgen textur analyser er foretaget af Rasmus Kromann, Fysikafdelingen, RISØ.

ene kaldes *laserforstøvningslitografi*, og den udnytter de samme høj-effekt laserpulser, som blev anvendt ved deponering af filmen. Men ved mønstertegningen rettes laserstrålen mod den færdige film anbragt bag en metalmaske, som dækker over de områder, der ikke ønskes fjernet. Ved denne metode begrænses den litografiske opløsning foreløbigt af metalmasken; denne et for øjeblikket cirka 10 µm. Ved overgang til siliciummasker forventes opløsningen at kunne forbedres til 2-3 µm, hvor den begrænses af kantdiffraktion.

Den anden alternative litografiske proces kaldes *laserteg-ning*, og den udnytter de keramiske superlederes kritiske afhængighed af iltindholdet. For $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ gælder, at iltindholdet kan ændres kontinuert fra $x \approx 0$ til $x \approx 1$. For små x værdier haves den kendte superledende fase med $T_c \approx 92$ K. Ved iltindhold lavere en $O_{6.5}$ ($x > 0.5$) mister materialet sine superledende egenskaber og bliver en antiferromagnetisk isolator.



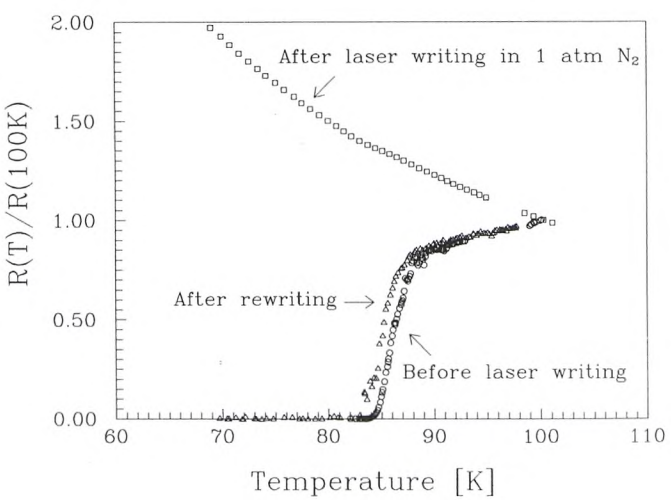

**Figur 3.** Principskitse for lasertegningsprocessen. En laserstråle fokuseres på overfladen af en superledende tyndfilm. Laserstrålen forårsager en lokal opvarmning af filmen, hvorved ilt diffunderer enten ud af eller ind i filmen afhænging af den tilstedeværende atmosfære.

Ved at anbringe en superledende film ($YBa_2Cu_3O_7$) i en ædelgas og fokusere en CW-laser (Continous Wave) på overfladen af filmen, kan filmen i det eksponerede område opvarmes lokalt, så ilten diffunderer ud. Herved efterlades et område, der har et iltindhold lavere end $O_{6.5}$ og derved *ikke* er superledende. Ved at bevæge laserstrålen hen over filmen "tegnes" således et mønster, der tilsyneladende har halvledende egenskaber (stigende elektrisk modstand med faldende temperatur). En principskitse er vist i figur 3, mens figur 6 i slutningen af artiklen viser et fotografi af cellen, hvori processen foregår. Processen har den umiddelbare fordel, at filmoverfladen forbliver intakt, og skarpe ætsekanter undgås. Endvidere er processen reversibel, hvilket vil sige at et ikke-superledende område igen kan gøres superledende ved at gentage processen, men nu med filmen anbragt i en ren ilt atmosfære. På figur 4 er vist den elektriske modstand som funktion af temperaturen for en 50 µm bred stribe før lasertegning, efter tegning i ren kvælstof samt efter "reparation" ved tegning i ren ilt.

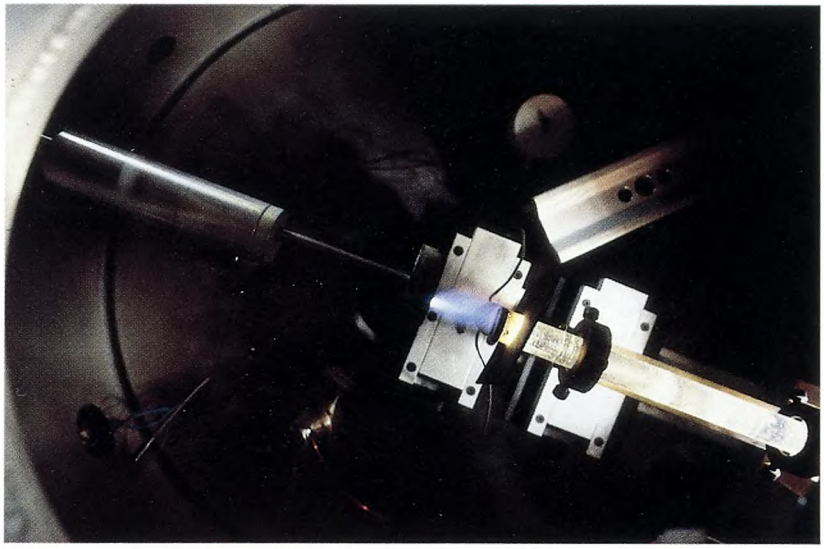
Metoden forventes også at kunne udnyttes til fremstilling af Josephson mikrobroer til brug i for eksempel SQUIDs. Her kræves to såkaldte "svage led", der tænkes frembragt ved først at afbryde forbindelsen i en superledende ring ved lasertegning i kvælstof, hvorefter afbrydelserne *delvist* repareres ved tegning i ilt. NKT arbejder for øjeblikket på at demonstrere anvendeligheden af denne idé.

**Planer for fremtiden.**

For at kunne danne mønstre med endnu bedre opløsning, end hvad der er muligt ved brug af lasere eller fotolitografi, opbygges netop her i efteråret en facilitet til elektronstråle litografi på NKT. Med denne facilitet forventes det at kunne danne mønstre med en opløsning, der er omkring ti gange bedre end for de lysbaserede processer. Den forbedrede opløsning skal bl.a. bruges til at danne indsnævringer i en superledende bane, der er så små som muligt. Herved håber vi på, kontrollerbart at kunne fremstille grundlaget for Josephson mikrobroer i form af svage led i de nye materialer.

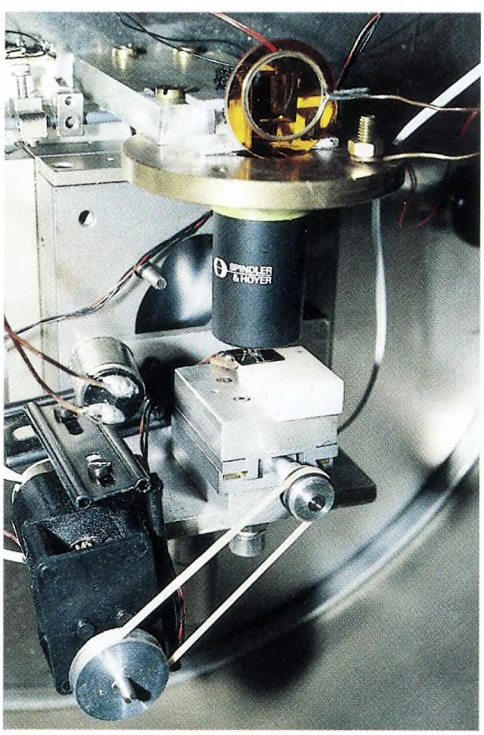



**Figur 4.** Den elektriske modstand som funktion af temperaturen for en 50 µm bred stribe. Før lasertegning (cirkler) ses den superledende overgang ved omkring T = 85 K. Efter lasertegning på tværs af striben i kvælstof atmosfære (kvadrater) ses ingen superledende overgang, mens den sidste kurve (trekanter) viser de genetablerede superledende egenskaber efter filmen er (næsten) "repareret" ved lasertegning i ren ilt.

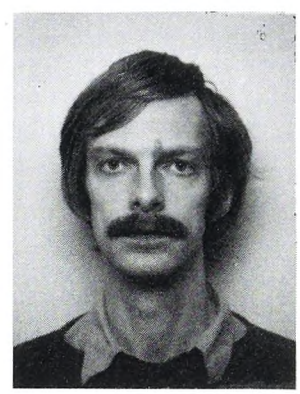


**Figur 5.** Billede af laserforstøvningsprocessen, der foregår midt i billedet. De løsrevne atomer ses som et lysende plasma. Prøven sidder på en roterende gennemføring til venstre, og nederst til højre ses kvartsstaven, der leder varmen fra halogenlampen ind til substratet. Laserlyset kommer ind øverst til højre, men ses ikke, da de er ultraviolette.

Udover at fremstille SQUIDs til brug ved meget følsomme magnetfeltmålinger, for eksempel inden for biomedicin, er det planen også at udvikle forskellige passive mikrobølgekomponenter som for eksempel filtre, resonatorer, delaylines, antenner. Ved brug af superledere kølet til 77 K kan herved opnås komponenter med mere idéelle egenskaber end ved anvendelse af normale metaller. Det kan der læses mere om i Jørn Bindslev Hansens artikel tidligere i dette nummer af KVANT.




**Figur 6.** Billedet viser den eksperimentelle opstilling til lasertegning. Laserlyset kommer ned fra oven og fokuseres med mikroskopobjektivet. Midt i billedet ligger de superledende film (sort) på en hvid teflonblok. Nederst ses motordrev til bevægelse af filmen i laserstrålen.



*Torsten Freltoft* Civilingeniør fra Danmarks Tekniske Højskole (1983). Afgangsprojekt ved fysikafdelingen, RISØ, hvor han også gennemførte licentiatarbejdet indenfor småvinkel neutronspredning i fraktale strukturer. Efter to års ophold i neutron gruppen på Brookhaven National Laboratory, New York, blev han i 1988 ansat ved NKT's koncernudviklingscenter, hvor han er projektleder for virksomhedens aktiviteter indenfor højtemperatur superledning.