

DARBELİ LAZER YIĞMA SİSTEMİ (PLD) İLE YBCO İNCE FİLMLERİN HAZIRLANMASI

YBCO THIN FILM DEPOSITION WITH PULSED LASER DEPOSITION (PLD)

M. Tolga YURTCAN^{1*}, Önder ŞİMŞEK² ve Mehmet ERTUGRUL^{1,3}

¹Fen Bilimleri Enstitüsü, Nanobilim ve Nanomühendislik Bölümü,
Atatürk Üniversitesi, Erzurum

²K.K.Eğitim Fakültesi, Fizik Bölümü, Atatürk Üniversitesi, Erzurum

³Mühendislik Fakültesi Elektrik ve Elektronik Mühendisliği Bölümü,
Atatürk Üniversitesi, Erzurum

Geliş Tarihi: 04 Mayıs 2011 **Kabul Tarihi:** 13 Mayıs 2011

ÖZET

Bu çalışmada Türkiye’de yaygın olarak kullanılmayan PLD tekniğini kullanarak yüksek kaliteye sahip $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) ince filmler ürettik. Yüksek kaliteli YBCO ince filmleri elde edebilmek için öncelikle optimum büyütme şartlarını araştırdık. SrTiO_3 (STO), MgO, İtrium Sabitlenmiş Zirkonyum Oksit (YSZ) ve LaAlO_3 (LAO) gibi alttaşlar YBCO ince filmlerin büyütülmesinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Biz deneylerimizde YBCO için uygun kristal örgüye ve termal genleşme katsayısına sahip LAO’yu alttaş olarak kullandık. YBCO için optimum büyütme şartlarını belirledikten sonra LAO alttaşlar üzerine yüksek kaliteli YBCO ince filmler büyütmeyi başardık. Son olarak PLD ile büyütülen ince filmlerin kristalliklerini ve homojenliklerini tayin etmek amacıyla, Yansımali Yüksek Enerji Elektron Kırınımı (RHEED), X-Işını Kırınımı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM), Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX) ve Kritik Sıcaklık (T_c) ölçümleri yapılmıştır.

Anahtar sözcükler: YBCO, Darbeli Lazer Yığıma Sistemi, PLD, RHEED, XRD, SEM, EDX, T_c

ABSTRACT

In this work, we produced high quality $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) thin films by using PLD technique, which is not commonly used in Turkey. To be able to obtain high quality YBCO thin films, first we investigated optimum deposition conditions for growing. A variety of substrates such as SrTiO_3

* Sorumlu yazar: yurtcan@atauni.edu.tr

(STO), MgO, Yttrium Stabilized Zirconia (YSZ) and LaAlO₃ (LAO) are commonly used to grow YBCO thin films. In our experiments, we used LAO substrate, which has crystal lattice and thermal expansion coefficient suitable for YBCO. After determining optimum conditions for YBCO film growth for PLD, we succeeded in growing high quality YBCO thin films on LAO substrates. Finally, we conducted Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED), X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX) and Critical Temperature (T_c) measurements to determine homogeneity and crystallinity of the thin films grown by PLD.

Keywords: YBCO, Pulsed Laser Deposition, PLD, RHEED, XRD, SEM, EDX, T_c

1.GİRİŞ

Yüksek sıcaklık süperiletkenleri giderek artan şekilde ulaşım, Manyetik Rezonans Görüntüleme (MRI), Süper iletken Kuantum Girişim Cihazları (SQUID) ve elektrik iletimi alanlarında kullanılmaya başlanmış olup, ince film şeklindeki örnekleri mikrodalga aygıtlarında kullanılmaktadır. PLD sistemi dünyada yaygın olarak ince ve kalın filmlerin hazırlanmasında kullanılmasına rağmen, yüksek maliyeti nedeni ile ülkemize son yıllarda kullanım alanı bulmaya başlamıştır. Kolay kullanımı, kaplama ortamının dış ortam ile yüksek oranda yalıtılmış olması, stokiometrinin korunması (Chrisey and Hubler 1994) ve kompleks kristal yapılar dahil olmak üzere hemen her türlü kristal büyütmenin yapılabilmesi (Lee et al. 1991; Bierleutgeb and Proyer 1997) PLD'yi çok etkili bir fiziksel buhar biriktirme yöntemi haline getirmiştir.

PLD sistemi, lazer demetinin optik sistemler tarafından yönlendirilmesi ve vakum odasında bulunan hedef malzeme yüzeyine odaklanması sonucunda, yüzeyde plazma oluşması ve plazma içerisindeki parçacıkların ısıtılmış alttaş üzerine yoğunlaştırılması prensibine dayanmaktadır. Kaplama yapılacak ortamın vakuma alınması ile yabancı atomlardan temizlenmesi ve kaplama sırasında ortama verilen yüksek saflıktaki kaplama gazı dışında ortama giriş olmaması, kaplamayı başarılı kılan etkenlerdendir. Lazerin enerjisi, lazerin frekansı, lazer darbe sayısı, kaplama sıcaklığı, kaplama taban basıncı, hedef-alttaş mesafesi, ısıtma ve soğutma hızları, kaplama öncesi vakumlama, hedef ve

alttaşın kaplama sırasındaki dönüş hızları ve kaplama sonrası uygulanan ısı işlem gibi değişkenlerin kontrol edilebilmesi, kristallerin büyütülmesinde birçok seçeneği doğurmaktadır. Değiştirilen bir değişkenin, diğer adımları kolaylıkla etkileyebilmesi (Proyer and Stangl 1995; Proyer et al. 1996) ve hedef malzemeden film yüzeyine damlacık şeklinde gelen büyük parçacıklar ise PLD'nin en önemli dezavantajlarından biridir.

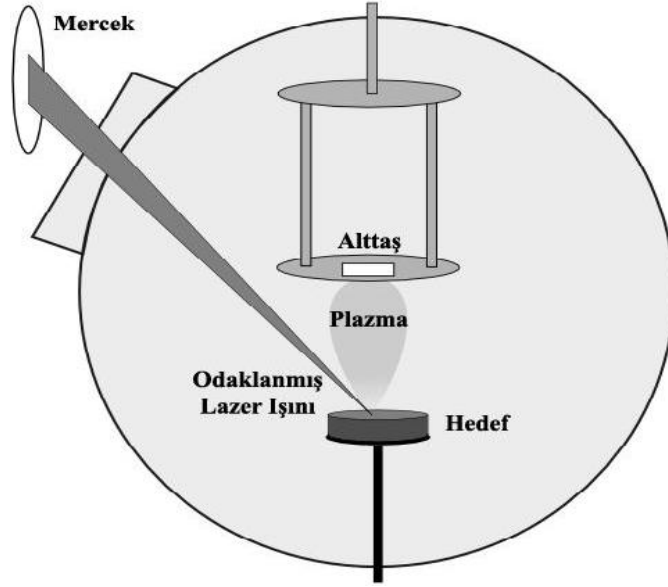
YBCO seramik tabanlı ikinci tip bir süperiletken olup, 1987 yılında süperiletkenliği bulunmuş (Wu et al. 1987) ve birçok araştırmacı tarafından farklı alttaşlar üzerine büyütülerek, elektriksel ve yapısal özellikleri incelenmiştir (Bierleutgeb and Proyer 1997; Duhalde et al. 1998; Kim and Lee 1999; Develos-Bagarinao et al. 2004; Wang et al. 2004; Cancellieri et al. 2005).

2. YÖNTEM

Hedef tabletin hazırlanması için Matech şirketinden temin edilen yüksek saflıktaki YBCO tozu kullanılmıştır. 12 gram toz, 1 inç çapındaki kalıp takımı kullanılarak, 10 tonluk basınç altında sıkıştırılmış ve kül fırın içerisinde 905 °C'de 20 saat boyunca tavlansmıştır (Yanmaz et al. 2009). Bu işlem sonucunda elde edilen tablet, PLD sisteminde kullanılacak sertliğe getirilmiştir.

YBCO kaplamalarında termal genişleme katsayılarının ve kristal örgülerinin uyumlu olması sebebiyle SrTiO₃ (STO), MgO, İttrium-Sabitlenmiş Zirkonyum Dioksit (YSZ) ve LAO alttaşlar tercih edilmektedir (Hollmann et al. 1994). Belirtilen diğer alttaşlarla karşılaştırıldığında, LAO alttaşların temini daha ucuza mal olduğu için deneylerimizde LAO tercih edilmiştir. LAO kristal alttaşlar MTI şirketinden tek yüzü cilalı (100) yönelimli 3 inç çaplı plakalar olarak satın alınmıştır. Plakaları 5 x 10 x 0.5 mm boyutlarında dilimlemek amacıyla, söz konusu plakalar, cam plaka üzerine TED Pella şirketinden temin edilen Crystalbond 509-3 yapıştırıcısı ile yapıştırılmış ve Buehler Isomet kesicisi kullanılmak suretiyle istenilen boyutlarda kesilmiştir. Alttaşlar cam üzerinden ısıtılarak ayrıldıktan sonra alttaş üzerinde kalan yapıştırıcı malzeme ve organik kirlerin temizlenmesi için ultrasonik temizleyici kullanılmıştır. Bu işlem sırasında aseton ve metanol organik çözücüler olarak kullanılmıştır. Temizlenen alttaşlar PLD sisteminde alttaşı tutacak olan platin

plakaya TED Pella şirketine ait termal iletkenliği yüksek gümüş tutturucu ile sabitlenmiştir.



Şekil 1. PLD Sisteminin Vakum Odasının Şematik Diyagramı

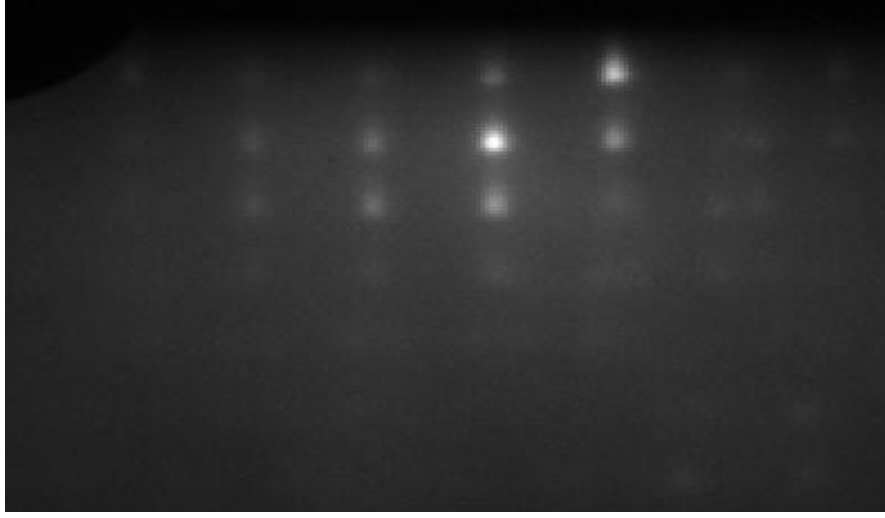
PLD sisteminin vakum odasına yönlendirilen lazer demeti, mercekle yardımıyla hedef üzerinde odaklanmaktadır. Hedeften ayrılan plazma halindeki tanecikler ısıtılmış alttaşa doğru hareket etmekte ve kristal alttaşa üzerine kristal yapıda büyümesi temin edilmektedir (Şekil 1.).

Hedef-alttaş mesafesi, plazmanın tepe noktasının alttaşa ulaşabilmesi ve lazerin hedef tableti görebilmesi için, 5 cm olarak seçilmiştir. Vakum odasının yabancı atomlardan arındırılması amacıyla odanın basıncı 9×10^{-6} Torr'a kadar düşürülmüştür. Alttaş sıcaklığı 800 °C altında olduğunda başarılı sonuçlar elde edilemediği için sıcaklık 800 °C'de sabitlenmiştir. Alttaşın ısıtılması sırasında bilgisayar kontrollü ısıtıcı kullanılarak, dakikada 20 °C'lik sıcaklık artışı sağlanmıştır. Kaplamalar sırasında oluşan plazmanın şekli gözlenerek, büyütmede kullanılacak oksijen basıncı için optimum değer, 150 mTorr olarak tespit edilmiştir.

Lazer şuaasının enerjisi, hedef üzerine düşen lazerin enerjisi ≈ 2 J/cm² olacak şekilde ayarlanmıştır. Ayrıca kaplama başlamadan önce, hedef yüzeyinin temizlenmesi amacıyla alttaşın önü kapatılarak, 10 Hz'de 500 lazer atışı yapılmıştır. Kaplama sırasında düzgün ilk katmanlar elde etmek amacıyla, öncelikle 1Hz'de 1000 atış yapılmış olup, daha sonra 5 Hz ile 5000 atış yapılarak, yaklaşık olarak 0,4 μ kalınlığında ince filmler elde edilmiştir. Büyütme işlemi tamamlandıktan sonra, basınç 375 Torr'a çıkarılıp, daha sonra sıcaklık düşüşü dakikada 10 °C'yi geçmeyecek şekilde, ince filmin sıcaklığı kademeli olarak 400 °C'ye düşürülmüştür. Bu sayede film üzerinde termal genişleme katsayısı farkından oluşabilecek çatlakların önüne geçilmiştir. Numuneler 400 °C'de bir saat boyunca tavlana bırakılmış ve ardından sıcaklık oda sıcaklığına düşürülmüştür. Büyütmede ve tavlama işleminde % 99,999 saflıkta oksijen gazı kullanılmıştır. Kaplama sonrasında, numune PLD'den çıkarılmadan önce oda sıcaklığında numunenin RHEED görüntüleri elde edilmiştir. Daha sonra ince filmler PLD'den çıkarılmış ve X-Işını Difraktometresi kullanılmak suretiyle ince filmlerin XRD desenleri elde edilmiştir. İnce filmlerin RHEED görüntüleri ve XRD desenleri filmlerin mikro yapılarının incelenmesi amacıyla kullanılmıştır. Hazırlanan ince filmlerin yüzeyleri SEM yardımıyla incelenmiş ve EDX tekniği ile yüzeylerin kimyasal yapısı homojenlik açısından incelenmiş ve son olarak da söz konusu filmlere ait kritik sıcaklık ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

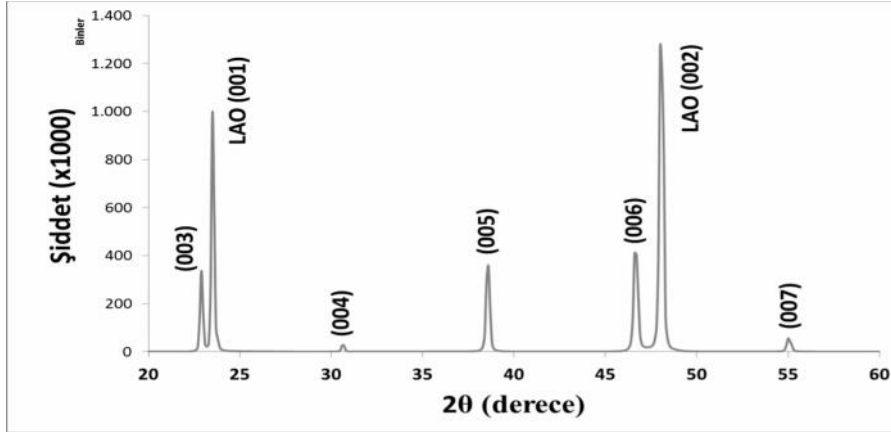
3. BULGULAR

RHEED görüntüleri PLD sistemine entegre edilmiş olan, Staib Instruments şirketinden temin edilen KSA-400 sistemi kullanılarak elde edilmiştir. Oda sıcaklığına inildikten sonra PLD sistemi açılmadan alınan RHEED deseni sayesinde kaplamanın poli veya tek kristal şeklinde büyüyüp büyümediği kolayca anlaşılabilir (Klein 2001). Numunelerimizden elde edilen RHEED desenlerinden bir tanesi Şekil 2.'de gösterilmektedir. Büyütme işleminin tek kristal olarak gerçekleştirildiği bu desenden açıkça görülmektedir.



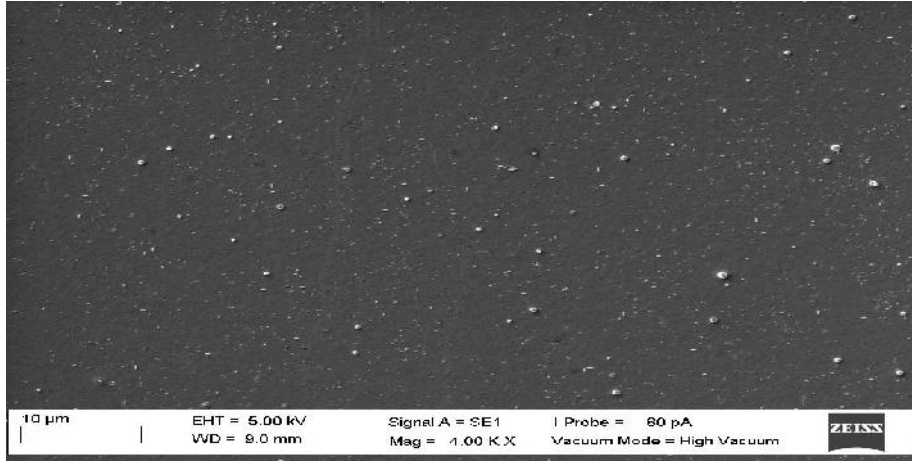
Şekil 2. YBCO/ LAO numunesinden elde edilen RHEED görüntüsü

150 mTorr'luk oksijen basıncında, Rigaku 2200 D/MaxX-Işını Difraktometresi kullanılarak elde edilen ince filme ait XRD deseni Şekil 3.'de görülmektedir. Elde edilen XRD desenleri incelendiğinde, alttaştan gelen LAO (001) ve LAO (002) pikleri haricinde sadece YBCO'ya ait olan, (001) yönelimine sahip güçlü piklerin gözlenmesi, YBCO ince filmlerinin tamamen c-eksenli olduğunu göstermektedir. Elde edilen numunelerimizin pik oranları $I_{(003)} : I_{(005)} : I_{(006)} = 1 : 1,06 : 1,22$ olarak hesaplanmıştır.

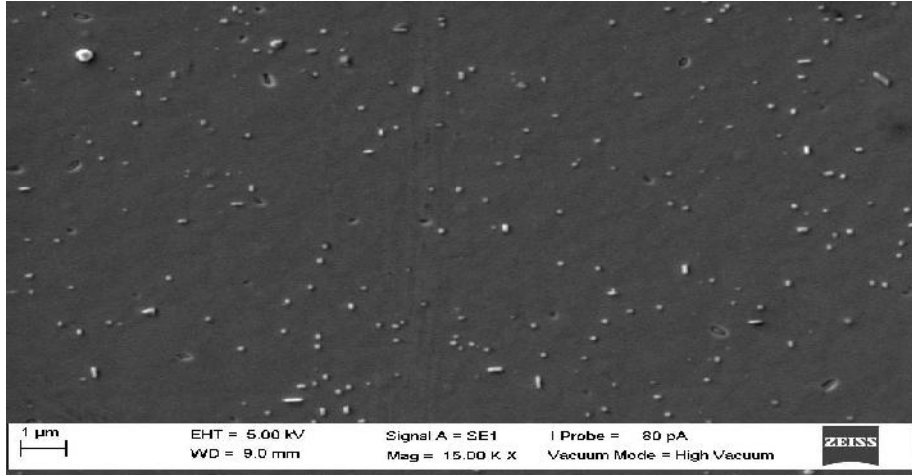


Şekil 3. YBCO/LAO XRD Deseni

YBCO numunelerine ait 4000 ve 15000 büyütmeli SEM görüntüleri incelendiğinde yüzeyin çok düzgün olduğu ve soğutma işleminden kaynaklanan herhangi bir çatlak olmadığı görülmektedir. Yüzey üzerinde PLD'nin doğasından kaynaklanan damlacıklar çok az sayıda olup, bu damlacıkların en büyükleri $0,35\mu$ boyutundadır (Şekil 4. ve Şekil 5.)

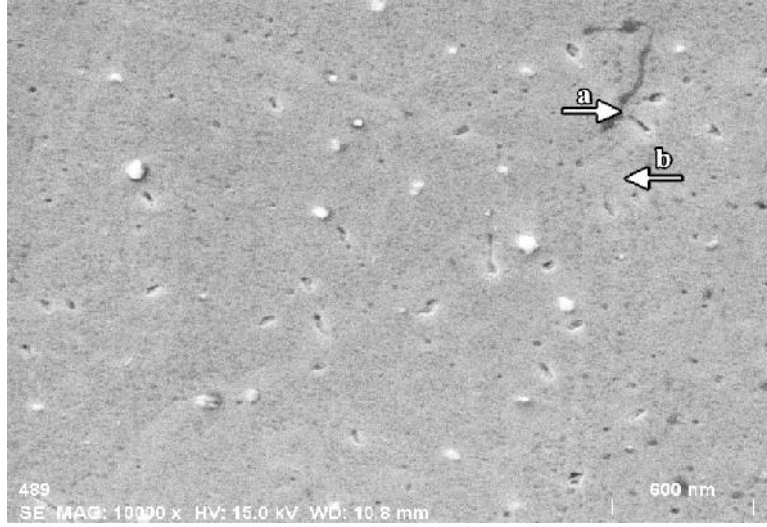


Şekil 4. YBCO/LAO numunelerinin 4000 Büyütmeli SEM Görüntüleri

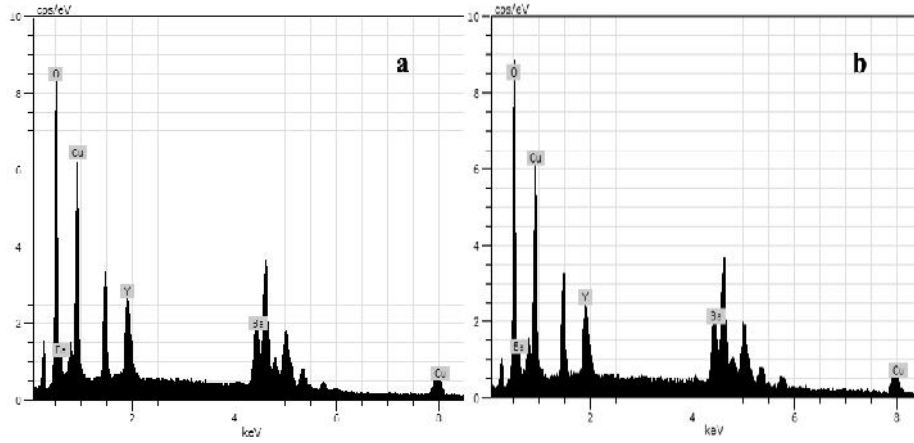


Şekil 5. YBCO/LAO numunelerinin 15000 Büyütmeli SEM Görüntüleri

Şekil 6'da gösterilen numune yüzeyinin iki farklı bölgesinden alınan Enerji Dağılımlı X-Işını Spektrumları Şekil 7'de gösterilmektedir. Numunenin farklı yerlerinden elde edilen bu spektrumlar, yüzeyin yüksek homojenliğe sahip olduğunu açıkça ortaya koymaktadır.

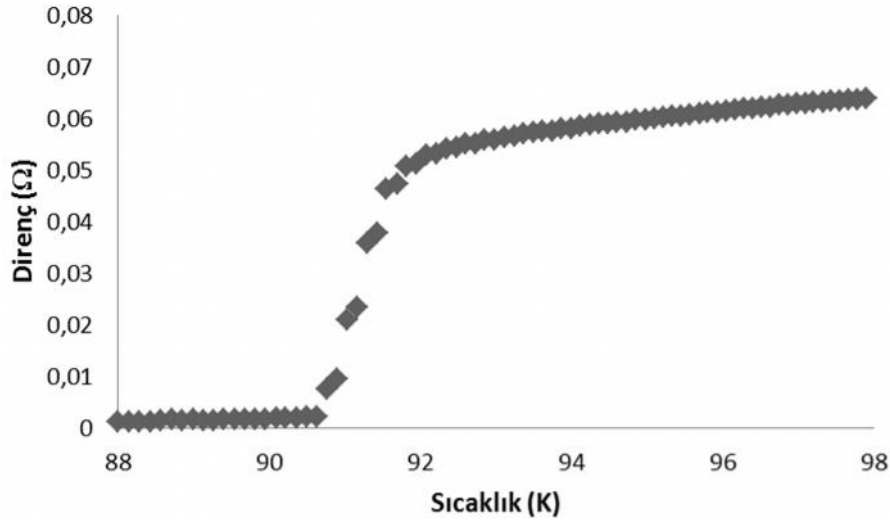


Şekil 6. YBCO/LAO numunesinin yüzeyinden EDX ölçümleri alınan noktalar



Şekil 7. YBCO/ LAO numune yüzeyinin EDX spektrumları

Kritik sıcaklık (T_c) ölçümleri, hazırlanan numunelerin süperiletkenliğe geçişinin, 92 K civarında başladığını ve 90 K'den daha yüksek bir sıcaklıkta tamamen süperiletken hale geçtiğini göstermektedir (Şekil 8.).



Şekil 8. YBCO/LAO numunesine ait T_c ölçümü

4. SONUÇ

Bildiğimiz kadarıyla ülkemizde ilk kez PLD yöntemi ile YBCO ince filmlerin büyütülmesi, başarıyla gerçekleştirilmiştir. Deneylerimizde alttaşın, ısıtılacak yüzey ile termal kontağının iyi yapılmasının çok önemli olduğu tespit edilmiştir. İyi bir termal kontak sağlanabilmesi için, yüksek sıcaklıklara dayanıklı ve termal iletkenliği oldukça iyi olan gümüş yapıştırıcının kullanılmasının gerekli olduğu ortaya çıkmıştır. Büyütmenin yapıldığı ortamın yabancı atomlardan temizlenmesi için yüksek vakuma geçilmesi hazırlanan filmin kalitesini arttırmaktadır. Plazma oluşumunda kullanılacak gazın yüksek saflıkta olması yabancı atomların ortamda olmasını engelleyecektir. Kullanılacak lazerin vakum odasına girişimde kullanılacak optik yansıtma sisteminin ve camların, lazerin enerjisini ne kadar soğurduğu belirlenmeli ve hedef üzerine ne kadar enerjinin geldiği hesaplanmalıdır. YBCO ince filmler için alttaşın sıcaklığının 800 °C'ye ulaşmasının gerektiği görülmüş olup, soğutma işlemlerinin yüzeyde çatlak oluşmayacak kadar yavaş yapılması

gerektiği belirlenmiştir. Büyütme işleminin ilk kademelerinde olabildiğince düşük frekanslar seçilmeli ve kaplanacak malzemenin ilk katmanları oluşturulduktan sonra standart hızlara çıkılmalıdır. Sistem kapalı bir ortam olduğundan tavlama işlemi doğrudan sistem içerisinde yapılabilmekte olup, bu durum kirliliği engellemektedir. Hedef olarak kullanılacak malzemenin lazeri yansıtmayacak bir yüzeye sahip olmasına ve lazer ile etkileşimi sonucunda dağılmayacak sertlikte olmasına dikkat edilmelidir.

Yüksek kaliteli ince film büyütme konusunda hızlı ve basit bir yöntem olması, modifikasyonlara olanak tanınması, birden çok hedef kullanılarak süperörgü hazırlanabilmesi, büyütme sırasında değişkenler ile oynanabilmesi ve stokiometrinin korunması gibi nedenlerle PLD yönteminin ülkemizde ince filmlerin üretilmesi için yaygın bir şekilde kullanılabilmesi aşikârdır.

Teşekkür

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fizik Bölümünden Prof. Dr. Ekrem YANMAZ hocamıza, ölçümlerimizi almamızda göstermiş olduğu ilgi ve yardımlarından dolayı teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- Bierleutgeb, K. and Proyer, S., 1997. Pulsed-laser deposition of Y-Ba-Cu-O films: the influence of fluence and oxygen pressure. *Applied Surface Science*, 109-110, 331-334.
- Cancellieri, C., Augieri, A., Boffa, V., Celentano, G., Ciontea, L., Fabbri, F., Gailluzzi, V., Gambardella, U., Grassano, G., Petrisor, T. and Tebano, R., 2005. Deposition and characterization of $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ epitaxial thin films. *IEEE Transactions On Applied Superconductivity*, 15(2), 3038-3041.
- Chrisey, D.B. and Hubler, G.K., 1994. Pulsed Laser Deposition of Thin Films. Wiley-Interscience, USA.
- Develos-Bagarinao, K., Yamasaki, H., Nakagawa, Y. and Endo, K., 2004. Pore formation in YBCO films deposited by a large-area pulsed laser deposition system. *Superconductor Science & Technology*, 17(11), 1253-1260.
- Duhalde, S., Lamagna, A., Villafuerte, M., Schwartzman, A., Corraera, L. and Quintana, G., 1998. Influence of the deposition parameters on the

- structural and transport properties of YBaCuO thin films prepared by pulsed laser deposition. *Applied Surface Science*, 127, 520-524.
- Hollmann, E.K., Vendik, O.G., Zaitsev, A.G. and Melekh, B.T., 1994. Substrates for high-Tc superconductor microwave integrated circuits. *Superconductor Science and Technology*, 7(9), 609-622.
- Kim, S.M. and Lee, S.Y., 1999. Characterization of YBCO superconducting films fabricated by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, 355, 461-464.
- Klein, J., 2001. Epitaktische Heterostrukturen aus dotierten Manganaten. PhD Thesis, Universität zu Köln, Köln.
- Lee, S.Y., Jia, Q.X., Anderson, W.A. and Shaw, D.T., 1991. In situ laser deposition of superconducting YBa₂Cu₃O_{7-x} thin films on GaAs substrates. *Journal of Applied Physics*, 70(11), 7170-7170.
- Proyer, S. and Stangl, E., 1995. Time-Integrated Photography of Laser-Induced Plasma Plumes. *Applied Physics A-Materials Science & Processing*, 60(6), 573-580.
- Proyer, S., Stangl, E., Borz, M., Hellebrand, B. and Bauerle, D., 1996. Particulates on Pulsed-Laser Deposited Y-Ba-Cu-O films. *Physica C*, 257(1-2), 1-15.
- Wang, P., Li, J., Peng, W., Chen, K., Lang, P.L., Xiang, J.Y., Chen, Y.F., Xu, X.P., Tian, H.Y. and Zheng, D.N., 2004. Epitaxial growth of YBa₂Cu₃O_{7-delta} thin films on silicon-on-insulator substrates by pulsed laser deposition. *Superconductor Science & Technology*, 17(6), 804-807.
- Wu, M.K., Ashburn, J.R., Torng, C.J., Hor, P.H., Meng, R.L., Gao, L., Huang, Z.J., Wang, Y.Q. and Chu, C.W., 1987. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Yb-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. *Physical Review Letters*, 58(9), 908-910.
- Yanmaz, E., Basoglu, M. and Grovenor, C.R.M., 2009. Anomalous ferromagnetic behaviour of Y₂O₃ and CuO nanoparticles in YBa₂Cu₃O_y superconductor. *Physica Status Solidi A-Applications and Materials Science*, 206(12), 2844-2850.
