Univerza v Ljubljani Fakulteta za elektrotehniko

MARKO ZAVRTANIK

# Odziv visokotemperaturnih supraprevodnih mostičnih struktur na zunanje energijske motnje

Doktorska disertacija

MENTOR: Prof. dr. Aleš Stanovnik

Ljubljana, 1997

Disertacijo posvečam svoji hčerki Hani in sinu Vitjanu. Brez njune pomoči in podpore, bi bilo delo verjetno hitreje zaključeno, življenje pa nedvomno bolj dolgočasno.

#### Povzetek

V delu obravnavamo odziv visokotemperaturnih supraprevodnih mostičnih struktur na zunanje energijske motnje. Mostičke smo izdelali iz  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ filmov z metodo laserskega risanja, pri kateri pod vplivom zbranega laserskega žarka dosežemo difuzijo kisika iz oziroma v vzorec. Tako lahko pri laserskem risanju v inertni atmosferi dosežemo prehod iz supraprevodne  $YBa_2Cu_3O_7$  v izolatorsko  $YBa_2Cu_3O_6$  fazo, pri risanju v kisikovi atmosferi pa pride do ravno obratnega pojava. Izdelana naprava je omogočala risanje 1.8  $\mu$ m širokih črt, za kar je bila zaslužna predvsem natančna konstrukcija optičnega sistema ter nastavljanje gorišča s povratno projekcijo. Učinek laserskega rezanja na  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ filme smo preverili z Ramansko spektroskopijo. Pri  $YBa_2Cu_3O_7$  vzorcih, obdelanih v inertni atmosferi, smo zasledili jasen premik fonona z energijo 505 cm<sup>-1</sup> značilnega za  $YBa_2Cu_3O_7$ , v fonon z energijo 460 cm<sup>-1</sup>, ki je lasten  $YBa_2Cu_3O_6$ vzorcem. Da je postopek laserskega risanja reverzibilen, smo potrdili z Ramansko spektroskopijo  $YBa_2Cu_3O_6$  vzorcev, obdelanih v kisikovi atmosferi. Rezultat je bil premik iz 460 cm<sup>-1</sup> nazaj na 505 cm<sup>-1</sup>. Z mikroskopijo na atomsko silo smo tudi pokazali, da pri laserskem risanju ne pride do morfoloških sprememb snovi. Spremembe na površini vzorca so bile namreč opažene zgolj pri obdelavi s prevelikimi gostotami svetlobnega toka.

Vsako izdelano strukturo smo okarakterizirali z meritvijo kritične temperature, širine prehoda in I-V karakteristik pri posameznih temperaturah. Slednja je omogočala rekonstrukcijo odvisnosti upornosti mostičkov od temperature pri različnih delovnih tokovih, ki je bila nujna za kasnejšno interpretacijo izmerjenih odzivov na energijske motnje. Te smo merili z električnim in optičnim merilnim sistemom. Pri električnem načinu smo v mostičku vzpostavili konstanten enosmerni tok, odziv na motnjo pa smo opazovali kot tranzientni padec napetosti. Za vzbujanje motenj smo uporabili akusto-optično moduliran Ar-ionski laser, ki je oddajal svetlobne sunke dolžine 200 ns v poljubni repeticiji ter Ti-safirjev laser z 160 fs sunki v 88 MHz repeticiji. Pri vzbujanju z Ar-ionskim laserjem smo opazili, da je odziv mostične strukture sestavljen iz dela, ki verno sledi vzbujevalnemu sunku, in več deset  $\mu$ s trajajočega počasnega prispevka z značilnim prestopom na negativno stran napetostne lestvice, ki ga ne moremo pripisati zgolj učinku elektronskega čitalnega sistema. Največja dosežena odzivnost je znašala

 $10 \ \mu V/pJ$ , minimalna zaznana energija zunanje motnje pa 170 fJ. Pri električnih meritvah s Ti-safirjevim laserjem smo ugotovili, da intrinsični odzivni čas supraprevodnih struktur presega sposobnosti našega merilnega sistema. Minimalni izmerjeni dvižni čas ( $t_r$  = 77 ps) je namreč ustrezal zgornji frekvenčni meji (4.2 GHz) uporabljene elektronike. Optične meritve smo izvajali z meritvijo spremembe transmisije vzorca, ki jo povzroči zunanja energijska motnja. Uporabljali smo svetlobni sunek iz Ti-safirjevega laserja razdeljen v dva dela, pri čemer je prvi služil za vzbujanje motnje, z drugim šibkejšim in primerno zakasnjenim pa smo merili spremembo optične prepustnosti. Merilnemu sistemu lasten dvižni čas je znašal 220 fs, frekvenca vzorčenja pa 7.5 THz. Izmerjeni dvižni čas supraprevodnika na zunanjo energijsko motnjo je znašal 730 fs, v usihanju signala pa smo ponovno zasledili dve komponenti. Hitro, s časovno konstanto 2.5 ps smo pripisali klasičnemu procesu relaksacije nosilcev nazaj v Cooper-jeve pare. Počasna pa nakazuje vztrajanje elektronov v normalnem stanju še dolgo po tem, ko energijske motnje ni več. Odzive izmerjene po električni in optični metodi smo interpretirali z bolometričnim učinkom, prispevkom zaradi toka vrtinčnih niti ter kinetično induktanco. Ugotovili smo, da je rezistivna komponenta, ki nastane zaradi premikanja vrtinčnih niti pod vplivom Lorentz-ove sile, v naših merilnih razmerah zanemarljiva. Glavnino signala smo pripisali bolometričnemu učinku, ki je posledica hitrega spreminjanja upornosti mostička v bližini kritične temperature. Značilen preskok na negativno stran pa smo pojasnili s kinetično induktanco, pri čemer smo predpostavili zadrževanje dobršnega dela normalnih nosilcev v lokaliziranih stanjih. Rezultat je skladen z izsledki nekaterih raziskovalnih skupin, do katerih so prišle po drugačnih metodah.

**Ključne besede:** visokotemperaturna supraprevodnost,  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , lasersko risanje, bolometrični pojav, tok vrtinčnih niti, kinetična induktanca, lokalizirana stanja.

#### Abstract

In this work we discuss the response of high temperature superconductors to external energy perturbations. Bridge structures were produced from  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  films using the laser patterning technique where a phase transformation from the insulating  $YBa_2Cu_3O_6$  to metallic  $YBa_2Cu_3O_7$  phase and vice versa can be achieved by locally annealing the film in oxygen or nitrogen atmosphere respectively. By careful construction of the optical system and implementation of the back-projection focus tuning we developed a patterning setup which allowed us to reproducibly write 1.8  $\mu$ m wide lines. The effect of laser patterning on the  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  films was evaluated by means of Raman spectroscopy where oxygen concentration and corresponding superconducting properties are determined by measuring the apical phonon frequency. In the case of  $YBa_2Cu_3O_7$  film deoxygenated by scanning the surface with the laser beam in nitrogen atmosphere, a clear shift of the apical phonon from  $505 \text{ cm}^{-1}$  in the original sample to  $460 \text{ cm}^{-1}$ in the patterned region was observed, indicating in this way the transition from  $YBa_2Cu_3O_7$  to  $YBa_2Cu_3O_6$ . The reversibility of the proces was demonstrated by the reverse procedure. An  $YBa_2Cu_3O_6$  film oxygenated by patterning in oxygen atmosphere showed a shift from 460  $\text{cm}^{-1}$  to 505  $\text{cm}^{-1}$ . Although the difference between original and deoxygenated areas of the film is clearly visible in optical reflection micrographs, atomic force microscopy showed no significant change in surface roughness induced by laser patterning. The change in morphology appears only when excessive laser fluences are used.

The labeling of each produced bridge by  $T_C$ ,  $\Delta T$  and I-V measurements was necessary for the succesfull interpretation of the observed transient behavior. The photoresponse was measured using both electrical and optical read-out systems. In the case of electrical measurements a DC current was passed through a superconducting bridge and the response was observed as a transient voltage drop. The bridge was illuminated with acusto-opticaly modulated CW Ar-ion laser at variable repetition rate and with 160 fs pulses from mode-locked Ti-saphire laser at a repetition of 88 MHz. The response to the modulated Ar-ion laser appeared to have two components; one that followed the 200 ns input pulse and another with a several tenths of  $\mu$ s long tail and a characteristic jump to the negative side of the voltage scale which could not be explained by properties of the read-out system. The maximum achieved responsitivity was 10  $\mu$ V/pJ with minimum detected energy of 170 fJ. When illuminating the bridge with the Ti-saphire laser a rise time of 77 ps was measured. This value corresponds to the top frequency margin (4.2 GHz) of the implemented electronic chain indicating in this way than the intrinsic bridge response time is greater that the frequency capabilities of our measurement system. Our optical measuring system on the other hand was able to perform measurements on a far greater bandwidth. By using the Ti-saphire laser in pump-probe optical transmision measurement technique a 7.5 THz sampling rate was achieved with 220 fs intrinsic system rise time. The photoresponse rise time was found to be approximately 730 fs. In signal relaxation, again two different processes were observed. The faster relaxation component occurs at picosecond time scales typical of band carrier relaxation, whereas the slow component displays non-exponential relaxation dynamics on timescales extending to several microseconds and beyond. The measured electrical and optical photoresponses were interpreted by means of the bolometric effect, flux flow and kinetic inductance. We showed that the dinamic resistive component due to the photo-activated flux motion can be neglected in our experimental conditions. The majority of the signal was therefore assigned to the bolometric effect. The slow negative part of the signal was explained with kinetic inductance due to the slow quasiparticle relaxation from the localized states.

**Keywords:** high-temperature superconductivity,  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , laser patterning, photoresponse, bolometric effect, flux flow, kinetic inductance, localized states.

Raziskovalno delo sodobnega časa v večini primerov temelji na vzajemnem naporu skupine ljudi, ki skupaj seje in žanje rezultate raziskav. Dobri rezultati so lahko doseženi le, če posameznik zaupa v ideje in izkušnje svoje skupine, jo strokovno spoštuje in z njo nesebično sodeluje. Tudi moje delo ni izjema.

Najprej bi se rad zahvalili mentorju prof. dr. Alešu Stanovniku za pomoč in vodstvo pri izdelavi doktorskega dela. Posebno sem mu hvaležen za potrpežljivost pri pregledovanju rokopisa ter nepogrešljive napotke pri obravnavi snovi.

Tekst je kritično pregledal tudi prof. dr. Dragan Mihailovič, njegova največja zasluga pa je v tem, da je vseskozi strokovno usmerjal moje delo.

Zahvala gre tudi vsem sodelavcem Odseka za eksperimentalno fiziko osnovnih delcev Instituta Jožef Stefan, za podporo in prijetno delovno vzdušje med nastankom tega dela. Posebej bi se rad zahvalil dr. Marku Stariču za pomoč pri reševanju računskih in praktičnih problemov ter Eriku Marganu za odlične tehnične rešitve. Hvaležen sem tudi prof. dr. Danilu Zavrtaniku, ki je z neprestanim vzpodujanjem poskrbel, da je bilo delo zaključeno v doglednem času.

Nenazadnje bi rad izrazil hvaležnost kolegom iz Laboratorija za optično spektroskopijo Odseka za fiziko trdne snovi Instituta Jožef Stefan, ki so mi prijazno dovolili uporabo njihove opreme in mi z nasveti pomagali pri raziskovalnem delu. Posebno vlogo je odigral Jure Demšar, ki je z mano delil dobre in slabe strani ob nastajanju tega dela. Njegov nepopravljivi optimizem mi je pomagal prebroditi težke trenutke ob soočanju s tehničnimi komplikacijami. Boštjanu Podobniku pa sem hvaležen za pomoč pri optičnih meritvah.

Na koncu naj se zahvalim še svoji ženi Mateji Zavrtanik. V času nastajanja tega dela je na svoja ramena prevzela večino bremena najinega skupnega življenja. Hvaležen sem tudi mojim staršem, ki vedno so in bodo stali ob moji strani.

# Kazalo

1	Uvo	od	17
2	Sup	raprevodnost	21
	2.1	Osnovne lastnosti supraprevodnikov	21
	2.2	Teorija bratov London	25
	2.3	Teorija Ginzburg-Landau	27
	2.4	Teorija BCS	31
	2.5	Supraprevodne snovi	36
	2.6	YBCO	39
3	Odz	ziv supraprevodnikov na energijske motnje	43
	3.1	Teoretično ozadje	44
	3.2	Makroskopske pojavne oblike in možnost za opazovanje	47
4	Izde	elava mostičnih struktur	53
	4.1	Izdelava YBCO filmov	54
	4.2	Sistem za lasersko risanje	58
	4.3	Električni kontakti	71
5	Meritve		
	5.1	Tehnike ohlajevanja	73
	5.2	Enosmerne meritve	75
	5.3	Izmenične meritve	81
		5.3.1 Odziv na modulirani Ar-ionski laser	87
		5.3.2 Odziv na Ti-safirjev laser	96

	5.4	Optične meritve		
6	Disl	Diskusija 107		
	6.1	Bolometrična razlaga 107		
	6.2	Tok vrtinčnih niti		
	6.3	Kinetična induktanca		
7	Sklep 1			
	7.1	Navedba prispevkov dela		

### Poglavje 1

### Uvod

Kljub temu, da so bili v devetnajstem stoletju narejeni veliki koraki v razumevanju elektromagnetnega polja, pa je bilo obnašanje prostih elektronov v trdni snovi pri nizkih temperaturah praktično nepoznano. Razvijale so se različne teorije, vendar nobena ni prevladala, saj takrat dosegljiva tehnologija ni dopuščala eksperimentalnih potrditev. S prihodom dvajsetega stoletja je postalo jasno, da bo znanstvenik, ki bo razrešil problem hlajenja, pojasnil tudi vprašanje upornosti materialov v bližini absolutne ničle. Nizozemski fizik Heike Kamerlingh Onnes je bil prvi, ki mu je to uspelo. Leta 1908 je namreč utekočinil helij. Ta pomemben tehnološki korak mu je omogočil, da je z izparevanjem helija pri zmanjšanem tlaku dosegal temperature celo do 1.7 Kelvina. Onnes se je nadejal, da bo lahko na tak način dokazal svojo predpostavko, po kateri naj bi se upornost snovi s padajočo temperaturo linearno nižala do nekega minimuma, potem pa s približevanjem absolutni ničli naraščala prek vseh meja. Na njegovo veliko presenečenje je imel leta 1911 priložnost opazovati ravno nasproten pojav. Upornost živega srebra je namreč pri 4.2 K skokovito upadla pod mejo, ki jo je bil sposoben zaznavati. Odkritju je sledilo, za tiste čase nenavadno navdušenje strokovne in laične javnosti, ki ni skoparila z napovedmi epohalnega razvoja na področju električnih strojev in prenosa energije. Vsesplošni evforiji pa je kaj kmalu sledila streznitev z ugotovitvijo, da novoodkriti supraprevodniki radi izgubljajo svoje zanimive lastnosti pod vplivom relativno šibkih magnetnih polj in nizkih tokovnih gostot. Dandanes imenujemo tovrstne snovi supraprevodniki tipa I. Minila so desetletja, preden je razvoj na supraprevodnikih tipa II omogočil konstrukcijo praktično uporabnih naprav in s



tem opravičil entuziazem iz časov pred prvo svetovno vojno.

**Slika 1.1**: Razvoj kritičnih temperatur supraprevodnikov od odkritja v letu 1911 do današnjega dne.

Področje raziskav supraprevodnosti, ki je v letih po drugi svetovni vojni zaposlovalo zgolj omejeno število raziskovalcev in inženirjev, je v poznih osemdesetih letih doživelo nenavaden razcvet. V januarju leta 1986 sta namreč Georg Bednorz in Alex Müller odkrila keramični supraprevodnik *LaBaCuO*, ki ga s kritično temperaturo 30 K kot prvega uvrščamo v kategorijo visokotemperaturnih supraprevodnikov [1]. Komaj leto kasneje je raziskovalcem z univerze v Alabami uspel veliki met. Z nadomestitvijo lantana z itrijem so ustvarili supraprevodno keramiko, katere kritična temperatura 90 K je presegla izparilno temperaturo tekočega dušika (77 K). To pa še zdaleč ni bilo vse. V naslednjih letih je bila odkrita cela družina visokotemperaturnih supraprevodnikov, med katerimi *HgBaCaCuO* pod določenimi pogoji preide v supraprevodno stanje že pri 164 K. Dejstvo, da je supraprevodne lastnosti mogoče doseči že pri tako visokih temperaturah, je vzpodbudilo široko zanimanje raziskovalcev in industrije ter povzročilo nepredviden razmah raziskovalnega področja. Od leta 1988 pa vse do danes smo priča naraščajočemu številu industrijskih in akademskih raziskovalnih laboratorijev, naraščajočemu številu strokovnih publikacij in nenazadnje konstantnemu povečevanju sredstev namenjenih vsem področjem tovrstnega raziskovanja, od sinteze novih snovi do iskanja potencialne uporabnosti že obstoječih. Izsledki se pogosto zdijo tako zanimivi, da se objavljajo kar v poljudnem tisku, kjer zasledimo tudi optimistične napovedi novih odkritij in špekulacije o mogočem vplivu le teh na življenje prihodnih generacij. Skratka situacija, ki v marsičem spominja na čase ob Onnes-ovem odkritju.

Navdušenju navkljub je treba zapisati, da so visokotemperaturni supraprevodniki za enkrat še v zgodnji fazi razvoja. Skeptik bi lahko celo zatrdil, da z izjemo visoke kritične temperature, le stežka najdemo prednost visokotemperaturnih supraprevodnikov pred konvencionalnimi, nizkotemperaturnimi. Še več, kljub velikim naporom mikroskopski mehanizem visokotemperaturne supraprevodnosti do danes ni zadovoljivo pojasnjen. Od kod torej takšno navdušenje javnosti?

Odgovor leži v dejstvu, da je pri današnjem tempu razvoja dejansko nemogoče predvideti do kakšnje stopnje bo napredek na tem področju vplival na tehnologije prihodnosti. Dandanes namreč moderna ekonomija žene mogočen raziskovalno tehnološki stroj, ki pred seboj ruši navidez nepremostljive ovire. In če nam je preteklost lahko v vodilo, bomo ob vztrajnosti, potrpežljivosti in odločnosti raziskovalnih skupin v prihodnosti vsekakor odkrili svet visokotemperaturnih snovi in njihovih aplikacij, pa karšenkoli že bil.

Pričujoče delo je kapljica v morje raziskovalnih naporov široke mednarodne strokovne javnosti. V njem se bomo ukvarjali s študijem odzivov visokotemperaturnih supraprevodnih mostičnih struktur na zunanje energijske motnje. Supraprevodniki se namreč na motnjo odzivajo s spremembo ravnovesnega stanja. V primeru mostičkov, izdelanih iz tankih supraprevodnih filmov, se le-ta manifestira kot sprememba upornosti, ki jo lahko ob prisotnosti enosmernega električnega toka opazujemo kot napetostni tranzientni signal. Tak signal v sebi nosi informacijo o dogajanju v supraprevodniku med in po energijski motnji. Zato se bomo v delu posvetili iskanju izvora signalov, pa tudi oceni uporabnosti takih struktur.

Začeli bomo z opisom osnovnih lastnosti supraprevodnikov ter povzetkom fenomenoloških in mikroskopskih teorij. V okviru tega splošnega poglavja bomo vpeljali količine in pojme, ki bodo v delu uporabljani. Sledi opis visokotemperaturnega supraprevodnika  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , ki smo ga uporabljali pri raziskavah. Tretje poglavje je posvečeno metodi laserskega risanja, ki smo jo razvili, da smo lahko v filme vtiskali mostične strukture. Metoda temelji na difuziji kisika, ki jo sprožimo tako, da z močno fokusiranim laserskim žarkom lokalno segrejemo film. Opisali bomo tudi rezultate preverjanja učinka potovanja laserskega žarka prek površine vzorca z optično mikroskopijo, mikroskopijo na osnovi atomskih sil (AFM) ter Ramansko spektroskopijo. Nadaljevali bomo z opisom merilnega sistema, sestavljenega iz izvorov energije za vzbujanje (akusto-optično moduliran Ar-ion laser ter sunkovni Ti-safirjev laser), sistema za hlajenje na osnovi tekočega dušika oziroma tekočega helija, tokovnega izvora, ki je v supraprevodniku zagotavljal tokovne gostote do  $10^7 \text{ A/cm}^2$  ter aparatur za meritev enosmernih in tranzientnih lastnosti vzorcev. Podajanju rezultatov meritev bo sledila diskusija, v kateri bomo izmerjene lastnosti mostičnih struktur poizkušali interpretirati z bolometričnim učinkom, tokom vrtinčnih niti ter kinetično induktanco. Delo bomo sklenili s povzetkom opravljenih meritev ter oceno uporabnosti preizkušenih struktur in razvitih tehnologij.

### Poglavje 2

## Supraprevodnost

#### 2.1 Osnovne lastnosti supraprevodnikov

Obnašanje klasičnih prevodnikov si lahko ponazorimo z enostavnim modelom, po katerem je prevodnik sestavljen iz kristalne mreže pozitivnih ionov ter prostih elektronov. Vsak ion naj prispeva en prost elektron in naš model je, s stališča zunanjega sveta, električno nevtralen. Tako postavljen model izpostavimo električnemu polju. Na proste elektrone sedaj deluje sila, ki povzroči elektični tok. Gibanje elektronov pri dani temperaturi T pa seveda ni neovirano. Kristalna mreža namreč zaradi termične energije niha okrog ravnovesne lege in elektroni se na svoji poti sipljejo, kar v električnem smislu predstavlja upornost. Večja kot je temperatura, izdatnejše je nihanje in večja je verjetnost, da se bo elektron sipal na kristalni mreži. Z naraščajočo temperaturo torej upornost raste in obratno. Ko temperatura pada nihanje rešetke usiha in se pri absolutni ničli umiri. Upornost našega modela je torej pri T = 0 nična. Vsekakor zanimiva napoved, ki pa jo v realnem svetu ne moremo opazovati. Pri še tako skrbno pripravljenih vzorcih se namreč v kristalno mrežo vgradijo nečistoče. Le te povzročajo motnje v idealno periodičnem potencialu rešetke in s tem povzročajo sipanje elektronov. Klasični prevodniki zato tudi pri izjemno nizkih temperaturah kažejo neko upornost, ki jo imenujemo residualna upornost  $\rho_i$ .

Tudi supraprevodni materijali kažejo pri višjih temperaturah podobno obnašanje. S padanjem temperature se rešetka umirja in upornost pada. Pri neki temperaturi, ki jo imenujemo kritična temperatura  $T_c$ , pa upornost nenadoma izgine. Kot primer si oglejmo graf na sliki 2.1, ki smo ga povzeli po originalnih zapiskih odkritelja supraprevodnosti Heike Kamerlingh Onnes-a iz dalnjega leta 1911 [2]. Pri meritvi temperaturne odvisnosti upornosti živega srebra je opazil, da pri temperaturi 4.2 K upornost postane nemerljivo majhna.



**Slika 2.1**: Rezultati meritve temperaturne odvisnosti upornosti živega srebra, kot jih je zapisal Heike Kameringh Onnes leta 1911.

Kot prvi je tudi zapisal osnovno lastnost supraprevodnih materialov, ki pravi, da je pri temperaturah nižjih od kritične temperature  $T_C$ , specifična upornost  $\rho$  snovi enaka nič.

$$\rho = 0 \quad pri \quad T \le T_c. \tag{2.1}$$

Samoumevno se postavi vprašanje, ali je upornost dejansko nična? Povsem upravičeno, saj vrednost nič v vsakem primeru poganja relativno napako meritve proti neskončnosti. Z drugimi besedami, vrednost nič je v absolutnem smislu nemerljiva. Pa vendarle se da iz modernih eksperimentov zaključiti, da trditev 2.1 ni daleč od resnice. Meritve tokov induciranih v supraprevodne zanke namreč kažejo, da je upornost snovi v supraprevodnem stanju manjša kot  $10^{-23} \Omega$ cm, saj je bilo tudi po enem letu nemogoče izmeriti usihanje toka v samostojni zanki.

Odkritje druge pomembne lastnosti pripisujemo Walterju Meissnerju in Robertu Ochenfeldu. V letu 1933 sta ugotovila, da supraprevodniki pri prehodu v supraprevodno stanje iz svoje notranjosti izrinejo magnetno polje. Supraprevodno stanje je torej stanje popolnega diamagnetizma. Ta trditev postavlja prvo lastnost supraprevodnikov v popolnoma drugačno luč. Na supraprevodnost sedaj ne moremo več gledati samo kot na fenomen zanemarljive upornosti. Neskončna prevodnost namreč zahteva, da je E = 0, kar preko prve Maxwellove enačbe  $rotE = -(\partial B/\partial t)$  vodi do trditve, da se magnetno polje znotraj supraprevodnika ne spreminja ( $\partial B/\partial t = 0$ ). Če bi snov ob prisotnosti magnetnega polja ohladili v supraprevodno stanje, bi magnetno polje moralo ostati vkleščno v vzorcu. Omenjeni eksperimenti so pokazali, da temu ni tako, saj supraprevodniki ne izključujejo zgolj zunanjih polj, pač pa izrinjajo tudi polja, ki so bila v snovi prisotna pred prehodom v supraprevodno stanje. Ta pojav, imenovan Meissnerjev efekt, je danes poglavitno orodje, ki omogoča razločevanje med velikimi diskontinuitetami v odvisnosti upora od temperature in pravim prehodom v supraprevodno stanje.

Meissnerjev pojav seveda ni neodvisen od jakosti zunanjega magnetnega polja. Če le tega povečujemo se namreč veča energija, ki je potrebna za izrivanje polja. Ko ta energija preseže razliko med prosto energijo normalnega in supraprevodnega stanja, preide snov v normalno stanje. To se zgodi pri neki jakosti zunanjega magnetnega polja  $H_c$ , ki jo imenujemo termodinamsko kritično polje.  $H_c$  je s temperaturo povezan na sledeči, približno parabolični način:

$$H_c = H_{c0} \left[ 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2 \right]$$
(2.2)

kjer je  $H_{c0}$  jakost termodinamskega kritičnega polja ekstrapolirana na absolutno ničlo. Supraprevodno stanje pa ravno tako lahko uničimo, če skozi vzorec pošljemo tok, ki na površini ustvari polje enake ali višje vrednosti od termodinamskega kritičnega polja. Tak tok imenujemo kritični tok *I*<sub>c</sub>.

Snovi, ki se obnašajo na zgoraj opisan način imenujemo supraprevodniki tip I. V to kategorijo se uvrščajo večinoma čiste kovine (živo srebro, svinec, cink,..), termodinamska kritična polja pa ne presegajo jakosti 0.1 T.

Izrinjanje magnetnega polja je energijsko zahtevno, zato bi bilo s stališča supraprevodnika ugodnejše, če bi vsaj delno prepuščali magnetno polje. V tem primeru bi se supraprevodno stanje ohranilo tudi pri bistveno višjih jakostih zunanjega magnetnega polja. K sreči se je izkazalo, da take snovi dejansko obstajajo. Leta 1952, kar 41 let po Onnes-ovem odkritju supraprevodnosti, jih je opisal ruski fizik Aleksej Abrisokov in jih imenoval supraprevodniki tipa **II**.



**Slika 2.2:** Shematski diagram odvisnosti termodinamskega kritičnega polja od temperature za a.) supraprevodnik tipa **I** in b.) supraprevodnik tipa **II**.

Supraprevodnik tipa **II** ima dve termodinamični kritični jakosti magnetnega polja; Spodnjo  $H_{C1}$  in zgornjo  $H_{C2}$ . Pri zunanjem magnetnem polju, ki je manjše ob  $H_{C1}$ , se supraprevodnik tipa **II** obnaša enako kot tip **I**. Izrivanje magnetnega polja je popolno. Drugače pa je med  $H_{C1}$  in  $H_{C2}$ . Kljub temu, da se supraprevodno stanje v tem področju še vedno ohranja, pa magnetno polje delno prodira skozi snov v obliki tankih filamentov imenovanih vrtinčne niti. Le te so sestavljene iz vrtinčnih tokov, ki v sredici vrtinčne niti ohranjajo normalno stanje skozi katerega prodira magnetno polje. Vsaka vrtinčna nit nosi natančno določen magnetni pretok  $\Phi_0$ , ki znaša:

$$\Phi_0 = \frac{h}{2e} = 2.061 \cdot 10^{-15} Wb \tag{2.3}$$

kjer je *h* Planck-ova konstanta in *e* osnovni naboj elektrona. Magnetni pretok skozi supraprevodno snov je torej kvantiziran, saj lahko zavzame zgolj vrednosti, ki so večkratnik osnovnega kvanta  $\Phi_0$ . Za supraprevodnike tipa **II**, ki se nahajajo med  $H_{C1}$  in  $H_{C2}$  pravimo da so v mešanem stanju. Če jakost zunanjega magnetnega polja preseže vrednost zgornjega termodinamskega kritičnega polja  $H_{C2}$ , se v snovi vzpostavi normalno stanje.

Supraprevodniki tipa **II** so ponavadi zlitine ali spojine (niobij in vanadij sta izjeme temu pravilu). S tem, da delno prepuščajo magnetno polje, se izognejo energijsko zahtevnemu izrivanju in so tako sposobni prenašati velike gostote tokov, v nekaterih primerih celo do  $10^8 A/cm^2$ .

#### 2.2 Teorija bratov London

Znanstevnika, ki jima dolgujemo prvo fenomenološko teorijo supraprevodnosti, sta brata Fritz in Heinz London. Ni naključje, da sta svoje izsledke prvič predstavila prav leta 1934. Šele odkritje Meissner-jevega pojava v letu 1933 je namreč omogočilo opisovanje pojava supraprevodnosti ne, da bi bilo treba dvomiti v Maxwell-ove enačbe. Brata London sta izkoristila ponujeno priložnost in zapisala sledečo teorijo.

Skupno gostoto nosilcev električnega toka n snovi v supraprevodnem stanju lahko razdelimo na gostoto nosilcev v supraprevodnem stanju  $n_s$  in gostoto nosilcev v normalnem stanju  $n_n$ , pri čemer velja  $n = n_s + n_n$ . Supraprevodni nosilci električnemu toku ne nudijo upora, zato lahko zatrdimo, da se na kristalni mreži ne sipljejo. Morebitno električno polje E jih torej prosto pospešuje, za njihovo gibanje pa velja Newton-ov zakon:

$$m_s \frac{d\vec{v}_s}{dt} = q_s \vec{E} \tag{2.4}$$

kjer je  $m_s$  masa,  $v_s$  hitrost in  $q_s$  naboj supraprevodnega nosilca. Za gostoto su-

praprevodnega toka  $J_s$  lahko zapišemo:

$$\vec{J}_s = n_s q_s \vec{v}_s \tag{2.5}$$

Z upoštevanjem 2.4 in 2.5 pa že dobimo prvo London-ovo enačbo:

$$\Lambda \frac{\partial J_s}{\partial t} - \vec{E} = 0, \qquad \Lambda = \frac{m_s}{n_s q_s^2}$$
(2.6)

kjer je  $\Lambda$  Londonova konstanta. Iz enačbe 2.6 lahko razberemo, da je v primeru, ko se gostota supraprevodnega toka ne spreminja, električno polje enako nič. Dejstvo, da so električni tokovi lahko prisotni tudi brez električnega polja in z njim povezanega potenciala, nedvomno opisuje supraprevodno stanje. Po drugi strani pa vsaka sprememba gostote toka zahteva končno električno polje *E*. Impedanca supraprevodnika za izmenične tokove je torej lahko izjemno majhna, vendar nikoli nična.

Če na enačbi 2.6 izvedemo rotorsko operacijo, lahko z upoštevanjem prve Maxwell-ove enačbe  $rot\vec{E} = -\partial\vec{B}/\partial t$  zapišemo drugo London-ovo enačbo:

$$\Lambda rot \vec{J_s} + \vec{B} = 0, \qquad (2.7)$$

ki jo je možno preoblikovati v

$$\nabla^2 \vec{B} - \frac{1}{\lambda_L^2} \vec{B} = 0, \qquad \lambda_L^2 = \frac{\Lambda}{\mu} = \frac{m_s}{\mu n_s q_s^2}$$
(2.8)

kjer je  $\mu$  permeabilnost snovi,  $\lambda_L$  pa Londonova udorna globina, ki opisuje dogajanje na površini supraprevodnika pri izrivanju magnetnega polja. V preprostem enodimenzionalnem primeru, ko se supraprevodnik rasteza v področje  $x \ge 0$ , gostota zunanjega magnetnega polja  $B_0$  pa ima smer osi x, ima namreč enačba 2.8 rešitev:

$$B(x) = B_0 e^{-\frac{x}{\lambda_L}} \tag{2.9}$$

Zunanje magnetno polje torej uspe prodreti v supraprevodnik, vendar zgolj v ozko področje tik pod površino. V tem področju tečejo tokovi, ki s poljem, ki ga ustvarjajo, izničujejo učinek zunanjega magnetnega polja. Enačba 2.8 torej opisuje Meissner-jev pojav, kar je vsekakor pomemben dosežek.

Teorija bratov London se še danes uspešno uporablja pri obravnavi snovi v prisotnosti majhnih magnetnih polj. Neuporabna pa je v primerih, ko se gostota nosilcev supraprevodnega toka spreminja, saj njihovega števila ne povezuje z magnetnim poljem, gostoto toka ali pa temperaturo. Podobno je tudi pri supraprevodnikih tipa **II**, katerih mešanega stanja se z enačbami 2.6 in 2.8 ne da popisati. Zato je eksperimentalni razvoj področja naravnost zahteval novo teorijo. Na pomembnejši korak naprej pa je bilo treba počakati vse do leta 1950.

### 2.3 Teorija Ginzburg-Landau

Način, s katerim sta svojo teorijo razvila ruska znanstvenika Vitalij Ginzburg in Lev Landau, še danes velja za enega izmed najoriginalnejših pristopov pri teoretskem reševanju fenomenološkega problema. Razvoju sta pristopila z briljantno kombinacijo kvantne mehanike in termodinamike.

V naravi obstaja precej pojavov, pri katerih pride pod določenimi pogoji do prehoda iz urejenega v bolj ali manj neurejeno stanje. Klasičen primer je prehod tekočine v plin, do katerega pride, če tekočino segrejemo do vrelišča. Vsakemu takemu sistemu lahko pripišemo ureditveni parameter, ki podaja stopnjo urejenosti sistema in zavzame visoko vrednost v urejenem in nizko v neurejenem stanju. V našem primeru prehoda tekočine v plin bi kot ureditveni parameter lahko definirali kar gostoto.

Podobno lahko razmišljamo v primeru supraprevodnikov. Pri ohlajevanju pod kritično temperaturo namreč snov preide v urejeno stanje, kar preprečuje sipanje nosilcev toka. Kot merilo stopnje urejenosti se sama po sebi ponuja gostota supraprevodnih nosilcev, ki je visoka v supraprevodnem stanju in nizka oziroma nična v normalnem stanju. Ginzburg in Landau sta šla korak dalje in za ureditveni parameter definirala kompleksno psevdovalovno funkcijo  $\psi(\vec{r})$  v naslednji obliki:

$$\psi(\vec{r}) = |\psi(\vec{r})|e^{j\varphi(\vec{r})} \tag{2.10}$$

kjer je  $\varphi(\vec{r})$  faza,  $|\psi(\vec{r})|$  je enak korenu iz gostote supraprevodnih nosilcev, j pa je imaginarna enota. S tako definicijo ureditvenega parametra sta potem preko

minimizacije izraza za prosto energijo [4]<sup>1</sup> izpeljala dve osnovni relaciji imenovani Ginzburg-Landau-ovi enačbi.

$$\alpha \psi + \beta |\psi|^2 + \frac{1}{2m} (j\hbar\nabla - 2e\vec{V}_m)^2 \psi = 0$$
(2.11)

$$\vec{J} = \frac{e}{m} \left[ \psi(-j\hbar\nabla - 2e\vec{V}_m)\psi \right]$$
(2.12)

V enačbi najdemo  $\alpha$  in  $\beta$ , ki sta fenomenološka parametra, za katere velja  $\alpha = a(T-T_C)$  in  $\beta = b$ , kjer sta a in b konstanti. Sledi ureditveni parameter  $\psi$  in njegov gradient, vektorski magnetni potencial  $\vec{V}_m$ , ki je z gostoto magnetnega polja povezan z  $\vec{B} = rot \vec{V}_m$ , Planck-ova konstanta  $\hbar$  ter naboj e in masa m elektrona. Na tem mestu velja poudariti, da sta enačbi 2.11 in 2.12 zapisani z upoštevanjem, da je nosilec supraprevodnega toka sestavljen iz dveh elektronov. Sledi torej  $m_s = 2m$  in  $q_s = 2e$ . V letu 1950 ni bilo nobenega razloga za to predpostavko, zato so bile enačbe, ki sta jih zapisala Ginzburg in Landau rahlo drugačne.

Teorija Ginzburg-Landau nam torej daje dve sklopljeni diferencialni enačbi, z rešitvijo katerih lahko obravnavamo supraprevodno stanje tudi v primeru spreminjajoče se gostote supraprevodnih nosilcev  $n_s$ . Reševanje takih enačb v splošnem zahteva uporabo numeričnih metod, v nekaterih poenostavljenih primerih pa lahko do rešitev pridemo analitično. Tako lahko v primeru, ko je zunanje polje majhno, ureditveni parameter pa se ne spreminja pokažemo, da je teorija bratov London zgolj posebni primer teorije Ginzburg-Landau, kjer je Ginzburg-Landau-ova udorna globina podana z:

$$\lambda_{GL}^2 = \frac{m}{2e^2|\psi_0|^2\mu}.$$
(2.13)

 $\lambda_{GL}$  se od London-ove udorne globine  $\lambda_L$ , podane z enačbo 2.8 razlikuje zgolj v členu, ki govori o gostoti nosilcev supraprevodnega toka in pa seveda v dejstvu, da v enačbi 2.8 še nismo upoštevali, da je  $m_s = 2m$  in  $q_s = 2e$ .

Če dopustimo spreminjanje ureditvenega parametra, izključujemo pa kakršnokoli magnetno polje, lahko izpeljemo Ginzburg-Landau-ovo koherenčno dolžino

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Originalna publikacija, izdana v *Zh. Eksperim. i Teor. Fiz.* **20** leta 1950, nam na žalost ni dostopna. Zato tukaj citiramo [4].

 $\xi_0$ , ki podaja tipično razdaljo na kateri se ureditveni parameter spreminja.

$$\xi_0 = \frac{\hbar^2}{2m|\alpha|} \tag{2.14}$$

Koherenčna dolžina in vdorna globina sta s termodinamskim kritičnim poljem povezana z naslednjo relacijo:

$$H_C \lambda_{GL} \xi_0 = \frac{\hbar}{2e\mu\sqrt{2}}.$$
(2.15)

Kvocient vdorne globine in koherenčne dolžine pa imenujemo Ginzburg-Landauov parameter  $\kappa$ .

$$\kappa = \frac{\lambda_{GL}}{\xi_0} \tag{2.16}$$

 $\kappa$  je zelo uporaben parameter saj njegova vrednost natančno razločuje med supraprevodniki tipa I in tipa II.

Glede na njegovo vrednost ločimo dva različna primera:

- $\kappa \leq 1/\sqrt{2}$  Supraprevodno stanje se pojavi, če je zunanje magnetno polje manjše od gostote termodinamskega kritičnega polja. Meissner-jev pojav je popoln in opravka imamo s supraprevodnikom tipa **I**.
- $\kappa \ge 1/\sqrt{2}$  Supraprevodno stanje se lahko pojavi tudi pri zunanjih poljih, ki so močnejša od kritičnega polja. Seveda pa v področju med  $B_{C1}$  in  $B_{C2}$  izrivanje polja ni več popolno. Snov je torej supraprevodnik tip **II**.

Dejstvo, da sta Ginzburg in Landau dopustila supraprevodno stanje tudi nad termodinamskim kritičnim poljem, štejemo za poseben uspeh njune teorije. Velja namreč poudariti, da sta obstoj supraprevodnikov tipa **II** predvidela kar dve leti pred njihovim odkritjem. Pokazala sta tudi, da magnetni pretok skozi supraprevodnik ne more zavzeti kakršne koli vrednosti, pač pa le večkratnik nekega osnovnega pretoka, ki znaša:

$$\Phi_0 = \frac{h}{2e} = 2.06 \cdot 10^{-15} Wb \tag{2.17}$$

Magnetno polje zato prodira skozi supraprevodnik v obliki mikroskopskih filamentov, imenovanih vrtinčne niti, od katerih vsak nosi magnetni pretok  $\Phi_0$ . SePOGLAVJE 2. SUPRAPREVODNOST

stavljene so iz obroča supraprevodnega toka, ki v svoji notranjosti vzdržuje normalno stanje, skozi katerega prodira magnetno polje. Izpeljala sta tudi potek jakosti lokalnega magnetnega polja  $\vec{h}$  za katerega velja:

$$h(r) = \frac{\Phi_0}{2\pi\lambda^2\mu} \sqrt{\frac{\lambda}{r}} e^{-\frac{r}{\lambda}} \quad r \to \infty$$
(2.18)

$$h(r) = \frac{\Phi_0}{2\pi\lambda^2\mu} \left[ \ln\frac{\lambda}{r} + 0.12 \right] \quad \xi \ll r \ll \lambda \tag{2.19}$$

kjer je *r* razdalja od središča vrtinčne niti. Magnetno polje začne prodirati skozi



**Slika 2.3**: Grafična ponazoritev a.) vrtinčnih tokov in magnetnega polja v tankem supraprevodniku in b.) poteka ureditvenega parametra in jakosti magnetnega polja v vrtinčni niti.

supraprevodnik takoj, ko postane to energijsko ugodno. To se zgodi pri gostoti magnetnega polja  $B_{C1}$  za katero velja:

$$B_{C1} = \frac{\Phi_0}{2\pi\lambda^2} \ln\left(\frac{\lambda}{\xi}\right) \tag{2.20}$$

Teorija Ginzburg-Landau torej uspešno opisuje osnovne lastnosti supraprevodnikov, prodiranje magnetnega polja skozi snov, kvantizacijo magnetnega pretoka, obliko vrtinčnih niti ter podaja relacije med osnovnimi veličinami. Vpeljuje tudi ureditveni parameter in z njim na relativno enostaven način podaja kvantno mehansko naravo supraprevodnega stanja.

Ta vsekakor zelo uspešna teorija pa ima tudi pomanjkljivost, med katerimi je verjetno najpomembnejša ta, da k problemu pristopa fenomenološko. Sam mehanizem supraprevodnosti zato ostaja skrit. To je verjetno tudi eden izmed razlogov, da tej teoriji v času njene objave niso pripisovali takšne teže kot ji gre danes in to kljub temu, da definicija ureditvenega parametra že nakazuje rešitev mikroskopskega problema supraprevodnosti. Če namreč elektronu, v skladu z Schrödingerjevo enačbo[5], pripišemo valovno funkcijo  $\Psi(\vec{r}, t)$ , potem kvadrat absolutne vrednosti te funkcije podaja verjetnost, da se v danem času t elektron nahaja v okolici točke  $\vec{r}$ . Elektroni namreč spadajo v skupino fermionov, za katere velja Pauli-jevo izkjučitveno načelo, po katerem se v danem sistemu niti dva fermiona ne moreta nahajati v istem kvantnem stanju. Vsakemu elektronu pripada svoja valovna funkcija in z njo povezana verjetnostna amplituda. Po drugi strani pa za bozone izključitveno načelo ne velja, zato se jih poljubno število lahko nahaja v istem stanju, njihove lastnosti pa popisujejo identične valovne enačbe. Kvadrat absolutne vrednosti valovne funkcije, ki naenkrat opisuje veliko število delcev pa ne opisuje zgolj verjetnosti, da bomo posamezen delec nekje našli, pač gostoto teh delcev v danem volumnu. In če se sedaj spomnimo enačbe 2.10, ki na začetku tega poglavja podaja ureditveni parameter, naletimo na presenetljivo dejstvo. Ginzburg in Landau sta namreč z zahtevo, da je kvadrat absolutne vrednosti kvazivalovne funkcije supraprevodnega stanja enak gostoti nosilcev nakazala, da bi nosilci supraprevodnega toka lahko bili bozoni. Vendar sama te trditve nista nikoli zapisala.

### 2.4 Teorija BCS

V letu 1957 so ameriški znanstveniki John Bardeen, Leon Cooper in Robert Schrieffer z razvojem tako imenovane teorije BCS [6] nakazali pot k razumevanju mikroskopskega mehanizma supraprevodnosti. Ta pot do današnjega dne še ni v celoti prehojena, saj skokovit razvoj eksperimentalne tehnike postavlja vedno nova vprašanja, od katerih mnoga ostajajo izven dosega teoretičnih obravnav. Kljub temu pa ostaja teorija BCS temelj za razvoj novih pristopov pri opisovanju supraprevodnega stanja. Teoriji BCS sta botrovala dva dogodka. Prvi je bil odkritje izotopskega pojava, po katerem dva različna izotopa iste snovi preideta v supraprevodno stanje pri različnih temperaturah. Za preproste kovine velja kar:

$$T_c \sim M^{\alpha} \tag{2.21}$$

kjer je *M* atomska masa izotopa,  $\alpha$  pa je konstanta z vrednostjo približno 1/2. Povsem naravno se postavi vprašanje, zakaj masa iona vpliva na lastnost, za katero naj bi skrbeli izključno elektroni.

Drugi korak je naredil Leon Cooper, eden izmed odkriteljev teorije BCS. Obravnaval je prevodno snov pri absolutni ničli, za katero je značilno, da ima vsa energijska stanja pod Fermijevim nivojem popolnoma zasedena. Takemu modelu je tik nad Fermijev nivo dodal dva elektrona, za katera je privzel, da med njima obstaja neka privlačna sila. Z relativno kompliciranim matematičnim formalizmom [7], ki se mu bomo v korist preglednosti v tem delu izognili, je uspel dokazati, da se v takem primeru elektrona sklopita, saj je skupna energija para manjša kot vsota energij vsakega posameznega elektrona. Načelno bi se lahko sklopila katera koli dva elektrona, vendar pa je zmanjšanje skupne energije največje, če se v par ujameta elektrona z enako, vendar po predznaku nasprotno gibalno količino *p* in nasprotnim spinom. Tak par označimo z  $(+p_i \uparrow, -p_i \downarrow)$ . Rezultat je torej delec brez spina, ki ga zato uvrščamo v razred bozonov, privlačno silo, ki povzroči njegov nastanek, pa pripišemo fononskemu mehanizmu. Elektron, ki se giblje skozi kristalno mrežo, namreč zaradi svojega negativnega naboja privlači pozitivne ione v rešetki. Ioni zato zanihajo okoli svojih ravnovesnih leg. Zaradi elastičnih sklopitvenih sil med ioni se nihanje prenaša po celotni kristalni mreži v obliki valovanja, ki je akustične narave. Tako kot lahko pri svetlobi množino elektromagnetnega valovanja nadomestimo s predstavo o fotonskem plinu, lahko akustično nihanje rešetke ponazorimo s plinom navideznih delcev fononov. Le ti imajo gibalno količino  $p_f = \hbar k$  in energijo  $E_f = \hbar \omega$ , kjer sta k valovno število in  $\omega$  krožna frekvenca elastičnega valovanja, ki jo pri obravnavanju trdnih snovi imenujemo Debye-va frekvenca  $\omega_D$ . Nihanje , ki je posledica gibanja elektrona skozi kristalno mrežo, povzroči zgostitev pozitivnega naboja v področju za elektronom, kar deluje privlačno za drugi elektron. Dva elektrona v prevodniku se

torej s posredovanjem rešetke lahko privlačita, pri čemer silo posreduje izmenjava fononov. Če naj privlačna sila med elektronoma v paru prevlada nad Coulomb-sko odbojno silo, ki nastopa zaradi enakosti v naboju dveh elektronov, potem mora imeti dolg doseg in biti relativno močna.

Prvemu pogoju ni težko zadostiti, saj je Fermijeva hitrost  $v_F$ , s katero potuje elektron po mreži precej večja kot hitrost akustičnega valovanja v snovi. Elektron in z njim naboj, ki je vzrok za odbojno silo, se torej s področja, kjer je povzročil zgostitev pozitivnega naboja umakne preden se motnja izniha. Privlačni sili torej ni težko nadvladati Coulomb-ske odbojnosti. Kljub temu pa velja poudariti, da imajo zgoraj zapisane misli zanimivo posledico. Elektronov, ki pripadajo enem Cooper-jevemu paru namreč ne gre iskati blizu drug drugemu, pač pa na razdalji, ki se na nivoju kristalne mreže smatra za nenavadno veliko. Leon Cooper je to razdaljo izpeljal in jo imenoval koherenčna dolžina  $\xi_0$ .

$$\xi_0 = \frac{\hbar v_F}{\pi W_-} \tag{2.22}$$

 $\hbar$  je Planckova konstanta,  $v_F$  je Fermijeva hitrost,  $W_-$  pa energija para. Koherenčna dolžina ima v različnih kovinah različne vrednosti. Pri čistem aluminiju je naprimer  $\xi_0 = 16000$ Å, v niobiju pa  $\xi_0 = 380$ Å. Zanimivo je predvsem dejstvo, da sta partnerja v Cooper-jevem paru daleč narazen, medtem ko je lahko nek drugi elektron, ki pripada drugemu paru, le nekaj Å daleč.



**Slika 2.4**: Grafična ponazoritev privlačne sile med elektronoma, ki nastane kot posledica deformacije kristalne mreže.

Drugi pogoj za prevlado privlačne sile, ki pravi da mora biti elektronsko fononska interakcija relativno močna, pa stoji tako kot je zapisan. Dobri supraprevodniki (tisti, ki preidejo v supraprevodno stanje pri visokih temperaturah) pri sobni temperaturi slabi prevodniki. Prevodnost snovi v normalnem stanju je namreč pri dani temperaturi odvisna od sipanja elektronov na termično vzbujeni rešetki, kar ni nič drugega kot elektronsko fononska interakcija, ki jo podaja elektronsko fononska sklopitvena konstanta  $\lambda_{ep}$ . Če je snov slab prevodnik, je sklopitev relativno močna in povsem upravičeno lahko pričakujemo, da bo dober supraprevodnik. In obratno; najboljši prevodniki, kot so zlato, baker ali srebro, ne preidejo v supraprevodno stanje niti pri najnižjih temperaturah.

Kljub temu, da je Cooper-jev model interakcije dveh elektronov v prisotnosti zasedenih Fermijevih nivojev, popolnoma hipotetičen, pa ne moremo zanikati njegovega pomena, saj nakazuje možnost obstoja elektronskega para, katerega skupna energija je manjša kot energija dveh posameznih elektronov. V tem smislu je teorija BCS posplošitev Cooper-jevega modela iz dveh na veliko število elektronov, ki jih ponavadi najdemo v prevodnikih. Tudi za elektrone z energijami rahlo pod Fermijevim nivojem se da dokazati obstoj privlačne sile, kar vodi do sklapljanja v pare in s tem do nestabilnosti osnovnega stanja. Sklapljanje se namreč nadaljuje do ravnotežne točke, ko se skupna energija sistema toliko zniža, da postane vezalna energija za še en par enaka nič. Fermi-Dirac-ova porazdelitev elektronov po energijskih nivojih se podre, saj so Cooper-jevi pari bozoni in se zato pokoravajo Bose-Einstein-ovi porazdelitvi. To dejstvo ima za posledico, da se lahko poljubno število parov nahaja v enakem kvantnem stanju. Elektroni v vseh Cooper-jevih parih nihajo z enotno krožno frekvenco, ki znaša  $2W_F/\hbar$ . Teorija BCS celo dokaže, da je s stališča sistema energijsko ugodnejše, če se faze sklopijo. Opravka imamo torej z visoko koreliranim in koherentnim pojavom, kar preprečuje sipanje posameznih elektronov in povzroča nično upornost. Fenomen neskončne prevodnosti pa si lahko poenostavljeno ponazorimo tudi na sledeči načnin. Ker se v par sklapljajo elektroni z enakimi, vendar po predznaku nasprotnimi gibalnimi količinami, lahko za celoten par privzamemo gibalno količino nič. Iz de Broglie-ve relacije ( $p = h/\lambda$ , kjer je  $\lambda$  valovna dolžina) lahko sklepamo, da gre valovna dolžina para proti neskončnosti. In če naj se delec z dano valovno dolžino  $\lambda$  siplje, mora biti motnja enakega velikostnega razreda kot  $\lambda$ . V primeru neskončne valovne dolžine, je tak pojav malo verjeten.

Če hočemo Cooper-jev par razbiti, je za to potrebna energija  $2\Delta$ , ki pri absolutni ničli znaša:

$$2\Delta(0) = \hbar \omega_D e^{-\frac{1}{\lambda_{ep}}} \tag{2.23}$$

Podobno kot pri polprevodnikih imamo torej tudi pri supraprevodnikih prepovedano področje, ki loči med nosilci normalnega in supraprevodnega toka. Razlika je le v širini področja. Medtem ko smo pri polprevodnikih navajeni operirati z eV, pa so pri supraprevodnikih širine reda nekaj meV. Širina prepovedanega področja se s temperaturo spreminja. Naraščajoča temperatura namreč povečuje termično nihanje kristalne mreže. Število termičnih fononov v snovi zato narašča, energija potrebna za razbitje para pa upada. Tako se razmerje med širino pri dani temperaturi  $2\Delta(T)$  in širino pri absolutni ničli  $2\Delta(0)$  spreminja od 1 pri T = 0 do 0 pri  $T = T_C$ . V bližini absolutne ničle razmerje rahlo linearno upada, medtem ko pri kritični temperaturi  $T_C$  velja naslednji približek:

$$\frac{\Delta(T)}{\Delta(0)} = 1.74 \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad T \sim T_C$$
(2.24)

Eden pomenbnejših rezultatov teorije BCS pa je vsekakor povezava širine prepovedanega področja s kritično temperaturo.

$$2\Delta(0) = 3.52k_B T_C \tag{2.25}$$

Numerični faktor 3.52 je bil večkrat eksperimentalno preverjen, dobljene vrednosti pa nakazujejo rahlo neujemanje, saj rezultati meritev pri različnih materialih nihajo med 3 in 4.5. Na še večji zadržek naletimo, če iz enačbe 2.25, ob upoštevanju 2.23, izrazimo kritično temperaturo  $T_C$ ,

$$T_C = \frac{1}{3.52} \theta_D e^{-\frac{1}{\lambda_{ep}}} \tag{2.26}$$

kjer je  $\theta_D$  Debye-va temperatura, ki je z Debye-vo frekvenco v sledeči zvezi:  $\hbar \omega_D = k_B \theta_D$ . Največja vrednost kritične temperature, ki jo lahko izračunamo ob upoštevanju najbolj ugodne kombinacije lastnosti znanih snovi, namreč znaša 25 K. Zato ni nenavadno, da smo od odkritja visokotemperaturnih supraprevodnikov v letu 1986 pa vse do danes priča razvoju kopice teorij, ki se trudijo pojasniti nenavadne lastnosti novoodkritih snovi. Večinoma so si edine v tezi, da gre pri supraprevodnosti za parjenje dveh elektronov. Do razlik prihaja pri opisu fizikalnega pojava, ki posreduje privlačno silo, oziroma podaja način parjenja. Kljub velikim naporom, pa do dneva nastanka tega dela mikroskopski mehanizem supraprevodnosti ni zadovoljivo pojasnjen. Raziskovalci na tem področju tako, kljub dinamičnemu eksperimentalnemu dogajanju, ostajajo brez pomembnega orodja.

#### 2.5 Supraprevodne snovi

Kot že rečeno, se je področje raziskav supraprevodnosti začelo s študijem lastnosti nekaterih elementov. Seveda pa prvoodkrito živo srebro ni ostalo edini element, ki se uvršča med supraprevodnike. V kasnejših letih se je namreč izkazalo, da je takih elementov kar precej. Njihove kritične temperature in položaj v periodnem sistemu elementov prikazuje slika 2.5. Izstopa vsekakor niobij s kritično



**Slika 2.5**: Položaj supraprevodnih osnovnih elementov v periodnem sistemu ter njihove kritične temperature.

temperaturo 9.2 K. Po drugi strani pa iz razlogov, ki smo jih navedli v prejšnjem poglavju, med njimi ne najdemo dobrih prevodnikov kot so zlato, srebro ali pa baker. Dobra stran supraprevodnih elementov je v tem, da se da njihove lastnosti lepo opisati z BCS teorijo. Tako naprimer izmerjene vrednosti numeričnega
faktorja iz enačbe 2.25 komaj za nekaj odstotkov odstopajo od teoretične predpostavke. Podobno je tudi z izotopskim pojavom. Kljub temu pa supraprevodni elementi nikoli niso našli poti do praktične uporabe. Razlog tiči v relativno nizkih vrednostih termodinamskih kritičnih polj in z njimi povezanimi vrednostmi kritičnih tokov, ki so tem snovem lastni. Tudi na tem področju ostaja rekord v rokah niobija, gostota kritičnega polja pa je kljub temu skromna (0.2 T). Supraprevodni elementi tako niso bili pravi konkurenti klasičnim vodno hlajenim bakrenim prevodnikom, v katerih gostote toka dosegajo do 2000 A/cm<sup>2</sup>. Zato je bil nujen razvoj novih materialov.

A-15 spojina	$T_C$ [K]	$B_C$ [T]
V <sub>3</sub> Ga	15.4	23
V <sub>3</sub> Si	17.1	23
V <sub>3</sub> Ge	7.0	18
Nb <sub>3</sub> Al	18.9	33
Nb <sub>3</sub> Ga	20.3	34
Nb <sub>3</sub> Si	18.0	33
Nb <sub>3</sub> Ge	23.0	38
Nb <sub>3</sub> Sn	18.4	24

**Tabela 2.1**: Kritične temperature in gostote termodinamskega kritičnega polja za nekatere A-15 spojine.

Kovinske spojine so bile prve, ki so se spopadle s klasičnimi prevodniki. Najuspešnejše so vsekakor takoimenovane A 15 spojine, ki nastopajo v obliki  $A_3B$ . Aje lahko katerikoli izmed supraprevodnih elementov, medtem ko je B lahko supraprevodni element ali pa element iz kolone **III** (Al, Ga, In, Tl), kolone **IV** (Si, Ge, Sn, Pb), kolone **V** (P, As, Sb, Bi) ali pa kolone **VI** (Te). Izmed skupno 140 kombinacij jih je kar 60 supraprevodnih, najboljše med njimi pa so navedene v tabeli 2.1. Napredek je viden tako pri kritični temperaturi kakor tudi pri termodinamskem kritičnem polju, saj se najboljši predstavnik te skupine ponaša z  $T_C = 23$  K in  $B_C = 38$  T. Težave pa nastanejo, če poizkusimo obnašanje A-15 spojin ponazoriti z obstoječimi teorijami, saj vrednost  $2\Delta/k_BT_C$  iz enačbe 2.25 niha med 0.2 in 4.8. Tudi elektronsko fononske sklopitvene konstante  $\lambda_{ep}$  se močno spreminjajo, medtem ko izotopski pojav sploh ni prisoten. Kljub temu pa tem snovem ne moremo zanikati tehničnega pomena.

Še odpornejše na zunanje magnetno polje pa so spojine, ki spadajo v razred Chevrel-ovih faz. V njihovi strukturni formuli  $MMo_6X_8$ , M označuje kovine, X pa S, Se ali Te. Tako naprimer  $PbMo_6S_8$  preide v supraprevodno stanje pri 15 K in v njem ostane vse do 60 T zunanjega magnetnega polja. Vendar pa kljub temu, da gostote kritičnih tokov presegajo  $10^5$  A/cm<sup>2</sup>, te snovi zaradi svoje krhkosti niso uporabne za konstrukcijo električnih vodnikov.

V tem pogledu so uspešnejše zlitine, saj je njihova obdelava relativno enostavna, lastnosti pa relativno dobre. Kot primer vzemimo *NbTi*. Z  $T_C = 9$  K,  $B_C = 14$  T in  $J_C = 10^4$  A/cm<sup>2</sup> je omogočil izdelavo supraprevodnih magnetov, ki se dandanes uporapljajo v fiziki osnovnih delcev ter sistemih za shranjevanje energije.

V zadnjem času, pa smo priča poročilom o supraprevodnih pojavih v snoveh, pri katerih tega ne bi pričakovali. Tak primer je vsekakor [TMTSF]<sub>2</sub>*PF*<sub>6</sub>. Kratica TMTSF označuje tetrametiltetraselenafulvalen, ki z *PF*<sub>2</sub> tvori organsko sol. Le ta preide pod določenimi pogoji v supraprevodno stanje, zato spada [TMTSF]<sub>2</sub>*PF*<sub>6</sub> v kategorijo organskih supraprevodnikov, v kateri najdemo še več podobnih snovi [8]. Podobno nenavaden je tudi pojav supraprevodnosti v dopiranih fulerenih *C*<sub>60</sub>, pri katerih je vsaka molekula sestavljena iz šestdesetih atomov ogljika, povezanih v nogometni žogi podobno obliko. Če tako molekulo dopiramo z alkalnimi kovinami, dobimo supraprevodne snovi z relativno ugodnimi kritičnimi temperaturami. Tipična predstavnika sta naprimer  $K_3C_{60}$  z  $T_C$  = 18 K in  $Rb_3C_{60}$  s  $T_C$  = 30 K. Tovrstne snovi za enkrat ne kažejo tehnične uporabnosti, so pa kljub temu zanimive, saj omogočajo vpogled v fenomen supraprevodnosti z drugega zornega kota.

Zgoraj opisane materiale imenujemo klasični supraprevodniki. Odkritja zadnjega desetletja [1] pa so v to razvrstitev vnesla novo kategorijo imenovano visokotemperaturni supraprevodniki. Do dneva nastanka tega dela je bilo odkritih več kot dvajset predstavnikov tega razreda. Zanje je značilno, da so si po strukturi dokaj podobni, saj večinoma spadajo med kovinske okside. Za razliko od klasičnih oksidov, ki so večinoma izolatorji, pa se visokotemperaturni supraprevodniki pri sobni temperaturi obnašajo kovinsko, pri zadostnem znižanju temperature pa preidejo v supraprevodno stanje. To jim omogoča zapletena in močno anizotropna Perovskitna strukura<sup>2</sup>. Ker pa so si visokotemperaturni supraprevodniki močno podobni, si bomo njihovo kristalografsko strukturo in osnovne lastnosti ogledali kar na primeru  $YBa_2Cu_3O_7$ , ki je snov, s katero smo izvajali v tem delu opisane meritve.

#### 2.6 YBCO

 $YBa_2Cu_3O_7$  je, tako kot večina visokotemperaturnih supraprevodnikov, bakrov oksid. Njegovo kristalno strukturo prikazuje slika 2.6. Dimenzije osnovne celice so a = 3.82 Å, b = 3.89 Å in c = 11.68 Å [9]. Itrijev ion, ki skupaj z dvema Barijevema ionoma predstavlja nekakšno vertikalno hrbtenico strukture, je vkleščen med dve  $CuO_2$  ravnini, za kateri velja prepričanje, da igrata odločilno vlogo pri pojavu supraprevodnosti. Ti ravnini sta od ostalega dela mreže sorazmerno dobro izolirani. Podobno lahko zatrdimo tudi za tako imenovane CuO verige, ki jih najdemo na skrajnem zgornjem in spodnjem robu osnovne celice. Visokotemperaturni supraprevodniki so torej večplastne, kvazi dvo-dimenzionalne strukture, kar ima za posledico močno anizotropnost. Tako je naprimer prevodnost v *ab* smeri, ki jo pripisujemo  $CuO_2$  ravninam, kar desetkrat večja kot vzdolž *c* osi. To pa še zdaleč ni vse saj je, kot bomo videli kasneje, anizotropija prisotna tudi v ostalih lastnostih te zanimive snovi.

Fizikalne lastnosti  $YBa_2Cu_3O_7$  se močno spreminjajo s koncentracijo kisika v snovi. Le to lahko reverzibilno speminjamo od  $O_6$  do  $O_7$ . Zato se je tudi uveljavila oznaka  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , kjer je  $\delta$  število med 0 in 1. Pri spreminjanju koncentracije kisika ostajajo mesta v  $CuO_2$  ravninah popolnoma zasedena, spreminja pa se zasedenost kisikovih mest, ki smo jih na sliki 2.6 označili z O(1) in O(5). Tako sta ti dve mesti pri  $YBa_2Cu_3O_6$  nezasedeni, snov pa je v tem primeru antiferomagnetni izolator. To lastnost izgubi šele, če ga segrejemo nad neko kritično temperaturo  $T_N$ , ki v tem primeru znaša 420°C. Pri dodajanju kisika se zasedejo tako mesta

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Perovskite je ime majhne ruske vasice, v kateri so kristalografi, v letih po drugi svetovni vojni, sintetizirali in analizirali kopico zelo podobnih, vendar na žalost nesupraprevodnih, snovi.



Slika 2.6: Struktura osnovne celice *YBa*<sub>2</sub>*Cu*<sub>3</sub>*O*<sub>7</sub>.

O(1), kakor tudi mesta O(5), zaradi česar se v strukturi pojavi določen nered. Rezultat je sprememba lastnosti snovi. Pri koncentraciji  $O_{6.3}$  se antiferomagnetna lastnost izgubi in  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  postane normalni izolator. To lastnost ohrani vse dokler koncentracija ne doseže vrednosti  $O_{6.4}$ . Takrat preide v kovinsko fazo, ki postane pri dovolj nizki temperaturi supraprevodna. Z nadalnjim dodajanjem kisika se kritična temperatura veča in doseže maksimalno vrednost  $T_C = 92$  K pri  $O_{6.9}$ . Ko se koncentracija kiska približa  $O_7$ , se kisikovi atomi uredijo na mestih O(1), medtem ko ostanejo mesta O(5) popolnoma prazna. Urejeni kisikovi atomi tvorijo skupaj z bakrovimi atomi že omenjene *CuO* verige.

Spreminjanje lastnosti snovi s spreminjanjem koncentracije kisika je vsekakor tehnično izjemno zanimivo, saj ponuja možnost reverzibilne obdelave vzorca. Kot bo opisano v nadaljevanju tega dela, smo to možnost izkoristili in skonstruirali sistem za lasersko risanje, s katerim smo v supraprevodne filme vtisnili različne geometrične strukture. Kljub temu, da se je metoda laserskega risanja izkazala za izjemno uspešno, je treba zapisati, da je razumevanje faznega diagrama prikazanega na sliki 2.7, kristalna kemija ter izdelava in stabilnost visokotemperaturnih



**Slika 2.7**: Poenostavljeni fazni diagram za  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , ki prikazuje odvisnost lastnosti snovi od koncentracije kisika.

supraprevodnih filmov še vedno v fazi razvoja, zato je tehnična uporaba teh fenomenov netrivialni problem.

Povrnimo se sedaj k obravnavani snovi. Kot smo že zapisali je maksimalna kritična temperatura, ki jo  $YBa_2Cu_3O_7$  lahko doseže, 92 K. Če uporabimo BCS teorijo, lahko preko enačbe 2.25 izračunamo širino prepovedanega področja  $2\Delta(0)$ , ki znaša 28 meV. To je samo po sebi precej višja vrednost kot smo je vajeni pri klasičnih supraprevodnikih. Kljub temu pa so meritve tunelskih pojavov ter frekvenčnih odvisnosti prevodnosti pokazale, da je dejanska širina prepovedanega področja še večja in znaša približo 50 meV [10]. Podobno je tudi s koherenčno dolžino  $\xi_0$ . Po enačbi 2.22, ki pravi, da je  $\xi_0$  sorazmeren z  $v_F/T_C$ , bi lahko, glede na visoko kritično temperaturo, pričakovali kratko koherenčno dolžino. V resnici je vrednost  $\xi_0$  izjemno majhna, saj je zaradi majhne gostote nosilcev v kovinskih oksidih manjša tudi fermijeva hitrost  $v_F$ . Tako je v  $YBa_2Cu_3O_7$  koherenčna dolžina v *ab* ravnini  $\xi_{ab} = 15$ Å, v *c* smeri pa zgolj  $\xi_c = 2$ Å, kar ponovno kaže na močno anizotropičnost. Dejstvo, da imamo opravka z majhno gostoto nosilcev, ima za posledico velike vrednosti vdornih globin  $\lambda$  (enačba 2.8 oziroma 2.13). Tudi  $\lambda$  je močno anizotropna saj pri absolutni ničli znaša  $\lambda_{ab}^{(0)} = 150$  nm v absmeri in  $\lambda_c^{(0)} = 600$  nm v *c* osi [10]. Glede na vrednost  $\lambda$  in  $\xi_0$  lahko zaključimo,

da je  $YBa_2Cu_3O_7$  supraprevodnik tip **II**, saj je vrednost Ginzburg-Landau-ovega parametra  $\kappa$  precej večja od  $1/\sqrt{2}$ . Nenazadnje velja omeniti še, da je  $YBa_2Cu_3O_7$ močno odporen na zunanje magnetno polje. Gostota termodinamskega kritičnega polja  $B_{c2}^{(0)}$  je namreč 150 T v *ab* ravnini in 40 T v *c* smeri.

### Poglavje 3

# Odziv supraprevodnikov na energijske motnje

V prejšnjem poglavju smo ugotovili, da se v supraprevodni snovi pri dani temperaturi T, ki je nižja od kritične temperature  $T_c$ , nahajajo tako nosilci supraprevodnega toka (Cooper-jevi pari) z gostoto  $n_s$ , kakor tudi njihovi sorodniki v normalnem stanju (elektroni) z gostoto  $n_n$ , pri čemer velja  $n = n_s + n_n$ . Kljub temu, da so supraprevodni nosilci sposobni prevajati velike gostote tokov in da v supraprevodnem stanju vztrajajo tudi pri visokih gostotah zunanjega magnetnega polja, pa jih od normalnega stanja loči zgolj ozko prepovedano področje. Le to v primeru visokotemperaturnih supraprevodnikov znaša komaj nekaj deset meV, pri klasičnih supraprevodnikih pa še mnogo manj. Zato ni nenavadno, da se te snovi izjemno burno odzovejo na zunanjo energijsko motnjo. Le ta je lahko vstop nabitega delca v snov, toplotna motnja ali pa obsevanje s svetobo oziroma elektromagnetnim valovanjem. Pomembno je le, da je energija osnovnega kvanta motnje večja od širine prepovedanega podočja. Ta pogoj pa ni prestrog, saj nam relacija za energijo E = hv pove, da na tak način iz naše študije izločimo zgolj elektromagnetna valovanja s frekvencami  $\nu$  manjšimi od  $10^{11}$  Hz, ki zaradi majhne energije osnovnih kvantov niso sposobna razbijati Cooper-jevih parov. Nad tem dejstvom pa ne gre žalovati, saj istočasno omogoča uspešno uporabo supraprevodnikov v mikrovalovni in radiofrekvenčni tehniki. Za študij odzivov supraprevodnikov na energijske motnje nam še vedno ostaja dalnje mikrovalovno območje ter področje infrardeče, vidne in ultraviolične svetlobe. V tem delu bomo uporabljali vidno svetlobo. Stanje tehnike nam namreč na tem področju ponuja izjemno uporabno orodje; laserje. Z uporabo klasičnih optičnih metod lahko lasersko svetlobo zbiramo, atenuiramo, projiciramo na natančno določeno mesto ter moduliramo. Nekateri laserji pa dajejo izjemno kratke svetlobne sunke, kar se bo tudi izkazalo za uporabno.

V naslednjem razdelku si bomo zato ogledali mikroskopsko sliko procesov v supraprevodniku, po motnji, ki jo povzroči absorbirani foton. Seveda se dogajanje, razen v začetni fazi, v ničemer ne razlikuje od dogajanja, ki bi ga povzročila kakšna druga energijska motnja. Model, ki ga bomo opisali, bo zato služil kot vodilo pri opazovanju učinka energijskih motenj na makroskopskem nivoju. Proces bomo ilustrirali v diagramu, ki podaja odvisnost energije elektronov od valovnega števila. Slika je povsem ekvivalentna energijskim diagramom, ki smo jih elektrotehniki vajeni iz študija polprevodnikov, le da upošteva valovno število, medtem ko ga klasični energijski diagrami zanemarjajo. V dobrobit preglednosti nam bodi oproščena ilustrativna narava slik, ki sledijo.

### 3.1 Teoretično ozadje

44

Foton, z energijo večjo od širine prepovedanega področja, se lahko v supaprevodniku siplje na Cooper-jevem paru, normalnem elektronu ali pa na kristalni mreži. V prvem primeru se Cooper-jev par podre, sproščena elektrona pa se zaradi energije prejete od fotona na energetski lestvici postavita nad prepovedano področje. Podobno je tudi v drugem primeru. Normalni elektroni, ki se v ravnovesnem supraprevodnem stanju nahajajo blizu prepovedanega področja, se po interakciji s fotonom vzbudijo v višje energetsko stanje. Pri sipanju vpadnega fotona na kristalni mreži ta zaniha in tako povzroči nastanek fonona. Če je supraprevodnik v tesnem stiku s kakšno drugo snovjo (tako kot je to v primeru supraprevodnih filmov nanešenih na keramične substrate), lahko tak fonon iz snovi uide, ne da bi povzročil kakšno resnejšo škodo. Po drugi strani pa lahko preko fononskoelektronske interakcije razbije kakšen drugi Cooperjev par ali pa vzbudi kakšen elektron v normalnem stanju. Skupna posledica vseh treh procesov je pojav tako imenovanih "visoko" energijskih elektronov [11], pri čemer si besedica "visoko" vsekakor zasluži navednice, saj so prejete energije istega velikostnega razreda kot energija vpadnega fotona; nekaj eV torej.



**Slika 3.1**: Vpliv vpadnega fotona na supraprevodnik prikazan v grafu odvisnosti energije elektrona  $W_e$  od valovnega števila k: a.) sipanje fotona na Cooper-jevem paru, b.) sipanje fotona na elektronu v normalnem stanju, c.) sipanje fonona na Cooper-jevem paru, d.) sipanje fonona na elektronu v normalnem stanju (za ohranitev gibalne količnine poskrbi interakcija s kristalno meržo).

Seveda visoko energijski elektroni ne morejo vztrajati v na novo prodobljeni legi. Prosta stanja z nižjimi energijami jih namreč silijo k oddajanju energije in selitvi na energijsko ugodnejše nivoje. To lahko naredijo z izsevanjem fonona, ki lahko poruši drugi Cooper-jev par ali pa uide iz snovi. Po drugi strani pa lahko "visoko" energijski elektron energijo izgubi tudi z elektronsko elektronsko interakcijo s Cooper-jevimi pari, kar dodatno poveča gostoto elektronov v normalnem stanju. To burno dogajanje po danem času privede do močnega presežka fononov in elektronov v normalnem stanju.

46



**Slika 3.2:** a.) Spuščanje "visoko" energijskih elektronov po energijski lestvici z elektronsko elektronsko interakcijo in z oddajanjem fononov. b.) Presežek elektronov in fononov.

Oglejmo si sedaj enačbo, ki povezuje gostoto nosilcev s temperaturo sistema [19].

$$\frac{n_s}{n} = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^4 \tag{3.1}$$

 $n_s$  je gostota supraprevodnih nosilcev, n je gostota vseh nosilcev, T je temperatura sistema,  $T_C$  pa kritična temperatura. Občutno znižanje števila supraprevodnih nosilcev torej ustreza zvišanju temperature, ki ga pripisujemo elektronskemu sistemu. V ravnovesnem stanju temperatura elektronskega sistema ustreza temperaturi kristalne mreže, ki ji vlada gostota fononov oziroma nihanje kristalne mreže. V neravnovesnem primeru, kakršen je lahko tudi naš, pa temu ni nujno tako. Takrat postanejo pomembne časovne konstante posameznih procesov. V tem delu bomo pokazali, da je interakcija svetlobe s sistemom nosilcev toka v supraprevodniku izjemno hiter proces, za katerega so značilni časi krajši od pikosekunde. Neposredno po interakciji je zato temperatura elektronskega sistema višja kot temperatura fononskega sistema, kar označujemo z besedo neravnovesni režim. S spuščanjem "visoko" energijskih elektronov po energijski lestvici narašča število normalnih nosilcev istočasno pa narašča tudi gostota fononov v snovi. Ker je čas, ki ga fononi potrebujejo, da pobegnejo v okolico supraprevodne snovi ponavadi daljši kot relaksacijski čas elektronov, se temperaturi elektronskega in fononskega sistema zlagoma ujameta. Supraprevodna snov se zato znajde v ravnovesnem režimu. Stanje elektronskega sistema sedaj ne določajo več prosta energijska stanja, pač pa temperatura kristalne mreže. Z uhajanjem fononov v okolico se supraprevodnik ohlaja in ustvarjajo se razmere za rekombinacijo elektronov v Cooper-jeve pare. Snov se tako zlagoma vrne v stanje v katerem se je nahajala pred energijsko motnjo.



**Slika 3.3**: Proces rekombinacije normalnih elektronov v Cooper-jeve pare z oddajanjem fononov

Odziv supraprevodnikov na zunanje energijske motnje je torej izjemno zanimiv in dinamičen proces. Seveda pa je ključno vprašanje kakšne so makroskopske pojavne oblike tega burnega dogajanja in kako jih lahko opazujemo. O tem v naslednjem razdelku.

### 3.2 Makroskopske pojavne oblike in možnost za opazovanje

V prejšnjem razdelku smo ugotovili, da zunanje energijske motnje v supraprevodniku povzročijo zmanjšanje števila supraprevodnih nosilcev. Ker je gostota nosilcev povezana z ureditvenim parametrom 2.10, ni odveč pričakovati, da se bodo spremenile tudi lastnosti supraprevodnika samega.

Vzemimo sedaj supraprevodnik skozi katerega poganjamo konstanten tok. Tok prenašajo supraprevodni nosilci, ki se skozi snov premikajo z neko dano hitrostjo. Če ob nekem času energijska motnja uniči del Cooper-jevih parov, potem je potrebno preostanek nosilcev pospešiti, saj mora tok ostati konstanten. Ker pa imajo nosilci maso, je pospeševanje energijsko potraten proces. Rezultat je kratka sprememba impedance, pojav pa imenujemo kinetična induktanca [12].

Druga posledica energijske motnje je dvig gostote fononov v supraprevodniku ali enostavneje povedano, lokalni dvig temperature. Ta pojav pri nizkih temperaturah nima kakšnega bistvenega vpliva na lastnosti snovi. Povsem drugače pa je v bližini kritične temperature  $T_C$ , kjer se upornost supraprevodnika dramatično spreminja s temperaturo. V tem področju, ki ga imenujemo tudi področje rezistivnega prehoda, lahko že majhna depozicija energije in s tem majhna sprememba temperature povzroči nezanemarljivo spremembo upornosti. Takšen način delovanja imenujemo bolometrični način [13]. V delu bomo pokazali, da je za električno zaznaven signal dovolj le nekaj stotink Kelvina spremembe temperature.

Povečana gostota fononov pa ima lahko tudi drugačne posledice. V uvodnem poglavju smo zapisali, da zunanje magnetno polje kaj rado prodre skozi supraprevodnik tipa **II** v obliki mikroskopskih filamentov imenovanih vrtinčne niti. V primeru ko govorimo o supraprevodnih filmih, katerih debelina je istega velikostnega razreda kot vdorna globina, je za prodiranje dovolj že zemeljsko magnetno polje. Vrtinčne niti so sestavljene iz središča, ki se nahaja v normalnem stanju in supraprevodne okolice, po kateri teče konstanten krožni tok, ki vzdržuje normalno stanje v sredici. Prav dejstvo, da je sredica vrtinčne niti v normalnem stanju, pa ima za posledico pripenjanje niti na nečistoče v snovi, ki so že v normalnem stanju. Tak položaj je energijsko bolj ugoden, saj tokovom iz okolice ni potrebno rušiti supraprevodnega stanja v sredici. Pod vplivom zunanje motnje lahko postanejo niti ponovno gibljive, saj je energija s katero so pripete na nečistoče relativno majhna. Če je v takem vzorcu prisoten električni tok, ki ni paralelen z magnetnim poljem, potem na vrtinčne niti deluje Lorentz-ova sila, zato se začnejo premikati v smeri pravokotno na ravnino, ki jo tvorita smer toka in magnetnega polja. Rezultat je zopet disipacija energije in s tem sprememba upornosti. Po mnenju nekaterih raziskovalcev naj bi bila energijska motnja sposobna tudi vzpodbuditi nastanek dodatnih vrtinčnih niti [14], ki potem povzročajo izgube na zgoraj opisan način. Kljub temu pa velja poudariti, da je mikroskopski mehanizem prvega, še posebej pa drugega procesa zaenkrat popolnoma nejasen.

Vsem zgoraj naštetim pojavnim oblikam je skupno, da jih lahko relativno enostavno električno opazujemo. Če namreč skozi supraprevodnik poženemo konstanten tok, nam izgubni mehanizmi povzročajo tranzientni padec napetosti, ki ga lahko s primernim elektronskim čitalnim sistemom neposredno opazujemo. Še več, s tokovnim izvorom lahko supraprevodnik postavimo v željeno delovno točko. Če je tokovni izvor dovolj močan ali pa presek vzorca dovolj majhen, lahko



**Slika 3.4**: Shematski prikaz sistema za električno meritev odziva supraprevodnega vzorca na energijsko motnjo.

gostote toka *J* približamo kritičnim vrednostim  $J_C$  pri dani temperaturi, kar nudi dodatne eksperimentalne možnosti. Neposredna električna meritev tranzientnih signalov je tudi izjemno hvaležna, ko govorimo o zajemanju nizkofrekvenčnih vsebnosti v signalu. Drugače pa je pri meritvah hitrih procesov v supraprevodnikih, za katere vemo, da so pogosto celo krajši od pikosekunde. Tu nas ponavadi razpoložljiva oprema močno omejuje. Sistem, ki smo ga uporabljali v tem delu je imel zgornjo frekvenčno mejo na 4.2 GHz. Hitri procesi vzbujanja in rekombinacije "visoko" energijskih elektronov so torej za njega pretrd oreh. Kljub temu pa se opazovanju hitrih procesov nismo odrekli. Sprememba gostote supraprevodnih nosilcev ima namreč še eno posledico, ki jo bomo s pridom izkoristili. Kot vemo imamo v supraprevodniku pri dani temperaturi tako supraprevodne nosilce kot tudi elektrone v normalnem stanju. Prevodnost snovi  $\sigma$ , ki jo bomo natančneje opisali v diskusiji, ima tako dve komponenti; supraprevodno in normalno. Energijska motnja, ki povzroči zmanjšanje gostote Cooper-jevih parov in povečanje gostote elektronov, vpliva na obe komponenti prevodnosti. Z njima pa se spremenijo tudi pogoji za razširjanje elektromagnetnega valovanja skozi snov. In ker je svetloba elektromagnetno valovanje, lahko sklepamo, da pride tudi do spremembe optične prepustnosti oziroma odbojnosti supraprevodnika. Spremembe so majhne (~  $10^{-5}$ ), vendar, kot se bo izkazalo v nadaljevanju, zadostne za opazovanje. Pojav bomo izmerili z optičnim sistemom, katerega princip nakazuje slika 3.5. Pri taki merilni postavitvi uporabljamo prvi laserski sunek za vzbujanje energijske motnje, z drugim, precej šibkejšim in primerno zakasnjenim sunkom, pa izmerimo prepustnost vzorca. Če sistem dopušča spreminjanje za-



**Slika 3.5**: Shematski prikaz optičnega sistema za meritev spremembe optične prepustnosti vzorca, ki jo povzroči energijska motnja.

kasnjenosti merilnega sunka, lahko izmerimo časovni potek spremembe optične prepustnosti merjenega vzorca. Časovna resolucija takega sistema je odvisna od dolžine vzbujevalnega in merilnega sunka ter od natančnosti nastavljanja zakasnitve, pomembno pa je, da lahko doseže električnim sistemom nedosegljive vrednosti. Tako se je sistem, ki smo ga za meritve uporabljali v tem delu [16], ponašal z ločljivostjo krajšo od 200 femtosekund. Težave se pojavijo, ko poskušamo opazovati dolgožive komponente odziva snovi. Zakasnjevanje merilnega sunka namreč dosežemo tako, da svetloba, preden jo preslikamo na vzorec, opravi določeno pot, za kar potrebuje določen čas. Ker pa svetloba potuje z zavidljivo hitrostjo, so daljše zakasnitve merilnega sunka nedosegljive. Če bi naprimer hoteli izmeriti kaj se dogaja z optično prepustnostjo vzorca eno mikro sekundo po vzbujevalnem sunku, bi merilni sunek moral prepotovati 300 m, kar je v normalnih laboratorijski razmerah težko izvedljivo. Nam dostopne zakasnitve so zato znašale manj kot nanosekundo. Za natančnejši vpogled v dogajanje v supraprevodniku je zato optične meritve nujno kombinirati z električnimi.

Možnosti za opazovanje torej obstajajo, ostane pa nam še odločitev na kakšnih vzorcih izvajati meritve. Izbrali smo supraprevodne filme izdelane na osnovi visokotemperaturnega supraprevodnika  $YBa_2Cu_3O_7$ . Le ta je bil odkrit že leta 1987, zato so njegove lastnosti in način pridobivanja relativno dobro poznane. Pod pojmom film pa danes razumemo nekaj sto nanometrov debelo epitaksialno plast supraprevodnika nanešenega na monokristalni substrat primerne kristalne strukture. Majhna debelina filma bo prišla prav pri obeh načinih merjenja odziva na energijske motnje. Debel vzorec bi nam optične meritve sploh onemogočal, saj je atenuacijska dolžina za vidno svetlobo v  $YBa_2Cu_3O_7$  približno 80 nm. Za primer električnih meritev pa smo že zapisali, da je zaželjen majhen presek vzorca, kar omogoča doseganje visokih tokovnih gostot. Presek bomo še dodatno zmanjšali z oblikovanjem filmov v mostične strukture široke komaj nekaj deset  $\mu$ m. Posamezne dele strukture bomo nato homogeno osvetljevali s sunki laserske svetlobe, kar bo omogočalo merjenje odzivov v različnih režimih delovanja.

V naslednjem poglavju bomo najprej opisali postopke potrebne za izdelavo supraprevodnih filmov. Sledil bo opis sistema za lasersko rezanje, katerega razvoj je bil pogoj za izdelavo mostičnih struktur. Na koncu se bomo posvetili še tehniki izdelave električnih kontaktov, ki je zaradi anizotropne narave visokotemperaturnih supraprevodnikov svojevrsten problem.

### Poglavje 4

## Izdelava mostičnih struktur

Pod pojmom mostična struktura razumemo ozek (~ 10  $\mu$ m) supraprevodni trak med dvema supaprevodnima blazinicama, na katerih ustvarimo pogoje za električno kontaktiranje supraprevodnika z normalnimi prevodniki. Za izdelavo mostičkov moramo premagati tri tehnološke korake. Prvi je izdelava supraprevodnega filma. To tehnološko področje je trenutno v svetu izjemno popularno, predvsem zaradi možnosti aplikacij v radiofrekvenčni in mikrovalovni tehniki [12], supraprevodni elektroniki [17] ter magnetometriji [18]. Kljub temu v Sloveniji trenutno ne obstaja sistem za rast visokotemperaturnih supraprevodnih filmov. Tovrstni filmi tudi niso komercialno dosegljivi, saj tehnološko razvita podjetja dosežke na tem področju večinoma zavijajo v tančico industrijske skrivnosti. Zato smo se pri reševanju tega problema naslonili na sorodne laboratorije po svetu, s katerimi uspešno sodelujemo. Med njimi velja izpostaviti Laboratorij za supraprevodne materijale na ICTP (International Centre for Theoretical Physics), Trst, Italija, Oddelek za raziskave materijalov Univerze v Cambridge-u, Anglija ter Laboratorij za elektrotehniko in elektroniko pri NIST (National Institute of Standards and Technology), ZDA. V prvem razdelku pričujočega poglavja bomo zato zgolj na kratko opisali postopke za izdelavo supraprevodnih filmov in pogoje, ki morajo biti izpolnjeni, da je rezultat kvaliteten končni izdelek. Podali bomo tudi rezultate standardnih meritev grobosti površine s katerimi smo ocenjevali kvaliteto filmov.

Drugi tehnološki korak je oblikovanje filmov v mostične strukture. Tukaj se raziskovalci naslanjajo na dolgoletne izkušnje s področja obdelave polprevodnikov. Zato se večinoma uporabljajo fotolitografski postopki [19], 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, pa je sam postopek tudi relativno zapleten in drag. Tovrstnim tehnološkim komplikacijam smo se izognili z uporabo laserskega risanja, ki ga bomo opisali v drugem razdelku. Kot bomo videli, je ta postopek hiter, učinkovit, poceni, omogoča pa tudi enostavno korekcijo morebitnih napak.

Zadnji razdelek tega poglavja bomo posvetili izdelavi električnih kontaktov na supraprevodnih filmih.  $YBa_2Cu_3O_7$  je namreč močno anizotropen kovinski oksid, zato je kontaktiranje netrivialen problem.

#### 4.1 Izdelava YBCO filmov

Eden izmed najbolj kritičnih korakov pri izdelavi visokotemperaturnih supraprevodnih filmov je vsekakor izbor substrata. Medtem ko se lahko kovinske ali pa nizkotemperaturne supraprevodne filme v polikristalni obliki izdela praktično na kakršni koli podlagi, pa pri supraprevodnih oksidih temu ni tako. Zaradi anizotropne narave teh snovi namreč polikristalna oblika nanašanja ne pride v poštev. Izbrati je torej treba podlago, ki omogoča epitaksialno rast supraprevodnega oksida. Povedano z drugimi besedami, kristalna struktura supraprevodnika in substrata se morata biti čim bolj podobni. Drugi pomemben parameter je kemično ujemanje. Pri temperaturah, pri katerih se film nanaša na substrat, namreč kaj rado pride do neželjenih kemičnih reakcij ali pa celo do migracije atomov iz filma v substrat in obratno. Tak proces nam naprimer prepreči uporabo aluminijevega oksida  $(Al_2O_3)$ , ki bi ustrezal, če z barijevim oksidom (BaO) ne bi tvoril barijevega aluminata ( $BaAl_2O_4$ ). Podobni kemični procesi nažalost izločijo kar precej standardnih substratov. Če upoštevamo še kvaliteto kristalne mreže, stabilnost, mehanske lastnosti, razteznostne koeficiente, možnost izdelave večjih površin in ceno, ugotovimo, da je za izdelavo visokotemperaturnih supraprevodnih filmov

ustreznih zgolj peščica substratov [12]. Filmi, s katerimi smo izvajali v tem delu opisane meritve, so bili nanešeni na MgO,  $NdGaO_3$ ,  $SrTiO_2$  in  $LaAlO_3$ .

Drugi korak je nanašanje supraprevodnih filmov na substrat [12]. Postopke, ki so za to potrebni, delimo na neposredne in posredne. Pri neposrednih postopkih kristalna struktura supraprevodnega oksida raste sočasno z nanašanjem snovi na substrat. Pri posrednih postopkih pa se na substrat najprej nanesejo posamezni sestavni deli kristala v natančno določenem razmerju. Do tvorbe kristalne strukture pride šele pri naknadnem segrevanju celotnega vzorca. Snov se v obeh primerih lahko nanaša na substrat z naparjevanjem ali pa naprševanjem. Pri naparjevanju se tarča supraprevodnega oksida oziroma njegovih sestavnih delov segreva s pulznim laserjem oziroma elektronskim curkom, medtem ko se za drobljenje tarče pri naprševanju uporablja večinoma argonska plazma. Vzorci izdelani po neposrednem postopku so v splošnem kvalitetnejši saj se ponašajo z izjemno pravilno kristalno strukturo, gladko površino in ugodnimi električnimi lastnostmi. Posredni postopek je primerneši, ko gre za izdelavo filmov na velikih površinah ter nanašanje na obeh straneh substrata. Zato ni nenavadno, da smo v tem delu uporabljali filme pridobljene po neposredni metodi. Površine, potrebne za izdelavo mostične strukture, so namreč majhne (komaj nekaj kvadratnih milimetrov), kvaliteta vzorca pa močno olajša interpretacijo rezultatov.

Kot že rečeno, filmov nismo izdelovali sami, pač pa so nam jih odstopili sorodni akademski laboratoriji po svetu. Pri njihovi izdelavi so bili uporabljeni različni postopki. Tako so bili filmi, ki smo jih dobili iz ameriškega Instituta za standarde in tehnologijo (NIST) izdelani z metodo pulzne laserske ablacije, ki je neposredna metoda, pri kateri se izparevanje  $YBa_2Cu_3O_7$  tarče doseže z uporabo ekscimernega laserja. Tudi kolegi iz ICTP v Trstu uporabljajo neposredno metodo, le da tarčo segrevajo z elektronskim žarkom [20], medtem ko na Univerzi v Cambridge-u uporabljajo naprševanje.

V uporabo smo torej dobili dokaj različne vzorce, zato je bila nujna vhodna kontrola kvalitete. Eden izmed najbolj učinkovitih načinov kontrole je meritev grobosti površine filma. Ta namreč odraža način rasti kristala in s tem kvaliteto filma. Razlog leži v dejstvu, da do dneva nastanka tega dela še ni bil odkrit postopek, ki bi omogočal epitaksialno rast filma poljubne debeline. Po določenem času nanašanja supraprevodnega oksida se na filmu začnejo tvoriti nekakšni otočki, na katerih film hitreje raste kot drugje. Otočki, ki imajo ob nastanku dimenzije primerljive z dimenzijami osnovne kristalne celice, se zato zlagoma večajo in rast filma preide iz epitaksialne v granularno fazo. Za granularen film je značilna dokaj neurejena kristalna struktura, kar povzroča poslabšanje supraprevodnih lastnosti, saj se ravnine  $CuO_2$ , za katere verjamemo da igrajo poglavitno vlogo pri pojavu supraprevodnosti, močno nalomijo. Glavnino dela pri prevajanju supraprevodnih tokov tako prevzamejo spodnje epitaksialne plasti, kar zmanjša efektivni presek supraprevodnika.

Neurejena kristalna struktura ne vpliva zgolj na lastnosti snovi, pač pa tudi na fizični izgled površine filma, ki postane pri granularni rasti groba. Prav zato lahko iz meritve grobosti površine ocenimo v kakšni fazi rasti se nahaja film in kakšne bodo njegove lastnosti. V tem delu smo razgibanost površine supraprevodnih filmov ocenjevali z mikroskopijo na osnovi atomske sile, ki jo bomo v tekstu označevali s kratico AFM (Atomic Force Microscopy). Delovanje tovrstnih naprav je v marsičem podobno delovanju klasičnih gramofonov, ki so še pred nekaj leti vnašali glasbo v naše domove. Le ti so namreč z drsenjem diamantne igle po vinilni plošči zaznavali grobost površine in jo pretvarjali v električen signal. Podobno deluje tudi AFM, le da je igla, ki drsi po površini preiskovanega vzorca, mnogo manjša, saj znaša premer njene konice tudi manj kot 10 nm. Ko iglo močno približamo vzorcu, med njima nastopi medatomska odbojna sila zaradi interakcije elektronov pripadajočih atomom konice in vzorca. Igla zato gladko drsi nad njegovo površino. Odbojna sila povzroča ukrivljanje nosilca igle, ki ga sistem izmeri s pomočjo odboja laserskega žarka z zadnje strani nosilca. Rezultat tovrstne preiskave materiala je profil površine vzorca izmerjen z zavidljivo natančnostjo. Tako je v našem primeru (Digital Instruments, NanoScope III) resolucija meritve globine znašala manj kot 2 nm, kar je popolnoma zadoščalo za oceno kvalitete  $YBa_2Cu_3O_7$  vzorcev. Primer take ocene podaja slika 4.1, na kateri najdemo rezultate dveh AFM meritev (10×10)  $\mu$ m<sup>2</sup> velikih področij. Slika 4.1 a.) prikazuje razgibanost površine 200 nm debelega  $YBa_2Cu_3O_7$  filma izdelanega z metodo



**Slika 4.1**: Meritev grobosti površine  $YBa_2Cu_3O_7$  filmov z mikroskopijo na atomsko silo: a.) vzorec dobljen z metodo pulzne laserske ablacije (vir: NIST, ZDA), b.) vzorec dobljen z metodo elektronske ablacije (vir: ICTP, Italija).

pulzne laserske ablacije (vir: NIST, ZDA). Če zanemarimo posamezne izbočene dele, ki so verjetno posledica nečistoč ugotovimo, da film odlikuje izjemno gladka površina. Z statistično analizo izmerjenega dela namreč ugotovimo, da film od idealne ploskve odstopa zgolj za  $\sigma = 3$  nm. Kljub precejšni debelini filma (200 nm) torej do granularne rasti še ni prišlo in od filma lahko povsem upravičeno pričakujemo relativno ugodne električne lastnosti. Ta meritev tudi pojasni stališče nekaterih raziskovalcev, ki metodo pulzne laserske ablacije štejejo za enega naj-

boljših načinov izdelave supraprevodnih filmov. Povsem očitna je namreč razlika s filmi, ki so izdelani po metodi ablacije z elektronskim žarkom. Meritev površine takšnega vzorca (vir: ICTP, Trst) prikazuje slika 4.1 b.). Kljub temu, da je bil vzorec debel zgolj 150 nm, pa je površina precej bolj razgibana kot v prejšnjem primeru, saj nam statistična analiza površine da odstopanje  $\sigma = 35$  nm od idealne ploskve. Posamezna odstopanja so seveda večja, zato lahko sklepamo, da se je rast filma zaključila v granularni fazi. Film je torej epitaksialen zgolj nekaj plasti tik ob substratu.

Zgoraj podani meritvi sta dva skrajna primera, ki smo ju zasledili pri naših preiskavah površin filmov. Večina filmov, ki smo jih uporabljali za meritve se je uvrščala med oba zgoraj opisana vzorca. Seveda pa lahko na podlagi AFM meritev zgolj sklepamo o lastnostih filmov v supraprevodnem stanju in pri tem zagrešimo večjo ali manjšo napako. Za natančnejši vpogled so zato potrebne električne meritve, za kar pa potrebujemo mostične strukture.

### 4.2 Sistem za lasersko risanje

Pri obravnavanju visokotemperaturnega supraprevodnika  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  v prejšnjem poglavju, smo ugotovili, da se lahko koncentracija kisika v kristalu reverzibilno spreminja med  $O_6$  in  $O_7$ . Posebej zanimivo pa je dejstvo, da se s spreminjanjem koncentracije kisika močno spreminjajo tudi fizikalne lastnosti snovi same. Tako je  $YBa_2Cu_3O_6$  antiferomagnetni izolator. Z večanjem koncentracije kisika postane snov najprej izolator, nad  $O_{6.4}$  pa preide v kovinsko fazo, ki je pri dovolj nizki temperaturi supraprevodna. Te svojevrstne lastnosti 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 (~ 500°C), se sproži difuzija kisika v oziroma iz snovi, odvisno pač v kakšni atmosferi pride do segrevanja. Tako je za segrevanje v inertni atmosferi, kot je naprimer dušik, argon ali vakuum, značilno uhajanje kisika iz vzorca in s tem pomik od  $O_7$  proti  $O_6$ . V primeru segrevanja v kisikovi atmosferi pa smo lahko priča obratnemu pojavu.

Ta tehnika se še danes uporablja za študij faznih diagramov (slika 2.7) ter kristalne kemije visokotemperaturnih supraprevodnikov. Tehnični pomen pa je dobila šele z idejo, da lahko difuzijo kisika sprožimo tudi lokalno in to tako, da segrejemo le del filma. Za lokalno segrevanje je najprimernejša svetloba, še posebej pa laserski žarek, ki ga lahko relativno enostavno zberemo v drobno piko. Če tako piko premikamo po vzorcu, lahko v film vtisnemo praktično poljubno geometrično obliko. Prvenec uporabe te metode bi težko pripisali kateri izmed raziskovalnih skupin, saj sama po sebi izhaja iz laserskega graviranja in laserskega izparevanja, ki se v industriji relativno pogosto uporablja. Pri teh procesih so uporabljene moči laserske svetlobe relativno visoke, zato so tudi poškodbe v snovi velike nekaj deset mikrometrov, kar pa je za nas popolnoma neuporabno. Tehnika laserskega risanja je mnogo nežnejša, saj snovi ne poškoduje, pač pa samo spremeni njene lastnosti, zato so tudi resolucije postopka boljše. Prve meritve kritičnih temperatur in tokovnih gostot, v strukturah izdelanih po tej metod, zasledimo v poznih osemdesetih [22] in zgodnjih devetdesetih letih [23], [24], vendar pa so se avtorji v glavnem omejevali na dokazovanje uporabnosti metode, ki se še danes marsikomu ne zdi samoumevna. To in pa precejšna tehnična kompliciranost aparature ter visoka cena potrebnih sestavnih delov je verjetno razlog, da se metoda ni pretirano razširila, saj po našem najboljšem vedenju v svetu obstaja zgolj peščica naprav za lasersko risanje na supraprevode filme [25], [26]. Pomislekom navkljub, pa smo se odločili za konstrukcijo tovrstne naprave z ambicijo razviti postopek do takšnje stopnje, da bo hiter, ponovljiv, natančen in uporaben tudi za izdelavo kompleksnejših struktur.

Slika 4.2 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), ki oddaja svetlobo v zelenem delu vidnega področja z valovno dolžino  $\lambda$ =514 nm. Le ta se dokaj dobro absorbira v  $YBa_2Cu_3O_7$ , saj je vdorna globina vsega 80 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



**Slika 4.2**: Shematski prikaz sistema za lasersko risanje na visokotemperaturne supraprevodne filme.

relacija optike Gauss-ovega 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 ( $w_0 = \lambda f / (\pi w)$ ) [33]. Želja po čim ožjem žarku v gorišču torej kliče po čim manjši valovni dolžini svetlobe in goriščni razdalji ter po čim večji širini svetlobnega snopa pred vstopom v objektiv. 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 naprimer širina vstopnega žarka omejena z velikostjo leč v objektivu. Mi smo za zbiranje uporabili objektiv Pentacon 2.8/28mm. Podatki povedo, da znaša maksimalen premer zaslonke 10 mm. Zato smo širino žarka na izstopu iz teleskopa dodatno omejili z uporabo zunanje zaslonke in tako pridobili na homogenosti profila svetlobnega toka, ki je na robovih pogosto okvarjen. Tudi goriščna razdalja objektiva ne more biti poljubno majhna, saj moramo segrevanje  $YBa_2Cu_3O_7$  filma izvajati v kontrolirani atmosferi. Vzorec mora biti zato ločen od optičnega dela sistema za lasersko rezanje, za kar smo izdelali plinsko celico, v kateri lahko vzpostavimo kisikovo ali pa inertno atmosfero. Dimenzije te celice pa določajo minimalno razdaljo med objektivom in vzorcem. V našem primeru se je izkazalo, da goriščna razdalja 28 mm povsem zadošča temu pogoju, istočasno pa tudi omogoča opazovanje položaja snopa laserske svetlobe z mikroskopom.

S podatki za valovno dolžino svetlobe, goriščno razdaljo in širino vstopnega žarka, pa že lahko izračunamo velikost laserskega snopa v gorišču. Če v zgoraj omenjeno enačbo za  $w_0$  vstavimo  $\lambda = 514$  nm, f = 28 mm in w = 5 mm, lahko širino snopa  $2w_0$  na polovični vrednosti maksimalne intenzitete ocenimo na 1.8  $\mu$ m. To je torej minimalna širina črte, ki jo lahko s tem sistemom vtisnemo v supraprevodnik. Seveda pa je treba to računsko vrednost še eksperimentalno potrditi, pri čemer je kjučnega pomena nastavljanje supraprevodnega vzorca v gorišče žarka. To pa vsekakor ni enostaven problem. Globinska ostrina  $\Delta l$ , ki je podana z enačbo  $\Delta l = \pi w_0^2 / \lambda$ , namreč v našem primeru znaša komaj 5  $\mu$ m. Če naj bo vzorec v gorišču, je torej razdaljo med vzorcem in objektivom potrebno nastaviti z natančnostjo nekaj  $\mu$ m. Nastavljanje gorišča še dodatno otežuje majhnost pike, ki nastane z zbiranjem laserske svetlobe na vzorcu. Svetlobne pike, z dimenzijo manjšo od dveh mikronov, namreč tudi z relativno močnimi mikroskopi ne moremo dovolj natančno opazovati. Nastavljanje gorišča z opazovanjem spreminjanja dimenzij pike je torej neprimerno in vodi do precejšnih napak. Zato smo pri konstrukciji naše naprave ubrali drugačno pot. Žarek smo 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 pod kotom 45° namestili steklo, katerega površina je bila dovolj kvalitetna, da v snop ni vnašala dodatnega popačenja. Del svetlobe ( $\sim 4\%$ ) se je na svoji poti od teleskopa do objektiva na prehodu skozi steklo odbil pravokotno na smer žarka in se zaradi di-



**Slika 4.3**: Fotografija sistema za lasersko rezanje visokotemperaturnih supraprevodnih filmov.

vergence na neki oddaljenosti popolnoma razblinil. Preostanek svetlobe se je po prehodu skozi objektiv, zbral na vzorcu. Tam se je večina svetlobe absorbirala v filmu in tako prispevala k gretju vzorca. Del pa se je odbil in nadaljeval svojo pot v obratni smeri, nazaj skozi objektiv, proti svojemu navideznemu izhodišču nekje 3 m pred vstopom v teleskop. Pri tem je seveda moral ponovno prečkati steklo, kjer je ponovno prišlo do odboja, tokrat v drugo smer. V pot tega odbitega žarka smo na razdaljo treh metrov postavili zaslon, kjer smo lahko opazovali nekakšno 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.

Imeti natančno zbran laserski snop na vzorcu pa za lasersko risanje visokotemperaturnih supraprevodnikov še ni dovolj. Če naj v film vtisnemo neko geometrično obliko, je potrebno svetlobno piko še premikati po vzorcu. Ker bi bilo premikanje optičnega sistema zaradi njegove velikosti neprikladno, smo se odločili za spreminjanje položaja plinske celice in vzorca, ki se nahaja v njej. Zato smo izdelali pomikalno mizico, sestavljeno iz dveh linearnih translatorjev M-150.10 proizvajalca Physik Instrumente. Vsak translator je poganjal enosmerni motor (DC-Mike), za nadzor nad pomikom pa je skrbel optični kotni enkođer z ločljivostjo 0.6  $\mu$ m. Največja dosegljiva hitrost takšnega sklopa je 500  $\mu$ 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 (C-800, Physik Instrumente) upravljal osebni računalnik, ki je s pomočjo elektronske zaslonke 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, katere površino lahko vidimo na sliki 4.3. Njena masa (~800 kg) in štiritočkovna hidravlična podpora je uspešno izločila vpliv vibracij okolice na sam postopek laserskega risanja. Na tovrstne motnje je še posebej občutljiv optični sistem, saj je pot svetlobnega snopa relativno dolga in razgibana. Po drugi strani pa lahko pomikalna mizica sama po sebi vnaša mehanske motnje v sistem. Prav ta problem je botroval izbiri enosmernih motorjev za pogon translatorjev. V prvem poizkusu konstrukcije sistema za lasersko rezanje smo namreč za premikanje vzorca uporabili koračne motorje, ki so s stališča natančnosti in enostavnosti uporabe celo primernejši kot enosmerni. Pri testiranju pa smo ugotovili, da je nihanje pomikalne mizice vnašalo opazne motnje v pot žarka prek vzorca in to kljub temu, da je znašal korak motorja zgolj desetinko mikrometra. Prehod iz koračnih na enosmerne motorje je bil zato nujen.

S tako pripravljenim sistemom že lahko začnemo lasersko risati po viso-

kotemperaturnih supraprevodnih filmih. Za doseganje željenih rezultatov je potrebno le še določiti moč laserske svetlobe ter hitrost potovanja pike prek vzorca in s tem temperaturo, ki jo bo dosegla obdelovana snov. To je v veliki meri empirični postopek, za kar lahko navedemo dva razloga. Prvi se skriva v dejstvu, da je izjemno težko računsko oceniti temperaturo, ki se bo vzpostavila v vzorcu, po obsevanju s pomičnim svetlobnim snopom. Le ta je odvisna od kvalitete filma, velikosti in fizikalnih lastnosti substrata, toplotnega stika substrata s plinsko celico, toka plina ob vzorcu in še kopice drugih parametrov, ki jih težko nadziramo. Reševanje difuzijske enačbe za tak primer je izjemno kompleksno, kompromisi, ki smo jih na poti do končne rešitve prisiljeni sklepati, pa drastično vplivajo na natančnost. Po drugi strani pa moramo priznati, da natančno poznavanje temperature niti ne bi bilo pretirano koristno. Reverzibilna difuzija kisika v oziroma iz  $YBa_2Cu_3O_7$  je sicer zanimiv in precej raziskovan, vendar ne najbolje poznan proces. Tako se naprimer difuzijske konstante za različne temperature, ki jih zasledimo v literaturi, razlikujejo tudi za več velikostnih razredov [27], [28]. Empirična nastavitev osnovnih parametrov laserskega risanja je torej edina pot. 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  $\mu$ m/s in gostoto svetlobnega toka med 5.5 in 8.5 mW/ $\mu$ m<sup>2</sup>, odvisno pač od kvalitete in debeline filma ter fizikalnih lastnosti substrata. Tako je naprimer za debelejše in epitaksialne filme potreben večji, za tanjše in granularne pa manjši svetlobni tok. Večini filmov pa je skupno, da postane z manjšanjem svetlobnega toka pod 5.5 mW/ $\mu$ m<sup>2</sup> učinek laserskega risanja nezadosten ali pa sploh nemerljiv, pri gostotah nad 8.5 mW/ $\mu$ m<sup>2</sup> pa pride do trajnih poškodb ali pa celo izparevanja 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  $\mu$ m/s, saj je difuzija kisika v snov počasnejša kot v obratnem primeru.

Slika 4.4 prikazuje fotografijo supraprevodnega mostička, dobljeno z optično mikroskopijo. 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 nm debel  $YBa_2Cu_3O_7$  film na  $NdGaO_3$  substratu. To seveda ni edini način za izdelavo mostičkov z metodo la-



**Slika 4.4**: Fotografija mostične strukture izdelane z metodo laserskega risanja pri optimalnih pogojih.

serskega risanja, vendar pa se je izkazal kot najbolj enostaven in uporaben. Tako izdelano strukturo namreč lahko po uporabi izbrišemo in to z laserskim risanjem ali pa enostavnim segrevanjem celotnega vzorca v kisikovi atmosferi. Dimenzije mostička (dolžina 100  $\mu$ m, širina 15  $\mu$ m) so bolj ilustrativne narave, saj so bili mostički, ki smo jih običajno uporabljali za meritve, precej daljši. Njihova dolžina se je namreč gibala med nekaj sto mikrometri in nekaj milimetri, medtem ko smo širino spreminjali med 10 in 100 mikrometri. Iz slike 4.4 lahko tudi razberemo, da smo z natančno nastavitvijo gorišča dosegli računsko predvideno natančnost optičnega sistema, saj znaša širina izolatorske črte približno 1.8  $\mu$ m. Te črte so svetlejše od preostalega filma, kar je značilno za izolatorsko  $YBa_2Cu_3O_6$  fazo. Seveda pa na tako sliko naletimo zgolj pri opazovanju vzorcev obdelanih v optimalnih pogojih. Kot že rečeno, pride pri laserskem risanju s prevelikimi gostotami svetlobnega toka do nereverzibilnih sprememb, pri nadalnjem večanju pa celo do izparevanja snovi. Tak primer prikazuje slika 4.5. Ta 300  $\mu$ m dolg in 20  $\mu$ m širok mostiček, ki se nahaja med dvema (2.5 x 4.5) mm<sup>2</sup> velikima kontaktnima blazinicama, je bil izdelan s precej preveliko gostoto svetlobnega toka (~ 20 mW/ $\mu$ m<sup>2</sup>),



**Slika 4.5**: Fotografija mostične strukture izdelane z metodo laserskega risanja pri preveliki gostoti svetlobnega toka (~  $20 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$ ).

kar je povzročilo dobro vidne poškodbe in vžganine na površini. Tak mostiček je kljub temu uporaben, vendar pa so njegovi robovi in s tem širina, dokaj nenatančno podani. Uporabi laserskega rezanja v tem režimu se je torej smiselno izogniti.



**Slika 4.6:** Meritev grobosti površine  $YBa_2Cu_3O_7$  filma po laserskem risanju z preveliko gostoto svetlobnega toka (~ 10 mW/ $\mu$ m<sup>2</sup>).

Povrnimo se sedaj k sliki 4.4, na kateri so izolatorske črte dobro vidne. Kljub temu, pa pri preiskavi vzorca z mikroskopijo na osnovi atomske sile v površini vzorca ne zaznamo nikakršnih sprememb. Ta rezultat močno podpira trditev, da pri laserskem risanju v optimalnih pogojih 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. Na sliki 4.6 si lahko ogledamo meritev grobosti  $YBa_2Cu_3O_7$  filma, na katerega smo črto narisali z 10 mW/ $\mu$ m<sup>2</sup>, kar že presega prag reverzibilne spremembe. Poškodbe niso tako drastične kot na sliki 4.5, znaki topljenja površine pa so vseeno lepo opazni.

Kljub vzpodbudnim rezultatom mikroskopije na atomsko silo, pa smo še dodatno preverili učinek laserskega risanja na  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  filme. Dolžni smo si namreč odgovor na vprašanje, kakšna je vsebnost kisika v snovi pred in po laserskem risanju v kisikovi oziroma dušikovi atmosferi. Eden izmed možnih načinov izvajanja te meritve je Ramanska spektroskopija [29], ki temelji na meritvi Ramanskega sipanja. Ta izraz označuje neelastično sipanje vidne svetlobe na ekscitacijah v snovi. Le-te imajo lahko različen značaj, vendar se pri raziskavah strukture snovi pozornost večinoma posveča sipanju svetlobe na fononih. V vsakem slučaju pa je razlika med energijo vpadne in neelastično sipane svetlobe ravno enaka energiji kvanta, ki je pri sipanju posredoval. Ker imajo fononi diskreten energijski spekter, se v spektru sipane svetlobe pojavijo močne diskretne komponente iz katerih lahko razberemo energijski značaj ekscitacij in s tem lastnosti snovi same. Razliko med energijo vpadne in sipane svetlobe imenujemo Ramanski premik, izražamo pa jo v enotah inverznih centimetrov [cm<sup>-1</sup>]. <sup>1</sup>

Fononski spekter  $YBa_2Cu_3O_7$  je zaradi velikega števila atomov v osnovni celici zelo bogat. Tako lahko v njegovem Ramanskem spektru zaznamo kar pet nihajnih načinov, katerih premiki so 116, 157, 340 in 505 cm<sup>-1</sup>, število možnih nihajnih načinov pa je še veliko večje. Najbolj se bomo posvetili Ramanskem vrhu s 505 cm<sup>-1</sup>. Ta odraža nihanje kisikovih atomov, ki se nahajajo v ravnini ob barijevem ionu, energija pripadajočega fonona pa je močno odvisna od zasedenosti O(1) oziroma O(5) mest (slika 2.6). Koncentracija kisika v snovi, ki se, kot smo zapisali v drugem poglavju, spreminja med  $YBa_2Cu_3O_6$  in  $YBa_2Cu_3O_7$ , pa vpliva prav na zasedenost teh mest. Energija nihajnega načina s 505 cm<sup>-1</sup> je torej odvisna od

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Razlogi za uporabo te enote so zgolj tradicionalne narave. Ramanski premik bi prav lahko izrazili tudi v običajnih enotah za energijo [J] in to z enostavnim množenjem vrednosti v inverznih centimetrih s Planck-ovo konstanto h in svetlobno hitrostjo c.

koncentracije kisika in se spreminja med 505 cm<sup>-1</sup> pri  $YBa_2Cu_3O_7$  in 450 cm<sup>-1</sup> pri  $YBa_2Cu_3O_6$  [30]. Meritev Ramanskega spektra je torej metoda, s katero lahko ocenimo vsebnost kisika v  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .

Pri meritvah ramanskih spektrov smo kot vir monokromatske svetlobe uporabili Ar-ionski laser (Coherent, Innova 70). Povprečna moč laserskega snopa z valovno dolžino 488 nm se je gibala med 5 in 10 mW. Snop smo v piko na vzorcu, s premerom primližno 30  $\mu$ m, zbrali s fotografskim objektivom Nikkor 1.2/50mm. Povratno sipano svetlobo smo, po prehodu skozi isti objektiv, z 200 mm lečo preslikali na vhodno režo monokromatorja SPEX 1877 Triple Mate, ki je s pomočjo uklonske mrežice razklanjal posamezne spektralne komponente. Le te smo zaznavali z vrstičnim diodnim detektorjem, pri čemer je položaj vzbujene diode odgovarjal določenemu Ramanskemu premiku. Uporabljena uklonska mrežica z 600 režami na milimeter je aparaturi zagotavljala 1400 cm<sup>-1</sup> obsega in 10 cm<sup>-1</sup> spektralne ločljivosti.

Kot že zapisano, je bil v našem primeru namen meritve Ramanskih spektrov preveriti učinek laserskega risanja na visokotemperaturne supraprevodne filme. To pa prinaša s seboj specifične probleme. Filmi so namreč tanki, zato del svetlobe prodre tudi do substrata. Če naj bo meritev korektna, potem substrat ne sme biti ramansko aktiven na področju, ki nas zanima. Z meritvami smo ugotovili, da ta pogoj izloči večino standardnih substratov (npr.  $NdGaO_3$  ali pa  $SrTiO_2$ ), na voljo pa nam ostane MgO, katerega fononski spekter se nahaja izven zanimivega področja.

Da bi preverili stopnjo uhajanja kisika iz supraprevodnega filma, smo vzeli 150 nm debel  $YBa_2Cu_3O_7$  film na MgO substratu, na katerega smo, v dušikovi atmosferi pri hitrosti pomikanja 50  $\mu$ m/s in gostoti svetlobnega toka 6.5 mW/ $\mu$ m<sup>2</sup>, vrisali (500 × 500)  $\mu$ m<sup>2</sup> velik kvadratek, sestavljen iz 250-ih, 500  $\mu$ m dolgih črt na medsebojni razdalji dveh  $\mu$ m. Nato smo izmerili Ramanski spekter porisanega in neporisanega dela filma ter ga primerjali z referenčnim  $YBa_2Cu_3O_6$  vzorcem.

Pri oceni difuzije kisika v film pri laserskem risanju v kisikovi atmosferi smo ravnali podobno, le da smo za osnovo vzeli 150 nm debel  $YBa_2Cu_3O_6$  film na MgO substratu, v katerega smo pri hitrosti 5  $\mu$ m/s in gostoti svetlobnega toka 6.5 mW/ $\mu$ m<sup>2</sup> vrisali enak kvadratek kot prej. Ramanski spekter porisanega in neporisanega dela filma smo tokrat primerjali z referenčnim *YBa*<sub>2</sub>*Cu*<sub>3</sub>*O*<sub>7</sub> vzorcem.

Rezultate meritev najdemo na sliki 4.7. 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 cm<sup>-1</sup>, je značilen za nihanje kisikovih atomov v *CuO*<sub>2</sub> 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 450 in 505 cm<sup>-1</sup>, pa smo opisali že v enem od prejšnjih odstavkov.

Pomudimo se sedaj ob sliki 4.7 a). Zgornja krivulja (odprti krogi) kaže Ramanski spekter neporisanega dela osnovnega  $YBa_2Cu_3O_6$  filma. Kot vidimo se



**Slika 4.7**: 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.

za nas zanimiv nihajni način nahaja na 460 cm<sup>-1</sup>, kar je značilno za  $YBa_2Cu_3O_6$ vzorce. Srednja krivulja (polni krogi) podaja Ramanski spekter (500 × 500)  $\mu$ m<sup>2</sup> velikega kvadratka, 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 cm<sup>-1</sup>. Z laserskim risanjem smo torej uspeli  $YBa_2Cu_3O_6$  film spremeniti v  $YBa_2Cu_3O_7$ . Da je temu dejansko tako, nam potrdi tudi primerjava z Ramanskim spektrom referenčnega vzorca, ki ga najdemo na spodnji krivulji (odprti kvadratki).

Slika 4.7 b) podaja rezultate meritev Ramanskih spektrov pri obratnem postopku. Spodnja krivulja (odprti kvadrati) kaže spekter neobdelanega dela osnovnega  $YBa_2Cu_3O_7$  vzorca. Kot bi pričakovali, se drugi vrh nahaja na 505 cm<sup>-1</sup>. Na srednji krivulji (polni krogi) pa vidimo, da se, po obdelavi z laserskim snopom v dušikovi atmosferi, nihajni način premakne na 460 cm<sup>-1</sup>. 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 4.7 b1) najdemo še Ramanski spekter, ki smo ga posneli na kvadratku enakih dimenzij kot v ostalih primerih, le da smo pri laserskem risanju v dušikovi atmosferi uporabili preveliko gostoto svetlobnega toka. S hitrostjo 50  $\mu$ m/s in gostoto 10 mW/ $\mu$ m<sup>2</sup> smo sprožili delno toplenje  $YBa_2Cu_3O_7$  vzorca, pri čemer pride do kristalizacije v  $CuO_2$  in  $BaCuO_2$ . Prav slednjemu pripada močan Ramanski vrh na 640 cm<sup>-1</sup> [31].

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. Delo na tem področju nam je torej v roke položilo izjemno uporabno metodo za izdelavo različnih geometričnih struktur na supraprevodnih filmih.

### 4.3 Električni kontakti

Izdelava kontaktov med supraprevodnimi filmi in normalnimi prevodniki predstavlja precejšen izziv pri meritvah in aplikacijah visokotemperaturnih supraprevodnih oksidov. Njihove kemične lastnosti, kristalna struktura ter močna anizotropnost namreč otežujejo električno kontaktiranje. Ta problem je še posebej izražen v laboratorijskih razmerah, ko nas želja po čim hitrejšem eksperimentiranju žene k uporabi hitrih postopkov. Zato ni nenavadno, da je daleč najpopularnejši način za izdelavo kontaktov prav uporaba prevodnih lepil. Mi smo ta način preizkusili z uporabo Epo-Tek E20H srebrnega epoksidnega lepila, s katerim smo na supraprevodnik nalepili 100  $\mu$ m debele zlate žičke. Vzorec smo nato za 90 minut segreli na 80°C, s čimer smo dosegli polimerizacijo lepila. Kljub dobrim mehanskim lastnostim pri sobni temperaturi, pa se tovrstni kontakti v električnem smislu niso najbolje odrezali. Z meritvami smo namreč ocenili, da znaša površinska upornost takih kontaktov približno  $10^{-1} \Omega \text{cm}^2$ , kar je občutno preveč za meritve kritičnih tokov. Poleg tega pa so tovrstni kontakti, pri večkratnem ohlajanju vzorca, kaj radi popolnoma popustili.

Podobno neuspešni smo bili tudi pri izdelavi indijevih kontaktov. Kljub temu, da se stopljen indij dobro oprime površine supraprevodnika, pa kontakti kažejo relativno visoko površinsko upornost. Tudi mehanske lastnosti tovrstnih kontaktov niso najboljše, posebno težavo pa predstavlja dejstvo, da pri nanašanju indija težko nadziramo velikost stika med supraprevodnikom in kovino. Lastnosti vsakega posameznega kontakta so zato dokaj različne. Indij se uporablja tudi za izdelavo mehanskih kontaktov, pri čemer indijeve blazinice zgolj pritisnemo na površino filma. Lastnosti kontaktov so v tem primeru bolj homogene, vendar še vedno ne dovolj dobre za meritve, ki smo se jih odločili opraviti. Tak način kontaktiranja tudi onemogoča izdelavo manjših spojev, zato smo njegovo uporabo zavrgli.

Enostavnejši postopki za izdelavo električnih kontaktov z visokotemperaturnimi supraprevodniki torej ne dajejo zadovoljivih rezultatov. Zato smo se morali zateči k dolgotrajnejšemu in dražjemu vendar precej bolj zanesljivemu naprševanju zlata. V ta namen smo uporabili Balzers A-300 naprševalnik, pri katerem se sproščanje atomov zlata doseže s trkanjem pospešenih argonovih ionov v zlato tarčo. Izbiti atomi potem z energijo približno 10 eV letijo proti vzorcu. Vzorec je bil pokrit z masko, tako da je do nanašanja zlata prišlo zgolj na za to določenih mestih. Oprijemanje zlata z vzorcem je bilo že takoj po končanem postopku dobro, za kar sta zaslužna predvsem izjemno čista argonska atmosfera v celici za naprševanje ter relativno visoka energija izbitih atomov zlata. Kljub temu smo vzorec po končanem naprševanju še dodatno segreli na 450°C v trajanju 30 minut. Segrevanje je potekalo v kisikovi atmosferi, s čimer smo preprečili difuzijo kisika iz filma. Med tem korakom se sprostijo napetosti v napršenem zlatu. Kontakt tako postane bolj homogen, prodiranje zlata v film pa še dodatno izboljša oprijemanje in s tem kvaliteto spoja. Ugodno je tudi dejstvo, da tako pripravljen kontakt omogoča enostavno bondiranje vzorca na normalne prevodnike, za kar smo uporabili 50  $\mu$ m debelo zlato žičko, v nekaterih primerih pa tudi 40  $\mu$ m debelo aluminijevo žičko. Ugotovili smo tudi, da je za nemoteno bondiranje in zadovoljivo kvaliteto kontaktov dovolj že 300 nm zlata, saj so tokovne gostote v tako pripravljenih vzorcih dosegale tudi  $10^6$  A/cm<sup>2</sup>. Iz podatkov za kritično temperaturo posameznih vzorcev ter iz termičnih lastnosti substrata smo ocenili, da znaša površinska upornost tako pripravljenih kontaktov manj kot  $10^{-7} \Omega \text{cm}^2$ .
## Poglavje 5

# Meritve

V pričujočem poglavju bomo opisali meritve, ki smo jih naredili z visokotemperaturnimi supraprevodnimi mostičnimi strukturami, izdelanimi po postopkih opisanih v prejšnjem poglavju. Eksperimente lahko v splošnem razdelimo na enosmerne in izmenične. V razdelku o enosmernih meritvah si bomo ogledali meritve kritičnih temperatur ter načinov prehoda v supraprevodno stanje, opisali pa bomo tudi meritve tokovno napetostnih (I-V) karakteristik mostičnih struktur v odvisnosti od temperature. Z izsledki si bomo pomagali pri interpretaciji rezultatov izmeničnih meritev, pri katerih pa že gre za zajem odzivov mostičnih struktur na zunanje energijske motnje.

Ne glede na to kakšno meritev izvajamo, je potrebno vzorec najprej ohladiti. Dogajanje namreč postane še posebej zanimivo, ko se približamo kritični temperaturi, ki se pri  $YBa_2Cu_3O_7$  filmih nahaja v bližini 90 K. Zato bomo poglavje začeli z opisom uporabljenih tehnik ohlajevanja in ga nadaljevali s podajanjem rezultatov enosmernih in izmeničnih meritev.

## 5.1 Tehnike ohlajevanja

Večino meritev opisanih v tem delu smo opravili s pomočjo kriostata s konstantnim pretokom (Oxford Instruments Inc., Optistat <sup>*CF*</sup>), pri katerem se ohlajevanje doseže z izparevanjem utekočinjenega plina v posebni komori v glavi kriostata. V ta namen smo večinoma uporabljali utekočinjeni helij, v nekaterih primerih pa tudi utekočinjeni dušik. Seveda se je treba zavedati, da lahko z uporabo dušika dosežemo zgolj temperaturo, ki znaša 77 K, medtem ko je minimalna temperatura pri uporabi helija in omenjenega kriostata 1.6 K. Utekočinjen plin smo s kapilaro dovajali do izparilne celice, kjer je z izparevanjem ohlajeval posebno oblikovan kovinski del, imenovan hladilni prst. Le-ta se razteza iz izparilne celice v merilno celico, kjer je prostor za namestitev vzorca. Na hladnem prstu najdemo še uporovni grelec ter senzor za temperaturo (PT 100). Oba sta nujno potrebna za kontrolo temperature, za kar je v našem primeru skrbel Oxford Instruments Inc.,  $ITC^{503}$  kontroler. Natančnost nastavljanja temperature je bila 0.1 K. V merilni celici smo pred vsakim ohlajevanjem vzpostavili relativno visok vakuum ( $10^{-6}$  mbar), ki je nujno potreben za učinkovito toplotno izolacijo hladnega prsta in vzorca od sten celice, ki se nahajajo na sobni temperaturi. Kvaliteten vakuum pa tudi zagotavlja dolgotrajno ohranitev lastnosti vzorca. Pri ohlajevanju namreč lahko pride do kondenzacije nečistoč na vzorcu, zato je pomembno, da je merilna celica čim bolj prazna.

Tak sistem za hlajenje omogoča relativno veliko hladilno moč, hitro in natančno nastavljanje temperature, hlajenje do nizkih temperatur, ter relativno hitro eksperimentiranje. V laboratorijskih razmerah je torej zelo uporaben, hkrati pa njegove fizične izmere praktično izključujejo kakršno koli aplikacijo visokotemperaturnih supraprevodnikov v realno življenje. Nasploh je pri aplikacijah supraprevodnih tehnologij hladilna tehnika še vedno omejujoč faktor. Vendar pa je treba zapisati, da so bili v zadnjih letih tudi na tem področju storjeni veliki koraki naprej. Kot primer podajmo samostojno kriogeno celico, ki smo jo razvili v okviru tega dela v sodelovanju s Cryoref, Škofja Loka. Njeno fotografijo najdemo na sliki 5.1. Sestavljena je iz merilne celice z optičnim oknom in električnimi priključki ter Stirlingovega hladilnega stroja [32]. Fizične izmere celotnega sistema so  $(8 \times 11 \times 13)$  cm<sup>3</sup>, za delovanje pa potrebuje zgolj enostavno regulacijsko vezje ter električno energijo. Uporabljen Stirlingov stroj dosega približno 300 mW hladilne moči, kar je dovolj za ohlajevanje vzorca s priključenimi električnimi vodniki tudi do 70 K. Najbrž je odveč poudarjati, da je tak sistem izjemno uporaben, ko je treba meritve izvajati izven laboratorija, odpira pa tudi vrata mogočim aplikacijam. Kljub temu pa je bila večina meritev, ki jih bomo predstavili izvedena v



**Slika 5.1**: Samostojna kriogena celica na osnovi Stirlingovega hladilnega stroja. Celici je priloženo merilo v cm.

klasičnem kriostatu, saj le ta v laboratorijskih razmerah omogoča enostavnejše eksperimentiranje.

## 5.2 Enosmerne meritve

Preden začnemo z električnimi meritvami je potrebno poskrbeti za povezavo med merjenim vzorcem, ki je primerno ohlajen in merilnimi napravami na sobni tempearturi. V ta namen smo kriostat opremili z električnimi vodniki, ki so se raztezali od vstopa v kriostat do merilne celice. Da bi poleg enosmernih omogočili tudi izmenične meritve, smo uporabili polrigidne mikrokoaksialne kable (Suhner EZ47-SP), katerih premer zunanjega plašča znaša 1.19 mm, premer centralnega vodnika pa zgolj 0.29 mm. Majhne fizične izmere uporabljenega vodnika so vsekakor dobrodošla lastnost, saj na tak način zmanjšamo toplotne izgube. Zavedati se je namreč treba, da se en konec kabla nahaja na sobni temperaturi, komaj 16 cm oddaljeni drugi konec pa vsaj 200°C nižje. Kljub majhnemu preseku pa ima ta kabel relativno ugodne visokofrekvenčne lastnosti, saj znaša dušenje na 10 GHz 3.2 dB/m, kar smo ocenili kot zadovoljivo. Na izhodu iz kriostata smo kable priklučili na vakuumske SMA konektorje, na drugi strani, v merilni celici, pa smo jih pritrdili na posebno oblikovano tiskano vezje majhnih izmer, na katerega smo potem z bondiranjem priključili supraprevodni mostiček.

Upornost mostičnih struktur smo merili z I-V metodo. Lastnosti visokotemperaturnih supraprevodnikov so, kot bomo kasneje videli, v bližini kritične temperature odvisne tudi od električnega toka, ki teče skozi snov, zato smo ga želeli imeti pod nadzorom. Za izvajanje teh meritev smo uporabili Keithley 237 I-V meter, v nekaterih primerih pa tudi kombinacijo tokovnega izvora (Keithlev 220 Current Source) in voltmetra (Hewlett-Packard, HP 3457 A Multimeter). Oba načina dopuščata tako dvotočkovno, kot tudi štiritočkovno priključevanje, pri čemer pri slednjem z ločevanjem napetostne in tokovne veje izničimo vpliv upornosti električnih vodnikov na meritev. Sistematična napaka zaradi toka skozi voltmeter je bila v obeh primerih zanemarljiva, kar lahko pripišemo majhni vrednosti ohmske upornosti merjenca ter visoki impedanci uporabljenih voltmetrov ( $10^{14} \Omega$  pri Keithley 237 in  $10^9 \Omega$  pri HP 3457 A). Srednji pogrešek zaradi napak pri nastavljanju toka in meritvi napetosti pa se je spreminjal skladno s spreminjanjem upornosti vzorca ter nastavitve obsegov instrumentov in znaša nekaj m $\Omega$  pri meritvi mostička v normalnem stanju in nekaj  $\mu\Omega$  pri meritvi mostička v supraprevodnem stanju.

Slika 5.2 prikazuje rezultate meritve odvisnosti upornosti od temperature za 400  $\mu$ m dolg in 30  $\mu$ m širok mostiček, izdelan z metodo laserskega risanja iz 150 nm debelega  $YBa_2Cu_3O_7$  filma na  $NdGaO_3$ . Za območje med sobno in kritično temperaturo je značilen linearen potek upornosti, katerega ekstrapolacija k absolutni ničli se pri kvalitetnih  $YBa_2Cu_3O_7$  filmih konča v bližini nične upornosti. Pri temperaturi, ki jo imenujemo začetna kritična temperatura  $T_{C0}$ , začne zaradi začetka prehoda v supraprevodno stanje upornost odstopati od linearnega dela. V primeru, ki ga podaja slika 5.2 je  $T_{C0}$  = 99.5 K. Upornost snovi pri  $T_{C0}$  imenujemo začetna kritična upornost  $R_{C0}$ , ki v našem primeru znaša 444.80  $\Omega$ . Od te vrednosti



**Slika 5.2**: Odvisnost upornosti od temperature za 400  $\mu$ m dolg in 30  $\mu$ m širok mostiček, izdelan z metodo laserskega rezanja iz 150 nm debelega  $YBa_2Cu_3O_7$  filma na  $NdGaO_3$ .

dalje se upornost s temperaturo nelinearno niža, dokler pri končni kritični temperaturi  $T_{Cf}$  ne upade na, v danih eksperimentalnih razmerah, nemerljivo vrednost. Prehod visokotemperaturnih supraprevodnih oksidov iz normalnega v supraprevodno stanje je torej na temperaturni skali relativno širok proces, še posebej če ga primerjamo s klasičnimi nizkotemperaturnimi supraprevodniki, pri katerih lahko do prehoda pride tudi v nekaj milikelvinih. Podajanje kritične temperature je torej pri klasičnih supraprevodnikih relativno enostavno, pri visokotemperaturnih pa zaradi širine prehoda potrebujemo dogovor. V pomoč nam bo zgornja kritična upornost  $R_{C0}$ . Kritična temperatura  $T_C$  je namreč definirana kot temperatura, pri kateri upornost snovi pade na polovično vrednost  $R_{C0}$ . V našem primeru se to zgodi pri 89.1 K. Širina prehoda  $\Delta T_p$  je podana kot temperaturno področje, v katerem upornost vzorca usahne iz devetdesetih na deset odstotkov  $R_{C0}$ . Iz slike 5.2 lahko odčitamo  $\Delta T_p = 5.2$  K, kar je standardna vrednost, saj vemo, da se širine prehodov visokotemperaturnih supraprevodnih oksidov gibljejo med 2 in 10 K. Razlog za široke prehode leži v nehomogenosti snovi, zaradi katere nekatera področja preidejo v supraprevodno stanje prej, nekatera pa kasneje. Meritve vzorca z večjo stopnjo nehomogenosti podaja slika 5.3 b), na kateri vidimo, da je 20  $\mu$ m širok, 300  $\mu$ m dolg in 150 nm debel mostiček za prehod potreboval kar 7.5 K. Do



**Slika 5.3**: Odvisnost upornosti od temperature za: a) 20  $\mu$ m širok, 400  $\mu$ m dolg in 150 nm debel optimalen  $YBa_2Cu_3O_7$  mostiček, b) 20  $\mu$ m širok 300  $\mu$ m dolg in 150 nm debel nehomogen  $YBa_2Cu_3O_7$  mostiček.

povečane nehomogenost je v tem primeru prišlo zaradi nepravilnega skladiščenja, saj je bil vzorec več kot leto dni spravljen v nekontrolirani sobni atmosferi. Pod vplivom vlage iz okolja je tako prišlo do znižanja kritične temperature ( $T_C$ = 86.6 K) in razširitve prehodnega področja. Povsem drugačno pa je obnašanje dveh 20  $\mu$ m širokih, 400  $\mu$ m dolgih in 150 nm debelih mostičkov, katerih prehod ponazarja slika 5.3 a). V obeh primerih kritični temperaturi presegata 90 K, medtem ko sta širini prehodov rahlo nad 2 K. Opravka imamo torej z relativno homogeno snovjo. Kljub temu pa poteka nakazujeta problem, ki se ga moramo pri meritvah zavedati. Oba mostička sta bila v popolnoma enakih izmerah narejena na istem filmu, upornost mostička 1 v normalnem stanju pa vseeno presega upornost mostička 2. To dejstvo pripisujemo granularnosti zgornjih plasti filma, zaradi katere imajo posamezni deli filma manjši efektivni presek kot drugi, kar ima za posledico

višjo upornost v normalnem stanju. Na samo kritično temperaturo ter širino prehoda pa granularnost ne vpliva, saj pri prehodu glavnino dela prevzamejo spodnje epitaksialne plasti filma.



**Slika 5.4**: Odvisnost upornosti od temperature pri različnih tokovih skozi mostiček.

Način prehoda pa ni odvisen zgolj od snovi same, pač pa tudi od toka, ki skozi vzorec teče. Le-ta namreč prispeva h gretju vzorca, če je v njem prisotna rezistivna komponenta. Zato se spremeni tako kritična temperatura, kakor tudi širina prehoda. Vpliv toka na obnašanje v bližini spodnje kritične temperature prikazuje slika 5.4. Razlog, da je meritev izvedena v bližini spodnje kritične temperature leži prav v zgoraj omenjenem gretju vzorca. Meritev pri višjih upornostih nam namreč preprečuje termalni pobeg, s čimer označujemo režim, ko gretje zaradi toka skozi mostiček presega sposobnost odvajanja toplote v hladni prst kriostata. Mostiček zato hitro preide v normalno stanje, v katerem bi brez primerne zaščite prišlo do uničenja vzorca. Treba se je namreč zavedati, da pri skrajno levi krivulji na sliki 5.4, gostote toka skozi vzorec dosegajo  $1.7 \times 10^5$  A/cm<sup>2</sup>, kar je nesprejemljivo za kakršenkoli prevodnik v normalnem stanju. Zaradi preglednosti podajamo rezul-

tate za isti mostiček kot na sliki 5.2. Kot vidimo se spodnja kritična temperatura, ki se je pri meritvi upornosti z majhnim tokom nahajala v bližini 84 K, z večanjem toka spušča po temperaturni lestvici, viša pa se tudi rezistivna komponenta pri temperaturah nad  $T_{Cf}$ . Če naj si torej pri interpretaciji rezultatov izmeničnih meritev pomagamo z rezultati enosmernih meritev, potem morajo le te vsebovati tako informacijo o upornosti strukture pri dani temperaturi, kakor tudi podatke o toku, ki je pri določeni meritvi tekel skozi vzorec. Tako polje podatkov pa najlažje zajamemo z meritvijo I-V karakteristik v odvisnosti od temperature. Takšno me-



**Slika 5.5**: Stacionarna I-V karakteristika v odvisnosti od temperature za 400  $\mu$ m dolg in 30  $\mu$ m širok mostiček, izdelan z metodo laserskega risanja iz 150 nm debelega  $YBa_2Cu_3O_7$  filma na  $NdGaO_3$ .

ritev prikazuje slika 5.5, pri čemer smo ponovno uporabili že omenjeni mostiček iz slike 5.2. Iz takšne slike lahko s kasnejšo obdelavo rekonstruiramo potek upornosti v odvisnosti od temperature pri velikem številu tokov, če je le gostota točk, pri katerih izvajamo meritev I-V karakteristike, dovolj velika. Da bi zadostili temu pogoju smo meritev avtomatizirali in to tako, da smo kontrolo nad merilno aparaturo (Keithley 237 I-V meter) prepustili osebnemu računalniku. Razdalja med posameznimi točkami je bila tako tipično 100  $\mu$ A.

Po drugi strani pa nam rezultati meritev I-V karakteristik vlivajo optimizem pred začetkom izmeničnih meritev. Če se namreč v grafu 5.5 pri danem toku pomaknemo po temperaturni skali, lahko na napetostni osi zaznamo precejšen premik. In ker je ena izmed posledic zunanje energijske motnje prav dvig temperature sistema, ki ji je podvržen, lahko pričakujemo, da bomo na mostičku skozi katerega teče tok, po energijski motnji zaznali napetostni tranzient. Seveda pa moramo najprej skonstruirati primeren elektronski čitalni sistem. O tem v naslednjem razdelku.

### 5.3 Izmenične meritve

V tretjem poglavju smo spoznali, da je večina pojavnih oblik odzivov supraprevodnih mostičnih struktur na energijske motnje električno opazljivih. Šli smo celo korak dalje in predlagali način merjenja, pri katerem skozi mostiček teče konstanten tok, vpliv izgubnih mehanizmov pa opazujemo v obliki tranzientnega padca napetosti. Seveda je za tovrstna opazovanja potrebno izdelati ustrezno eksperimentalno postavitev, ki je v splošnem sestavljena iz enot za vzbujanje energijskih motenj, hladilnega sistema ter elektronskega čitalnega sistema, kakor to podaja slika 5.6, ki shematsko prikazuje merilni sistem, kot smo ga razvili v tem delu. Uporabljeni kriostat smo natančneje opisali v razdelku o tehnikah hlajenja, zato o njem ne kaže izgubljati besed. Več pozornosti si zaslužita ostala dva sestavna dela merilne aparature.

Kot že zapisano, imamo za vzbujanje energijskih motenj v dani snovi na voljo široko paleto možnosti: od ionizirajočega sevanja prek toplotnih motenj pa vse do elektromagnetnega valovanja. V našem primeru smo za to opravilo izbrali svetlobo, čemur botruje dobro razvita laserska tehnika. Meritve, ki jih bomo opisali v tem razdelku, so bile narejene z uporabo Ar-ionskega (Coherent Innova 70) ter Ti-Safirjevega [16] laserja. Ar-ionski laser oddaja kontinuiran svetlobni snop z valovno dolžino  $\lambda = 514$  nm. Ker je energijska motnja po svoji definiciji časovno omejen proces, je bilo potrebno tovrstni laserski žarek modulirati. V ta namen smo uporabili akusto-optični modulator (Intra-Action Corp.,



**Slika 5.6**: Sistem za meritev odzivov visokotemperaturnih supraprevodnih mostičnih struktur na zunanje energijske motnje.

AOM-40/ME-40). Sestavljen je iz bloka kvarčnega stekla, na katerega je pritrjen piezoelektrični akustični izvor, ki služi za ustvarjanje akustičnih valov v steklu. Le ti s spreminjanjem pritiska v mediju spreminjajo tudi njegov lomni količnik, zato pride do odklona dela vpadnega svetlobnega žarka [33]. Intenzivnost odklanjanja žarka je sorazmerna z intenzivnostjo akustičnega valovanja, zato lahko na tak način svetlobni tok v žarku analogno moduliramo. Z večanjem akustične moči pride do zasičenja, pri katerem se skoraj celotni vpadni žarek odkloni. V tem področju deluje modulator kot nekakšno optično stikalo, kjer lahko z vzpostavljanjem oziroma usihanjem akustičnega valovanja v snovi žarek odklanjamo ali pa ga puščamo v prvotni smeri. In prav na tak način smo tudi uporabljali omenjeni akusto-optični modulator. S funkcijskim generatorjem (HP 8116 A) smo namreč modulirali radiofrekvenčni generator (ME-40) tako, da je le ta v steklu občasno ustvarjal akustični val s frekvenco 40 Mhz. Odklonjeni žarek smo uporabili za vzbujanje energijskih motenj v mostičkih. Tovrstno vklapljanje oziroma izklapljanje vzbujevalnega žarka, pa seveda ni najbolj hitro, kar bi tudi pričakovali glede na to, da izkoriščamo akustični fenomen. Pasovna širina akusto-optičnega modulatorja je namreč obratno sorazmerna s časom, ki ga akustični val potrebuje, da prepotuje širino laserskega žarka. Iz hitrosti akustičnega valovanja dane frekvence v kvarčnem steklu ( $v_s = 5 \text{ km/s}$ ) in širine žarka (w = 1.5 mm) lahko torej ocenimo dvižni čas našega svetlobnega pulza, ki v našem primeru znaša  $t_{r_s} = 100 \text{ ns.}$  Da je temu dejansko tako, smo potrdili z meritvijo, katere rezultat prikazuje slika 5.7. Potek intenzitete žarka v odvisnosti od časa smo zajeli s fo-



**Slika 5.7**: Oblika vzbujevalnega svetlobnega sunka dobljenega z akustooptično modulacijo kontinuiranega laserskega žarka

todiodo. Kot vidimo znašata tako dvižni čas kot tudi čas upadanja približno 110 ns, medtem ko je širina signala na polovični amplitudi 170 ns. Takemu vzbujevalnemu signalu lahko repeticijo poljubno nižamo, zato je izjemno primeren za oceno nizkofrekvenčnih vsebnosti v odzivu supraprevodnih mostičnih struktur. Na tak način se tudi izognemo učinkom globalnega gretja vzorca zaradi prevelike povprečne moči vpadne svetlobe pri meritvah odvisnosti signala od različnih parametrov kot sta tok in temperatura. Za oceno visokofrekvenčnih lastnosti odzivov pa je tak vzbujevalni signal seveda prepočasen. Zato smo za drugi del meritev uporabili Ti-Safirjev laser [16], ki za razliko od zgoraj omenjenega Ar-ionskega laserja, deluje v pulznem načinu. Svetlobo, z valovno dolžino  $\lambda$  = 780 nm, oddaja v obliki izjemno kratkih pulzov, ki si sledijo vsakih 11.4 ns. Dolžina posameznega svetlobnega sunka je prekratka, da bi jo lahko neposredno električno izmerili, ocenimo pa jo lahko s pomočjo optičnih metod. V ta namen razdelimo laserski žarek na dva dela. Prvi del, po prepotovani določeni poti pripeljemo na fotonski detektor. Podobno naredimo tudi z drugim delom, le da mu lahko pot in s tem zakasnitev spreminjamo. Rezultat take meritve je avtokorelacija svetlobnega sunka, ki ga podaja slika 5.8, pri čemer smo oceno nemerljivo kratkih časov pretvorili v meritev razdalje, ki jo svetloba prepotuje v tem času. Iz avtokorelacije pa na



**Slika 5.8**: Rezultat meritve dolžine svetlobnega sunka iz Ti-Safir laserja s pomočjo avtokorelacije.

žalost ne moremo določiti oblike osnovnega signala. Kljub temu pa lahko ocenimo širino svetlobnega pulza, če privzamemo, da je signal simetričen na časovno os oziroma, da ima neko določeno obliko. Tako lahko pri predpostavki, da je signal Gauss-ove oblike zatrdimo, da je njegova širina približno 160 fs. To pa je vsekakor zavidljivo hiter vzbujevalni signal, ki nam bo osvetlil hitre procese v supraprevodnikih. Po drugi strani pa opazovanje dolgoživih komponent v odzivu ne bo mogoče. Frekvenca (88 MHz) s katero si sledijo posamezni sunki, je pogojena s samo konstrukcijo laserja in jo zato ne moremo spreminjati. Po prihodu energijske motnje imamo torej zgolj 11.4 ns časa za opazovanje. Po tem času pride do nove motnje in zgodba se začne od začetka.

Preselimo se sedaj k elektronskemu čitalnemu sistemu. Kot že rečeno, bomo odzive mostičnih struktur na zunanje energijske motnje merili z opazovanjem tranzientnega padca napetosti na mostičku, skozi katerega teče tok. Potrebujemo torej električno povezavo mostička, ki se nahaja v merilni celici kriostata, z zunanjim svetom, tokovni izvor, primerno ojačevalno vezje ter osciloskop. Povezavo med vzorcem in SMA konektorjem na robu kriostata, ki je potekala preko Suhner EZ47-SP mikrokoaksialnega polrigidnega kabla, smo že opisali v poglavju o enosmernih meritvah. Od tu naprej smo za povezovanje uporabljali polfleksibilne koaksialne kable (KMW RG 402), katerih dušenje na 10 GHz znaša 1.4 dB/m.

Za vzpostavitev električnega toka v vzorcu smo uporabljali dva tokovna izvora: Keithley 220 Current Source ter Keithley 237 I-V meter. Medtem ko je prvi čisti tokovni izvor, pa nam slednji omogoča istočasno nadziranje padca napetosti, kar se je v nekaterih primerih izkazalo kot zelo uporabno. Oba izvora imata enak maksimalen tok (100 mA) ter izhodno upornost ( $10^{14} \Omega$ ). Razlikujeta pa se v natančnosti nastavljanja toka, ki je pri Keithley 220 150  $\mu$ A na maksimalnem območju (100 mA) ter 6 pA na minimalnem območju (1 nA), pri Keithley 237 pa 120  $\mu$ A na 100 mA ter 3 pA na območju 1 nA. Tokovni izvor smo na koaksialni kabel priključili s pomočjo T člena (Mini Circuits, ZFBT-6GW), ki omogoča priključevanje visokoomskega bremena, ne da bi s tem pretirano pokvarili lastnosti 50  $\Omega$  koaksialne linije. Njegovo uporabno področje se, v skladu s proizvajalčevimi navedbami, rasteza med 3.5 kHz in 9 GHz, prenese pa do 100 mA toka. Na DC+AC vhod T člena smo priključili koaksialni kabel, ki je vodil do vzorca v kriostatu, na AC izhod pa je bil priključen ojačevalnik.

Izboru ojačevalnika je botrovala predvsem želja po čim bolj popolnem opazovanju odzivov visokotemperaturnih supraprevodnikov na energijske motnje. Le ta se, kot smo ugotovili v poglavju 3, lahko razteza od izjemno visokih frekvenc, ko govorimo o cepitvi Cooper-jevih parov in rekombinaciji "visoko" energijskih elektronov, pa vse do izjemno nizkih frekvenc, ko opazujemo ohlajevanje snovi. Če naj bo slika popolna, je torej za opazovanje potrebno izbrati širokopasoven ojačevalnik. V tem delu smo uporabljali dva tovrstna ojačevalnika. Uporabno frekvenčno področje prvega (Miteq AM-1309) se je po specifikacijah raztezalo od 6 kHz do 1 GHz. Ojačanje na tem področju je znašalo (55  $\pm$  0.5) dB, šumno število pa zgolj 1.5 dB. Ta ojačevalnik smo uporabljali, ko smo se posvečali nizkofrekvenčnim vsebnostim v signalih, saj njegova spodnja frekvenčna meja omogoča opazovanje tudi relativno počasnih procesov. Za opazovanje hitrejših pa smo uporabljali kaskado ojačevalnikov Miteq AFS3-00100600-25-LN in Mini Circuits ZHL-1042-J. Njun skupni frekvenčni pas se je raztezal med 10 MHz in 4.2 GHz, ojačanje je znašalo (55  $\pm$  2) dB, šumno število pa 2.5 dB. S to ojačevalno stopnjo smo lahko opazovali hitrejše signale, pri interpretaciji počasnejših delov pa je bila potrebna določena previdnost.

Ojačane signale smo opazovali z osciloskopom. Uporabljali smo Tektronix 544A digitalni osciloskop z gornjo frekvenčno mejo na 500 MHz ter Tektronix 7T11/7S11 vzorčevalni osciloskop, ki sega do 8 GHz. Pri zajemanju signalov velja vsekakor izpostaviti problem interferenčnih motenj, ki jih vnašajo aparature, ki niso v neposredni zvezi z merilno postavitvijo. Le ta je namreč sestavljena iz velikega števila električnih naprav, pri povezovanju katerih kaj rado pride do tvorbe takoimenovanih ozemljitvenih zank, v katerih se lahko inducirajo iz okolja izvirajoče motnje. V našem primeru so bili glavni izvori motenj napajalna vezja za laserje, preklopi neonskih svetil, računalniške linije ter napajalna vezja akusto-optičnega modulatorja. Problem je bil še toliko bolj pereč zaradi uporabe širokopasovnih ojačevalnih vezij, ki uspešno zajemajo širok spekter motenj. Edini način za zmanjševanje motečih interferenc na spodnjo mejo sprejemljivosti je induktivno ločevanje ozemljitve osnovne merilne veje od ozemljitve ostalih delov postavitve. Tako so bili v našem primeru na skupno maso povezani zgolj glava kriostata z merilno celico, povezovalni koaksialni kabli, ojačevalnik ter osciloskop. Vsi ostali deli (akusto optični modulator, funkcijski generator, temperaturni kontroler, računalnik ter tokovni izvor) pa so bili od te osnovne mase induktivno ločeni.

#### 5.3.1 Odziv na modulirani Ar-ionski laser

V pričujočem razdelku si bomo ogledali odziv visokotemperaturnih supraprevodnih mostičnih struktur na vzbujanje s približno 200 ns dolgim svetlobnim sunkom iz akusto-optično moduliranega Ar-ionskega laserja. Najprej se bomo posvetili njegovi obliki, ki je, kot bomo videli, precej razgibana. Pri tem bomo velikost odzivov normalizirali, saj za samo obliko ni pomembna. K amplitudi pa se bomo povrnili, ko bomo podajali rezultate meritev odvisnosti odzivov od toka, temperature ter energije vzbujevalnega sunka. Na koncu si bomo ogledali še odzivnost in pozicijsko občutljivost mostičkov.

Slika 5.9 že podaja odziv 400  $\mu$ m dolgega, 20  $\mu$ m širokega ter 150 nm debelega mostička na zunanjo energijsko motnjo. Signal je bil ojačan z ojačevalnikom Miteq AM-1309 in zajet z osciloskopom Tektronix 544 A. Energija vzbujevalnega svetlobnega sunka je znašala 400 pJ, mostiček je bil ohlajen na 85 K, skozi njega pa je tekel tok 10 mA. Na sliki je za primerjavo podana tudi oblika vzbujevalnega svetlobnega sunka (prekinjena črta). Kot vidimo odziv mostička v začetnem delu



**Slika 5.9**: Primerjava odziva visokotemperaturne supraprevodne mostične strukture na zunanjo energijsko motnjo s potekom intenzitete svetlobnega vzbujevalnega sunka.

tesno sledi vzbujevalnemu sunku. O visokofrekvenčnem obnašanju mostička torej iz omenjene meritve, v skladu s pričakovanji, ne moremo nič zaključiti. Ocenimo pa lahko počasni del signala. Na sliki 5.9 namreč vidimo, da je odziv prisoten še dolgo po tem, ko vzbujevalnega signala ni več, saj doseže ničlo šele po 3.5  $\mu$ s. Na podlagi izmerjene oblike bi lahko celo zatrdili, da je signal sestavljen iz dveh komponent: hitre, ki uspešno sledi vzbujevalnemu signali in počasne, za katere usihanje je potrebno več mikrosekund. Ena izmed nalog naslednjega poglavja bo torej odkriti in opisati razloge za počasni del odziva.

Burnega dogajanja pa s tem še ni konec. Če namreč odziv mostička pogledamo na širši časovni skali, lahko opazimo, da po  $3.5 \ \mu s$  prestopi na negativno stran napetostne skale in se potem nadaljuje še nekaj deset  $\mu$ s (slika 5.10). Ker je signal izjemno dolgotrajen, bi razlog za tako obnašanje lahko pripisali diferenciranju na spodnji frekvenčni meji elektronskega čitalnega sistema. V našem primeru pa se izkaže, da temu ni tako. Z natančno meritvijo prenosne karakteristike uporabljenega elektronskega čitalnega sistema smo namreč ugotovili, da se spodnja meja frekvenčnega pasu nahaja na 12 kHz, pri čemer velja poudariti, da smo meritvi podvrgli vse komponente, ki se nahajajo v poti signala. Pri tako nizki spodnji meji frekvenčnega pasu pa ne gre pričakovati kakšnega večjega vpliva na negativni del signala s časovno konstanto 20  $\mu$ s. To trditev potrjuje tudi izračun signala na vhodu v elektronski sistem, ki ga izvedemo z dekonvolucijo spektra izhodnega signala s prenosno karakteristiko sistema v frekvenčnem prostoru. Izračunani potek, ki je na sliko 5.10 nanešen s prekinjeno črto, se od zajetega signala ne razlikuje prav drastično. Treba je sicer priznati, da zanesljivost tovrstnega računanja ni največja, saj metoda po svoji naravi močno poudarja nizke frekvence, med katere pa pogosto zaidejo tudi nizkofrekvenčne motnje. Le te lahko, tudi če se gibljejo ob sami šumni meji sistema in predstavljajo zgolj neznaten delež v amplitudi signala, znatno spremenijo rezultat računanja. Kljub temu pa lahko zaključimo, da negativnega dela ne moremo pripisati zgolj elektronskemu sistemu. Z nadomestitvijo mostička s pasivnim vezjem, ki smo ga vzbujali s funkcijskim generatorjem (HP 8116 A) in tako simulirali različne odzive mostička v različnih pogojih, smo izločili tudi možnost, da bi negativni del signala



**Slika 5.10**: Nizkofrekvenčne vsebnosti v odzivu visokotemperaturne supraprevodne mostične strukture na zunanjo energijsko motnjo ter primerjava z obliko signala preračunano na vhod elektronskega čitalnega sistema .

bil posledica nepoznanih parazitskih veličin ali nepredvidenega obnašanja ostalih sestavnih delov merilne aparature. Druga naloga diskusije bo torej opisati razloge za reaktivno obnašanje mostička.

Oglejmo si sedaj rezultate meritev odvisnosti amplitude odzivov od različnih parametrov. Če ne bo drugače poudarjeno, se bodo rezultati nanašali na mostiček, ki smo ga opisali v razdelku o enosmernih meritvah. Ta korak narekuje skrb za preglednost, saj si bomo lahko na ta način pomagali z že podanimi meritvami lastnosti mostička pri različni tokovih ter I-V karakteristikami. Podobne meritve smo seveda izvedli na večjem številu različnih vzorcev, za katere bi lahko na prvi pogled rekli, da so njihovi odzivi ter odvisnosti od delovnih parametrov dokaj različni. Če pa v sliko zajamemo še rezultate enosmernih meritev, lahko ugotovimo, da za obnašanje posameznih mostičkov veljajo podobna pravila. Zato na tem mestu podajamo rezultate zgolj za en mostiček in tako zaokrožujemo njegovo fizikalno podobo. Na omembe vredne razlike med posameznimi strukturami pa bomo sproti opozarjali v tem in naslednjem poglavju. Začnimo z odvisnostjo odziva supraprevodnega mostička na energijsko motnjo od temperature, na kateri se nahaja. Rezultate meritve podaja slika 5.11 Skupna energija svetlobnega sunka, ki smo ga uporabljali za vzbujanje je znašala



**Slika 5.11**: Odvisnost amplitude odziva mostične strukture na zunanjo energijsko motnjo ( $E_P = 210 \text{ pJ}$ )od temperature.

210 pJ in se med meritvijo ni spreminjala. Podana amplituda odziva U je bila izmerjena na izhodu iz ojačevalnika. Kot vidimo odziv z zniževanjem temperature relativno hitro usahne na, za naš sistem, nemerljivo vrednost. V primeru, ko skozi mostiček teče tok 2 mA, se to zgodi že pri 83.5 K. Z dvigovanjem toka v mostičku se minimalna temperatura, pri kateri smo še sposobni zaznati odziv, niža, istočasno pa narašča občutljivost detektorja pri dani temperaturi. Rezultat ni nenavaden, prej bi rekli pričakovan, še posebej, če si v spomin prikličemo rezultate meritve odvisnosti upornosti mostička od temperature pri različnih tokovih, ki jih podaja slika 5.4. Iz nje lahko razberemo, da se pri temperaturah kjer je odzivnost največja, mostiček nahaja na področju rezistivnega prehoda, za katerega je značilno dramatično spreminjanje upornosti v odvisnosti od temperature. Že majhna sprememba temperature, ki bi jo povzročila zunanja energijska motnja, bi torej lahko bila dovolj za električno zaznaven signal. Kljub temu pa odziva ne moremo pripisati zgolj segrevanju. Dvigovanje delovne temperature namreč vodi do postopnega prehajanja iz supraprevodnega v normalno stanje, med katerim upada gostota supraprevodnih nosilcev. Upad števila supraprevodnih nosilcev, ki nastane zaradi podiranja Cooper-jevih parov pod vplivom zunanje energijske motnje, ima zato na področju rezistivnega prehoda močan vpliv na gostoto nosilcev. Za razločevanje med obema vplivoma bo torej v naslednjem poglavju potrebno natančneje primerjati izsledke enosmernih in izmeničnih meritev.

Kljub temu, da ima spreminjanje temperature močan vpliv na aplitudo odziva, pa neposrednega učinka na samo obliko signala nismo mogli zaznati. S primerjanjem oblik signalov zajetih pri različnih temperaturah smo namreč ugotovili, da so si znotraj merske napake popolnoma enaki, kar niti ni presenetljivo, glede na dejstvo, da smo signale sposobni zajemati zgolj v ozkem temperaturnem oknu, v katerem ne gre pričakovati kakšnih velikih sprememb eksperimentalnih okoliščin.

Nadaljujmo s podajanjem rezultatov meritev odvisnosti odziva od toka, skozi mostiček, ki jo prikazuje slika 5.12. Tudi v tem primeru se energija vzbujevalnega sunka (210 pJ) med meritvijo ni spreminjala. Pri temperaturah, ki so blizu kritične temperature (npr. 87 K) amplituda signala zelo strmo narašča, vse dokler pri določeni vrednosti toka ne pride do termalnega pobega v normalno stanje, ki je, kot smo že zapisali, posledica samo-segrevanja mostička ob pridobivanju rezistivnega značaja. Pri nižjih temperaturah je naraščanje amplitude zmernejše, niža pa se tudi maksimalna amplituda, ki smo jo sposobni doseči, preden mostiček pobegne. Tudi tukaj lahko potegnemo vzporednico med enosmernimi in izmeničnimi meritvami. V ta namen se poizkusimo spomniti slike 5.5. Le ta s pomočjo meritve I-V karakteristike opisuje način, na kateri supraprevodni mostiček z naraščanjem toka pridobiva rezistivni značaj. Meritev odvisnosti amplitude odziva od toka pri različnih temperaturah je po svoje podobna zgoraj omenjeni meritvi, le da lastnosti vzorca otipamo tako, da ga z energijsko motnjo za kratek čas porinemo iz stanja v katerem se je nahajal.

Za razliko od vseh ostalih do sedaj opisanih rezultatov pa meritev odvisno-



Slika 5.12: Odvisnost odziva mostične strukture od toka skozi mostiček.

sti amplitude odzivov od energije vzbujevalnih svetlobnih sunkov, ki jo podaja slika 5.13, izkazuje prepričljivo linearnost. Posamezna motnja z energijo nekaj sto pJ torej ni sposobna povzročiti resnejšega odmika od delovne točke mostička, ki jo eksperimentalno popišemo z delovno temperaturo (85 K) in tokom skozi mostiček (3 mA). To trditev si poizkušajmo podkrepiti z naslednjim razmišlanjem. Denimo, da zanemarimo večino procesov, ki se v supraprevodniku dogajajo med in po energijski motnji in ves učinek pripišemo fononskemu sistemu; preprostemu segrevanju torej. Za odvisnost odzivov od temperature pa vemo, da je izrazito nelinearna. Če naj bo odvisnost odzivov od energije vzbujevalnega sunka linearna, potem mora biti povzročena temperaturna sprememba tako majhna, da odgovarjajoče področje na eni izmed krivulj na sliki 5.11 praktično ne odstopa od premice. Podoben tok misli bi lahko uporabili tudi pri drugih mogočih razlagah za odziv supraprevodnikov na energijske motnje, sklep pa bi bil v vseh primerih enak.

Slika 5.13 nam ponuja tudi možnost ocene odzivnosti  $\mathcal{R}$  našega mostička, seveda pa si jo moramo najprej definirati. Ko imamo opravka z detektorji optičnega sevanja, smo namreč navajeni odzivnost podajati kot razmerje med napetostjo



**Slika 5.13**: Odvisnost amplitude odziva mostične strukture od energije vzbujevalnega sunka.

oziroma tokom na izhodu in optično močjo na vhodu [36]. V našem primeru pa opazujemo odziv mostička na posamezni svetlobni sunek. S takim pristopom energijski motnji pripišemo aperiodični značaj, zato je njene lastnosti najprimerneje izražati z energijo, ki jo vsebuje. In ker na izhodu opazujemo napetosni sunek, bomo odzivnost izražali kar kot razmerje med amplitudo izhodnega napetostnega signala in energijo vzbujevalnega sunka. S tako postavljeno definicijo pa že lahko ocenimo odzivnost našega mostička. Pri T = 85 K, I<sub>B</sub> = 3 mA in *A* = 563 sledi  $\mathcal{R} = 0.9 \ \mu\text{V/pJ}$ .

Na sliki 5.13 najdemo še podatek za šumno mejo sistema, ki pri 256-kratnem povprečevanju zajetega signala znaša 410  $\mu$ V RMS. Izmerili smo jo s pomočjo osciloskopa Tektronix 544 A. Opremljen je z WPE *(Waveform Parameter Extraction)* opcijo, v okviru katere lahko med drugim izmeri tudi efektivno vrednost zajetega signala, pri čemer znaša maksimalna frekvenca vzorčenja 1 GHz, zajem pa poteka na 15000 točkah. Stavek o vzorčenju pove, da na tak način nedvoumno zajamemo zgolj signale, katerih frekvence ne presegajo 500 MHz. Kljub temu, da je pasovna širina našega ojačevalnega sistema večja, pa pri primerjanju zajetih signalov z izmerjenim šumom ne zagrešimo napake, saj je tudi vhodno ojačevalno vezje osciloskopa omejeno s 500 MHz. Z izmerjeno odzivnostjo  $\mathcal{R}$  in šumno mejo sistema pa že lahko ocenimo minimalno energijo, ki smo jo še sposobni zaznati. Za izračun uporabimo naslednji kriterij. Če naj bo signal razviden iz šumnega ozadja, potem bodi njegova amplituda večja kot širina na polovični vrednosti porazdelitve šuma po verjetnosti amplitude. V našem primeru mora torej energijska motnja na izhodu iz ojačevalnika povzročiti vsaj 960  $\mu$ V velik signal. Upoštevajoč ojačanje sistema (A = 563) ter odzivnost mostička v dani delovni točki lahko izračunamo, da minimalna za to potrebna energija znaša 1.74 pJ.

Navedena odzivnost seveda velja zgolj za podano delovno točko. Če namreč povišamo delovno temperaturo oziroma tok skozi mostiček, se naklon premice iz slike 5.13 poveča, skladno s tem pa se poveča tudi odzivnost. Velja tudi obratno. Z nižanjem temperature ali toka postaja premica položnejša. Na tak način lahko odzivnost izničimo, ne moremo pa je poljubno zvišati saj nam pot prekriža že omenjeni termalni pobeg. Tako je največja odzivnost, ki smo jo bili pri omenjenem mostičku sposobni doseči znašala 4.9  $\mu$ V/pJ (pri T = 85 K in I<sub>B</sub> = 6 mA), minimalna zaznana energijska motnja, pa 0.34 pJ.

Odzivnost pa ni odvisna zgolj od delovne točke pač pa tudi od kvalitete mostička. Tako imajo lahko navidezno enaki mostički popolnoma različne odzivnosti. Pri meritvah maksimalne odzivnosti se namreč gibljemo po samem robu prehoda v normalno stanje, zato so še tako majhne razlike v lastnostih snovi močno opazne. Kljub temu pa tudi tukaj veljajo neka splošna pravila. Z meritvami smo ugotovili, da lahko dobro odzivnost pričakujemo od mostičkov, ki imajo čim ožji prehod v supraprevodno stanje, ki so sposobni prenašati čim višje tokovne gostote in katerih upornost tik pred prehodom  $R_{C0}$  je relativno visoka. Zadnji dve trditvi sta si nasprotujoči, saj je za filme, ki jih odlikuje visok kritični tok, značilno dobro kovinsko obnašanje v normalnem stanju. Ker pa meritve izvajamo z mostičnimi strukturami, je rešitev jasna. Upornost mostička v normalnem stanju dvignemo z ožanjem njegovega preseka. Seveda pa tudi pri tem početju veljajo določene omejitve. Pri širinah nižjih od 20  $\mu$ m nam blagodejne učinke ožanja preseka kaj rade izničijo nehomogenosti v debelini pa tudi v širini filma. Ne smemo namreč pozabiti, da velikost kritičnega toka podaja najožji del mostička. Med našimi meritvami smo največjo odzivnost izmerili z 20  $\mu$ m širokim, 400  $\mu$ m dolgim in 150 nm debelim  $YBa_2Cu_3O_7$  mostičkom na  $NdGaO_3$  substratu z kritično temperaturo T<sub>C</sub> = 90.8 K in širino prehoda  $\Delta$ T<sub>p</sub> = 2.3 K. Pri delovni temperaturi T = 87 K in I<sub>B</sub> = 9 mA je odzivnost  $\mathcal{R}$  znašala 10.0  $\mu$ V/pJ, minimalna zaznana energija vzbujevalnega svetlobnega sunka pa 0.17 pJ, kar ustreza 1 MeV.



**Slika 5.14**: Odvisnost amplitude odziva mostička od položaja vzbujevalnega svetlobnega snopa (levo: shematski prikaz poteka meritve, desno: rezultati meritve).

Poglejmo si sedaj še pozicijsko ločljivost mostičnih struktur. Da bi jo izmerili smo vzbujevalni svetlobni snop premikali preko mostička v smeri paravokotno na smer toka in opazovali amplitudo odziva v odvisnosti od relativnega položaja snopa glede na mostiček. Korak je znašal 20  $\mu$ m, natančnost nastavitve pa ±1  $\mu$ m. Uporabili smo 20  $\mu$ m širok 400  $\mu$ m dolg in 200 nm debel mostiček, ki je bil ohlajen na 86 K, skozi njega pa je tekel tok 3 mA. Vzbujevalni laserski žarek smo z objektivom zbirali v dve različni piki širine 60±5  $\mu$ m in 30±5  $\mu$ m. Rezultate najdemo na sliki 5.14. Kvadrati pripadajo meritvi s 60  $\mu$ m širokim žarkom, krogi pa meritvi s 30  $\mu$ m širokim žarkom. Na sliki 5.14 najdemo tudi porazdelitve, ki smo jih izračunali s konvolucijo Gauss-ove porazdelitve intenzivnosti svetlobe po profilu žarka in dimenzijo mostične strukture v merskih točkah. Tako rdeča črta ponazarja pričakovan odziv pri vzbujanju s 30  $\mu$ m, modra pa pri vzbujanju s 60  $\mu$ m širokim žarkom. Kot vidimo, se izmerjene vrednosti v obeh primerih relativno dobro ujemajo s pričakovanji, iz česar lahko zaključimo, da je v primerih, ko laserski žarek ne pade na mostično strukturo, lateralno širjenje učinka zunanje energijske motnje iz soseščine v mostiček, praktično zanemarljivo. Če bi poleg naše strukture v film vtisnili še enega ali več mostičkov, bi lahko takšno strukturo uporabili tudi za relativno natančno določanje položaja laserskega snopa, kar je vsekakor zanimivo.

#### 5.3.2 Odziv na Ti-safirjev laser

Kot že rečeno, smo si hitrejše procese v supraprevodniku med in po prihodu energijske motnje poizkušali ogledati z uporabo Ti-safirjevega laserja, ki vsakih 11.4 ns odda približno 200 fs dolg sunek rdeče svetlobe. Motnja bo torej izjemno hitra, zato pričakujemo temu primerno kratke dvižne čase. Po drugi strani pa lahko na podlagi meritev z akusto optično-moduliranim Ar-ionskim laserjem zatrdimo, da se stanje, ki v supraprevodniku nastane po vzbujanju, v času ki mu je na voljo med dvema zaporednima sunkoma, nikakor ne bo uspelo umiriti. Posamezni odzivi se bodo zato nalagali drug na drugega, vsota počasnih delov pa bo povzročila nastanek nove ničelne linije, nad katero bomo lahko opazili zgolj hitrejše vsebnosti v signalu. Da je temu dejansko tako lahko potrdimo na dva načina. Rezultate prvega najdemo na sliki 5.15, ki podaja odvisnost odziva mostične strukture od energije posameznega vzbujevalnega pulza. Meritve smo izvedli z 20  $\mu$ m širokim, 300  $\mu$ m dolgim in 150 nm debelim mostičkom z T<sub>C</sub> = 89.0 K,  $\Delta$ T<sub>p</sub> = 5.5 K, pri delovni temperaturi 83 K in toku 5 mA. Prepričljive linearnosti, ki smo jo izmerili pri vzbujanju z akusto-optično moduliranim Ar-ionskim laserjem, ni več. Namesto tega lahko opazimo hitro naraščanje, z nadalnjim večanjem energije sunkov pa celo upadanje izmerjene amplitude. Razlog za to nenavadno obnašanje najdemo



**Slika 5.15**: Odvisnost amplitude odziva mostične strukture od energije motnje pri vzbujanju z Ti-safirjevim laserjem.

v lokalnem segrevanju supraprevodnega filma zaradi vpadne svetlobe. Povprečna moč vzbujevalnega žarka namreč zaradi visoke repeticije še zdaleč ni več zanemarljiva, saj znaša pri skrajno desni točki na sliki 5.15 že skoraj 4 mW. To pa je dovolj za znaten premik delovne točke mostička, kar povzroči močno nelinearnost. Z večanjem energije vzbujevalnega sunka pride zato najprej do močnega porasta izhodne amplitude, saj se s segrevanjem pomikamo k, v danih razmerah, optimalni delovni točki. Z nadalnjim segrevanjem pa enosmerno ozadje narašča, zato je zaznan signal vse manjši.

Še bolj nazorna pa je meritev, ki jo prikazuje slika 5.16. Vlak impulzov iz Ti-safirjevega laserja smo tokrat akusto-optično modulirali z 200 ns dolgo ovojnico, podobno kot smo to počeli z Ar-ionskim kontinuiranim laserjem v prejšnjem razdelku. Na tak način smo povprečno upadno moč svetlobe zmanjšali na zanemarljivo mejo in tako preprečili pretirano lokalno segrevanje filma. Uporabili smo 70  $\mu$ m širok, 500  $\mu$ m dolg in 150 nm debel mostiček na *SrTiO*<sup>2</sup> substratu. Na zajetem signalu je dobro opazno kopičenje posameznih odzivov. Signal globalno



**Slika 5.16**: Odziv mostične strukture na akusto optično moduliran Tisafirjev laser.

sledi dvesto nanosekundni ovojnici, lokalno pa v njem zaznamo izrazite konice, ki so posledica posameznih vzbujevalnih sunkov. Če pozornost posvetimo desni strani grafa, lahko zaključimo, da je odziv prisoten tudi ko vlaka impulzov ni več. Tovrstno obnašanje je lažje opazovati z raztegnitvijo časovne skale na kateri opazujemo signal. S tem seveda zmanjšamo frekvenco vzorčenja in tako pomaknemo zgornjo frekvenčno mejo elektronskega čitalnega sistema na vrednost, pri kateri vlak impulzov z repeticijo 88 MHz predstavlja praktično kontinuirani svetlobni snop. Rezultat takega opazovanja najdemo na sliki 5.17, ki bi zaradi eksperimentalnih okoliščin, v katerih smo jo zajeli, mogoče celo bolj spadala v prejšnji razdelek. Oblika odziva je namreč močno podobna tisti, ki smo jo predstavili naprimer na sliki 5.10. Kljub temu pa se nam zdi zanimiva predvsem zaradi dejstva, da smo jo zajeli s precej širšim mostičkom ( $w = 70 \ \mu$ m) kot ponavadi. V diskusiji bomo pokazali, da to ni povsem nepomemben rezultat.

Povrnimo se sedaj k osnovnemu namenu tega razdelka; opazovanju hitrejših procesov. Zato vzemimo mostiček izdelan na *NdGaO*<sub>3</sub> substratu, z izmerami



**Slika 5.17**: Odziv mostične strukture na akusto optično moduliran Tisafirjev laser opazovan na daljši časovni skali.

20  $\mu$ m × 500  $\mu$ m × 150 nm in kritično temperaturo 90.8 K. Ohladimo ga na 88.0 K, skozi njega poženimo tok 3 mA in opazujmo signal, ki kljub lokalnemu segrevanju ostaja viden nad enosmernim ozadjem. Slika 5.18 prikazuje odziv mostične strukture na vzbujanje z vlakom svetlobnih sunkov iz Ti-safirjevega laserja. Pri zajemu podanega signala je bil v čitalni sistem vključen ojačevalnik Miteq AM-1309, katerega zgornja frekvenčna meja je postavljena na 1 GHz. Na izmerjenem poteku signala je opazno ponavljanje odziva vsakih 11.4 ns, kar povsem ustreza repeticiji vzbujevalnega svetlobnega snopa. Izmerjeni dvižni čas pa znaša 340 ps, kar je približno toliko, kot bi v skladu z relacijo  $t_r = 2.2/\omega_m$  [37] pričakovali od ojačevalnika samega. Oblika izmerjenega odziva je torej podana z frekvenčnimi lastnostmi elektronskega čitalnega sistema. Če naj jo natančno izmerimo je potrebno frekvenčno mejo sistema potisniti močno navzgor. Korak v tej smeri so rezultati podani na sliki 5.19. Potek smo namreč izmerili z uporabo ojačevalnika Miteq AFS3-25LN v kaskadi z Mini Circuits AHL-1042 J, katerih skupni frekvenčni pas se rasteza do 4.2 GHz. Zajeti signal je zato postal vidno



**Slika 5.18**: Odziv mostične strukture na vzbujanje z Ti-safirjevim laserjem, zajet z elektronskim čitalnim sistemom, katerega zgornja frekvenčna meja je znašala 1 GHz.

hitrejši, njegov upad pa je dobil lepšo, skoraj eksponencialno, obliko. Kljub temu pa pri meritvi dvižnega časa naletimo na podoben problem kot prej. Izmerjena vrednost je namreč 77 ps, iz lastnosti ojačevalnika pa izračunamo 83 ps. Pri opazovanju nas torej ponovno omejuje frekvenčni pas merilnega sistema. Logično nadaljevanje tovrstnih meritev bi seveda bil ponovni skok na frekvenčni lestvici, oziroma konstrukcija merilnega sistema z še večjo pasovno širino. Istočasno pa se pojavi vprašanje o smiselnosti takega početja. Pot do nadalnjega zvišanje zgornje frekvenčne meje elektronskega čitalnega sistema namreč vodi prek izjemnih tehničnih komplikacij in nenazadnje precejšnih gmotnih stroškov. Poleg tega pa na tej točki razvoja tudi ne najdemo razloga za prepričanje, da bomo z električnimi orodji v bitki za prevlado na frekvenčnem področju sploh uspešni. Zato bomo v naslednjem razdelku ubrali drugačno pot. Nekatere optične metode meritve odzivov nam namreč omogočajo skok v teraherčno področje.



**Slika 5.19**: Odziv mostične strukture na vzbujanje z Ti-safirjevim laserjem, zajet z elektronskim čitalnim sistemom, katerega zgornja frekvenčna meja je znašala 4.2 GHz.

## 5.4 Optične meritve

V tretjem poglavju smo ugotovili, da ima zunanja energijska motnja močan vpliv na stanje elektronov v supraprevodni snovi. Podiranje Cooper-jevih parov namreč spremeni tako supraprevodno kot tudi normalno komponento prevodnosti. Skladno s tem pride do spremembe valovne impedance in z njo odbojnost oziroma prepustnosti za elektromagnetno valovanje [38]. Z meritvijo prepustnosti torej posredno ocenimo stanje, ki ga je v supraprevodnem vzorcu povzročila zunanja energijska motnja. Še več, z zamikanjem trenutka v katerem izvajamo meritev, glede na vzbujanje, lahko izmerimo tudi časovni potek dogajanja.

Shematski prikaz sistema za časovno ločljivo meritev prepustnosti [16] najdemo na sliki 5.20. Tako za vzbujanje, kot tudi za meritev transmisije  $\mathcal{T}$  smo uporabljali Ti-safirjev laser, katerega svetlobni snop smo z 95% zrcalom razdelili na močan vzbujevalni in šibak merilni žarek. Posamezne sunke vsebovane v merilnem žarku nato zakasnimo in to tako, da jih preden pridejo do vzorca pošljemo



**Slika 5.20**: Shematski prikaz sistema za časovno ločljivo meritev optične prepustnosti.

na daljše ali krajše potovanje, za kar seveda potrebujejo določen čas. Naša optična zakasnilna linija je bila sestavljena iz retroreflektorja, ki se je nahajal na koračnem motorju, katerega korak je znašal 20  $\mu$ m, natančnost nastavitve pa ±1  $\mu$ m. Ta minimalna razdalja, za katero lahko spremenimo pot merilnega žarka, pa že podaja časovno razdaljo  $\Delta$ t med posameznimi merskimi točkami. Upoštevajoč svetlobno hitrost c = 2.997×10<sup>8</sup> m/s sledi  $\Delta$ t = (133±7) fs.

Tudi v pot močnejšega vzbujevalnega žarka postavimo retroreflektor in ga tako usmerimo proti vzorcu, ki se nahaja v kriostatu. Pred vstopom v kriostat oba svetlobna snopa prečkata zbiralno lečo, s čimer dosežemo zbiranje obeh žarkov v isti točki na vzorcu. Prečna dimenzija obeh snopov v gorišču je znašala približno 100  $\mu$ m, zato smo si pri nastavljanju pokrivanja obeh svetlobnih pik na mostični strukturi pomagali z CCD kamero, katere objektiv je nadomeščala leča z goriščno razdaljo 20 cm. Po prehodu skozi vzorec smo vzbujevalni snop zavrgli, intenziteta merilnega žarka pa je bila izmerjena z fotodiodo (Hamamatsu APD C5460). Sistematska napaka meritve, sestavljena iz napake v prekrivanju vzbujevalnega in merilnega žarka, napake v prekrivanju do katere pride pri spreminjanju časovnega razmaka med vzbujevalnim in merilnim sunkom, nihanja moči vzbujevalnega sunka ter napake zaradi spremembe v dolžini sunkov med dolgotrajnimi meritvami, je znašala ±8%.

Pri meritvi intenzitete merilnega sunka pa ne gre brez težav. Spremembe prepustnosti, ki jih povzroči vzbujevalni žarek so namreč izjemno majhne; komaj nekaj deset milijonink  $(10^{-5})$  prepustnosti, ki jo izmerimo brez vzbujanja. Meritev dodatno otežuje še statistična fluktuacija intenzitete laserskega žarka, saj je le ta precej večja kot signal, ki ga želimo meriti. Kako naj torej izluščimo informacijo o spremembi transmisije, ki je povsem skrita v šumu laserske svetlobe? Rešitev ponuja uporaba fazno uklenjenega ojačevalnika [39], zato na kratko poglejmo kako deluje. Začnimo pri fotodiodi, ki zajame signal močno obremenjen s šumom. Prvi korak fazno uklenjene detekcije je modulacija vzbujevalnega snopa z neko krožno frekvenco  $\omega$ , s čimer naredimo naš signal periodičen. Napetost, ki jo fotodioda posreduje ojačevalniku je torej  $u_{PD} = U_S \sin(\omega t) + u_N(t)$ , pri čemer je  $U_S$  signal,  $u_N$  šum, sin ( $\omega t$ ) pa modulacijska funkcija. Informacijo o modulacijski frekvenci posredujemo ojačevalniku, ki z notranjim oscilatorjem tvori funkcijo enake oblike in frekvence kot modulacijski signal  $u_G = U_G \sin(\omega t + \phi)$ , vendar zamaknjeno za nek fazni kot  $\phi$ . Naslednji korak je množenje izmerjene  $u_{PD}$ in notranje generirane  $u_G$  funkcije. Z uporabo preproste trigonometrije se da izračunati, da ima tako dobljen signal  $u_M$  naslednjo obliko:

$$u_M = \frac{U_S U_G}{2} [\cos\left(\phi\right) - \cos\left(2\omega t - \phi\right)] + u_N(t) U_G \sin\left(\omega t + \phi\right)$$
(5.1)

Kot vidimo je prvi člen v enačbi 5.1 sorazmeren zgolj z napetostjo signala, amplitudo notranje generirane funkcije ter fazo med generiranim in modulacijskim signalom, v vseh ostalih členih pa je prisotna harmonska komponenta modulacijske frekvence. Če torej tak signal pošljemo skozi nizko pasovno sito, katerega meja prepustnega frekvenčnega pasu je lahko pri fazno uklenjenih ojačevanikih tudi nižja od 1 Hz, je rezultat napetost, ki je sorazmerna iskani vrednosi, vse ostale komponente, vključno z šumno napetostjo, pa so močno zadušene.

Merilno metodo torej imamo, zato je čas, da si ogledamo rezultate, ki smo jih zajeli z opisanim sistemom za časovno ločljive meritve optične prepustnosti. Uporabili smo 70  $\mu$ m širok, 500  $\mu$ m dolg in 150 nm visok  $YBa_2Cu_3O_7$  mostiček izdelan na  $SrTiO_2$  substratu. Njegova širina je omogočala enostavnejše nastavljanje ter izdatnejše pokrivanje vzbujevalnega in merilnega snopa z mostičkom. Slika 5.21 že podaja relativno prepustnost  $\Delta T / T$  v odvisnosti od časa. Kot vidimo



**Slika 5.21**: Časovni potek spremembe optične prepustnosti mostička po vzbujanju z kratkim laserskim sunkom.

se supraprevodnik izjemno hitro odzove na energijsko motnjo, saj je dvižni čas zajetega signala 730 fs. Seveda pa navedba tega merskega rezultata terja besedo ali dve o časovni ločljivosti našega merilnega sistema. Zapisali smo že, da znaša časovna razdalja med merskimi točkami 133 fs. Maksimalna frekvenca, ki jo na tak način lahko zajamemo je torej  $f_{T_V} = (1/2\Delta t) = 3.7$  THz. Navedena trditev pa drži zgolj, če je frekvenčni spekter vzorčevalnega signala na frekvencah, ki so manjše od  $f_{T_V}$  konstanten. Z drugimi besedami, vzorčevalni signal mora biti hiter. To pa v našem primeru ne drži povsem. Uporabljeni vzorčevalni signal (laserski sunek) je namreč približno Gauss-ove oblike z  $\sigma_v = 68$  fs (slika 5.8). Njegov frekvenčni spekter je tudi Gauss-ova funkcija katere  $\sigma_f = 1/(2\pi\sigma_v) = 2.3$  THz, 3 dB padec pa zabeleži že pri 1.95 THz. Pri predpostavki, da sta oba učinka prvega reda, lahko ocenimo zgornjo frekvenčno mejo sistema  $f_t = 1.73$  THz ter minimalen dvižni čas  $t_r = 203$  fs. Omenjena predpostavka ima nedvomno značaj poenostavitve, zato na tak način ocenjen minimalni dvižni čas preverimo tako, da vzamemo enotino stopnico in jo računsko vzorčimo z našim vzorčevalnim signalom v merskih točkah na razdalji 133 fs. Tako izračunan sistemu lasten dvižni čas znaša 220 fs pri linearni in 200 fs pri polinomski interpolaciji med merskimi točkami.

Izmerjeni dvižni čas odziva supraprevodnika na energijsko motnjo in intrinsični dvižni čas merilnega sistema sta torej istega velikostnega razreda. Obnašanje našega mostička torej na tak način ne popišemo najbolje. Kljub temu pa lahko z gotovostjo trdimo, da poteka podiranje Cooper-jevih parov ter vzbujanje elektronov na višje energijske nivoje na femtosekundni časovni skali. Povsem drugačno obnašanje pa zasledimo pri opazovanju relaksacije in rekombinacije normalnih nosilcev električnega toka, oziroma pri opazovanju umirjanja stanja v supraprevodniku z oddaljevanjem od trenutka prihoda energijske motnje. To dogajanje popisuje slika 5.22, ki smo jo zajeli v podobnih pogojih kot sliko 5.21, le da smo časovno skalo raztegnili na 400 ps. V usihanju signala lahko opazimo dve komponenti. Hitro komponento, ki kaže eksponencialen upad s časovno konstanto 2.5 ps pripišemo rekombinaciji nosilcev, kot smo jo opisali v tretjem poglavju. Precej bolj nenavadna in nedvomno zanimiva pa je počasna komponenta, ki kaže na vztrajanje elektronov v normalnem stanju še dolgo po tem, ko energijske motnje ni več. To stanje se ne uspe umiriti niti v 11.4 ns, kolikor jih ima na voljo pred prihodom nove motnje, tako da smo tudi pri optičnih meritvah, kljub izjemnemu frekvenčnemu obsegu metode, priča nalaganju odzivov, kar se kaže kot premik izhodišča odziva glede na ničelno linijo. Če si dovolimo, na tem mestu



**Slika 5.22**: Časovni potek spremembe optične prepustnosti mostička po vzbujanju z kratkim laserskim sunkom.

mogoče celo preuranjeno in rahlo posplošeno, domnevo, da se lahko tak mehanizem rekombinacije raztegne celo v mikrosekundno področje, potem smo mogoče celo odkrili razlog za izmerjene negativne dele signalov pri vzbujanju z akusto optično moduliranim Ar-ionskim laserjem. K tej vsekakor zanimivi hipotezi se bomo vrnili v naslednjem poglavju.

Povrnimo se sedaj k vprašanju, ki smo si ga zastavili ob koncu prejšnjega razdelka. Ali smo v bitki za prevlado v frekvenčnem prostoru z električnimi orodji sploh lahko uspešni? Rezultati optičnih meritev podajajo nedvomen nikalen odgovor. Še tako drastična širitev frekvenčnega obsega elektronskega čitalnega sistema bi kot rezultat podala drago, nepraktično in izjemno komplicirano meritev zgornje frekvenčne meje uporabljenih komponent. Po drugi strani pa uporaba visokofrekvenčne elektronike ni nesmiselna, saj pomeni izkoriščanje najmočnejšega aduta supraprevodnih mostičnih struktur. Njihova izjemna hitrost je namreč vredna naporov v tej smeri.

## Poglavje 6

# Diskusija

Povrnimo se za trenutek k tretjemu poglavju, v katerem smo opisali celo verigo dogodkov, katerih pojavljanje pričakujemo v visokotemperaturnih supraprevodnikih po vzbujanju z zunanjo energijsko motnjo. Le ta povzroči cepitev Cooper-jevih parov s fotonsko elektronsko in fononsko elektronsko interakcijo ter vzbujanje novonastalih elektronov na višje nivoje, čemur sledi energijska relaksacija z elektronsko elektronskimi in elektronsko fononskimi mehanizmi. Končna posledica tega burnega dogajanja je presežek fononov in elektronov v normalnem stanju. Snov se torej lokalno segreje, istočasno pa se ji tudi zmanjša sposobnost prevajanja električnega toka. Da je efekt merljiv, smo pokazali v petem poglavju, kjer smo z električnimi in optičnimi metodami opazovali njegove zanimive in nemalokrat celo presenetljive lastnosti. Opisane meritve pa so nam poleg kopice podatkov navrgle tudi nekatera vprašanja, katerih srž bomo poizkušali načeti v pričujočem poglavju

## 6.1 Bolometrična razlaga

V tem razdelku bomo odziv mostične strukture poizkušali pripisati segrevanju snovi. Nesporno je namreč, da se del energije, ki jo vzorcu preda zunanja energijska motnja, porabi za dvigovanje temperature sistema, kar posledično pomeni spremembo upornosti. Le ta je pri nizkih temperaturah zanemarljiva, povsem drugače pa je v bližini rezistivnega prehoda, za katerega je značilno dinamično spreminjanje upornosti v odvisnosti od temperature. Že majhna sprememba temperature nam torej ob prisotnosti enosmernega toka  $I_B$ , lahko da zaznaven napetostni signal  $u_M$ , ki znaša:

$$u_M = I_B \frac{\partial R}{\partial T} \Delta T, \tag{6.1}$$

kjer  $\partial R/\partial T$  podaja spreminjanje upornosti mostička glede na temperaturo,  $\Delta T$  pa je sprememba temperature, ki jo povzroči zunanja energijska motnja. Pri interpretaciji enačbe 6.1 nas lahko pot vodi v dve različni smeri, od izhodnega signala proti mostičku in obratno, od energijske motnje proti izhodu iz ojačevalnika. V prvem primeru lahko iz izmerjene amplitude signala  $u_M$ , poznanega enosmernega toka skozi mostiček I<sub>B</sub> ter izmerjenega rezistivnega obnašanja v dani delovni točki (~  $\partial R/\partial T$ ), izračunamo spremembo temperature  $\Delta T$ , ki bi tak signal povzročila. Nasprotno pa lahko v drugem primeru iz poznane energije vzbujevalnega sunka  $E_S$  in termičnih lastnosti našega vzorca izračunamo pričakovano spremembo temperature  $\Delta T$  in nenazadnje, pričakovano obliko signala. Ne glede na to katero pot uberemo, pa si je potrebno najprej izbrati eno izmed merskih točk predstavljenih v prejšnjem poglavju, saj lahko le tako primerjamo rezultate ene in druge interpretacije. Možnosti za izbor so široke. Pomembno je le, da poznamo odziv mostička  $u_M$ , energijo vzbujevalnega sunka  $E_S$ , tok skozi mostiček  $I_B$ , delovno temperaturo  $T_D$  ter rezistivno obnašanje mostička v dani delovni točki. Zato bomo izbrali kar 30  $\mu$ m širok, 400  $\mu$ m dolg in 150 nm debel YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> mostiček izdelan na NdGaO<sub>3</sub> substratu, katerega obnašanje smo izdatneje popisali z enosmernii in izmeničnimi meritvami. Tako lahko podatke o amplitudi odziva v dani delovni točki razberemo iz slike 5.11, enosmerno rezistivno obnašanje pa podaja slika 5.4. Brez posebnega razloga izberemo točko  $I_B$ = 5 mA in  $T_D$ = 84 K, pri kateri znaša, pri vzbujanju z energijo 210 pJ, amplituda odziva na izhodu iz ojačevalnika  $U_A$  = 136 mV. Z odvajanjem pripadajočega poteka na sliki 5.4 določimo tudi  $\partial R/\partial T$ , ki v dani delovni točki znaša 3.5  $\Omega/K$  za celoten mostiček.

Začnimo z enostavnejšim izmed obeh možnih pristopov k bolometrični razlagi odziva; sprehodom od izmerjenega signala k spremembam v mostičku. Če namreč zgoraj navedene podatke vstavimo v enačbo 6.1, lahko ob upoštevanju ojačanja čitalnega sistema in dejstva, da pri vzbujanju motenj z laserskim snopom osvetlimo zgolj del (~ 50  $\mu$ m) celotne dolžine mostička, relativno enostavno
izračunamo lokalen dvig temperature sistema, ki v našem primeru znaša 110 mK. Že relativno majhna temperaturna sprememba v ne ravno optimalni delovni točki je torej sposobna povzročiti nedvomno zaznaven električni signal. Velja seveda omeniti, da pri tovrstnem računu odziv v celoti pripišemo segrevanju vzorca. Glede na to, da se pri meritvah na katere se naslanjamo energija vzbujevalnega sunka ni spreminjala, bi pričakovali, da bomo v posameznih merskih točkah izračunali enak temperaturni premik. Pa temu ni tako. Na tak način izračunane spremembe temperature z višanjem delovne temperature najprej naraščajo, v neposredni bližini prehoda v normalno stanje pa ponovno upadejo. Drugače povedano, odziv, ki ga z enačbo 6.1 izračunamo pri danem temperaturnem pomiku  $\Delta T$ , je pri nižjih temperaturah nekoliko manjši, pri višjih pa večji od izmerjenega, tako kot to prikazuje slika 6.1.



**Slika 6.1**: Primerjava izmerjene in v skladu z bolometrično razlago izračunane odvisnosti amplitude odziva na zunanjo energijsko motnjo od delovne temperature.

Do podobnega rezultata pridemo , če primerjamo izmerjeno in v skladu z bolometrično predpostavko izračunano amplitudo odziva v odvisnosti od enosmernega toka skozi mostiček. Tudi v tem primeru je izračunana vrednost pri nižjih tokovih nižja, pri višjih pa višja od izmerjene, kot to prikazuje slika 6.2. Z višanjem toka se namreč kritična temperatura preveč približa delovni, kar ima za posledico manjšanje odzivnosti, k čemur prispeva samosegrevanje vzorca zaradi povečanja rezistivne komponente, delno pa tudi porast v specifični toploti obravnavane snovi. V optimalnejših delovnih točkah pa je amplituda izmerjenega odziva večja od pričakovane, iz česar bi lahko zaslutili, da odziva mostične strukture na zunanjo energijsko motnjo ne moremo pripisati zgolj bolometričnemu pojavu, čeprav je nesporno, da igra pomembno vlogo.



**Slika 6.2**: Primerjava izmerjene in v skladu z bolometrično razlago izračunane odvisnosti amplitude odziva na zunanjo energijsko motnjo od delovnga toka  $I_b$ .

Poglejmo sedaj še drugi pristop k obravnavi bolometričnega pojava. Energija vzbujevalnega sunka je namreč dana, zato lahko temperaturno spremembo ocenimo preko termičnih lastnosti našega vzorca. V ta namen smo uporabili polneskončno aproksimacijo [40], po kateri vzorec ponazorimo s snovjo enakih termičnih lastnosti kot substrat, ki se rasteza od ravnine x = 0 do neskončnosti. Supraprevodni film smo pri tem kar zanemarili, kar pa ne prinese bistvene napake, saj je zaradi izjemno majhne debeline njegova masa dejansko nepomembna. Izhodiščno aproksimacijo opravičuje tudi praktično identična kristalna struktura substrata ( $NdGaO_3$ ) in supraprevodnika ( $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ), ki jo pogojuje postopek nanašanja filma. Po drugi strani pa modelu dopuščamo, da se razteza v neskončnost, čeprav vemo, da je substrat debel komaj 500  $\mu$ m. Izkaže se, da v primeru, ko imamo opravka z majhnimi temperaturnimi spremembami, substrat pa je istočasno v tesnem termičnem stiku s hladnim prstom kriostata, tudi ta poteza ni neupravičena. Na tako postavljen model naj v času t = 0 in smeri  $1_x$  pade svetloba z gostoto svetlobnega toka  $S_0$  in tako povzroči toplotni tok v snovi z gostoto *s*, za katero velja:

$$s = -K\frac{\partial T}{\partial x},\tag{6.2}$$

kjer je *K* toplotna prevodnost obravnavane snovi. Gostota toplotnega toka se za  $x \ge 0$  in  $t \ge 0$  pokorava difuzijski enačbi.

$$\kappa \frac{\partial^2 s}{\partial x^2} = \frac{\partial s}{\partial t} \tag{6.3}$$

 $\kappa$  je termoelektrična prevodnost, ki je sorazmerna s toplotno prevodnostjo Kin obratno sorazmerna z gostoto snovi  $\varrho$  in njeno specifično toploto  $c_p$  ( $\kappa = K/(\varrho c_p)$ ). Enačbi 6.3 poiščemo rešitev z nastavkom  $s = (1/\sqrt{t})e^{-(x^2/4\kappa t)}$  [40], ki jo pri robnem pogoju  $s = S_0$  pri x = 0 in  $t \ge 0$  lahko izrazimo z verjetnostnim integralom.

$$s = S_0 \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{\kappa t}} \tag{6.4}$$

Gostota toplotnega toka je v snovi tako dana. Nas pa bolj zanima razvoj temperature, do katere pridemo z uporabo enačbe 6.2. Sledi:

$$\Delta T = \frac{S_0}{K} \int_x^\infty erfc \, \frac{x}{2\sqrt{\kappa t}} dx = \frac{S_0}{K} 2\sqrt{\kappa t} \, ierfc \, \frac{x}{2\sqrt{\kappa t}} \tag{6.5}$$

Enačba 6.5 podaja naraščanje temperature v snovi, katere rob osvetljujemo s svetlobnim tokom gostote  $S_0$ . V času  $t = t_0$  pa svetloba usahne in začne se proces ohlajevanja, kateremu vladajo enake termične zakonitosti. Celotno dogajanje zato popisujeta dve enačbi.

$$\Delta T = \begin{cases} \frac{S_0}{K} 2\sqrt{\kappa t} \, ierfc \, \frac{x}{2\sqrt{\kappa t}} & 0 < t \le t_0 \\ \frac{S_0}{K} 2\sqrt{\kappa t} \Big[ \, ierfc \, \frac{x}{2\sqrt{\kappa t}} - \sqrt{1 - \frac{t_0}{t}} \, ierfc \, \frac{x}{2\sqrt{\kappa(t-t_0)}} \Big] & t > t_0 \end{cases}$$
(6.6)

Temperatura je torej odvisna tako kod časa t, kot tudi od kraja x. Ker pa je namen izvajanja izračunati temperaturo supraprevodnega filma, ki se nahaja na površini substrata, postavimo krajevno koordinato na nič (x = 0). Iz *ier*  $fc 0 = 1/\sqrt{\pi}$  sledi:

$$\Delta T = \begin{cases} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{S_0}{K} \sqrt{\kappa t} & 0 < t \le t_0 \\ \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{S_0}{K} \sqrt{\kappa t} \left[ 1 - \sqrt{1 - \frac{t_0}{t}} \right] & t > t_0 \end{cases}$$
(6.7)

Rezultat sta torej dve relativno enostavni enačbi, s katerima pa že lahko ocenimo spremembo temperature, ki jo v supraprevodnem filmu povzroči zunanja motnja z energijo  $E_S$ = 210 pJ, kar je vrednost s katero smo izvajali meritve prikazane na sliki 5.11. Pri K = 0.35 W/cmK in  $c_s = \varrho c_p = 0.4$  J/cm<sup>3</sup>K [41] je maksimalna sprememba temperature, do katere pride pri  $t = t_0$ , enaka  $\Delta T = 84$  mK. Kot vidimo nam termični račun za temperaturni skok poda nekoliko nižjo vrednost kot izpeljava, pri kateri smo celotno amplitudo odziva pripisali učinku segrevanja. Ponovno smo torej naleteli na ugotovitev, ki podpira tezo, da razlogov za odziv supraprevodnih struktur ne gre iskati zgolj v bolometričnem pojavu.

Do dodatne potrditve pridemo, če z enačbama 6.7 izračunamo časovni potek temperaturne spremembe in tako ocenimo obliko signala, ki bi bila posledica tovrstnega pojava. Rezultate podaja slika 6.3. Na njej je z rdečo barvo prikazan časovni potek spremembe temperature, izračunan z uporabo polneskončne aproksimacije. Kot vidimo temperaturna sprememba v začetku tesno sledi vzbujevalnemu sunku, v njegovem usihanju pa zasledimo počasno komponento. Pri takem vhodnem signalu se seveda ne moremo izogniti diferenciaciji na spodnji frekvenčni meji čitalnega sistema, pa čeprav se je le ta nahajala na 12 KHz. Obliko pričakovanega signala na izhodu iz čitalnega sistema si seveda lahko izračunamo s konvolucijo frekvenčnega spektra poteka toplotne motnje s prenosno karakteristiko sistema. Rezultat, ki je v sliko 6.3 vrisan s črno barvo, podaja obliko signala, ki bi jo izmerili, če bi bil odziv mostička posledica izključno bolometričnega pojava. Njegov prehod na negativno stran napetostne lestvice ni presenetljiv, saj je posledica že omenjene diferenciacije v čitalnem sistemu. Iz primerjave z izmerjenim odzivom mostične strukture lahko tudi zaključimo, da se pri večjih časovnih odmikih od vzbujevalnega sunka izmerjeni in na podlagi bolometrične predpostavke izračunani odziv lepo ujemata. Počasni del signala je torej v veliki meri



**Slika 6.3**: Primerjava časovnega poteka temperaturne motnje ter odziva elektronskega čitalnega sistema z izmerjenim odzivom mostička.

posledica segrevanja snovi. Podobne trditve pa nikakor ne moremo postaviti za potek v bližini vzbujevalnega sunka. V prvih desetih mikrosekundah sta namreč oba signala dokaj različna, saj izmerjeni signal prestopi mejo negativnih vrednosti precej hitreje kot pa izračunani. Še enkrat velja poudariti, da je čas, ko to stori tudi izračunani potek, podan s spodnjo frekvenčno mejo čitalnega sistema, zato ga ne moremo bistveno skrajšati, niti če mostiček umetno prisilimo k hitrejšemu ohlajevanju. Zato lahko zaključimo, da v izmerjenem odzivu po vsej verjetnosti obstajajo dodatne komponente, ki vodijo do hitrejšega prehoda na negativno stran.

Na koncu se pomudimo še ob omejitvi, ki jo pred uporabo mostičnih struktur postavlja zgoraj opisan pojav. Več kot očitno je, da je ohlajanje vzorca relativno počasno, zato je uporaba supraprevodnih mostičkov kot svetlobnih detektorjev smiselna zgolj pri manjši repeticiji vzbujevalnih sunkov. Z višanjem repeticije pride do premika delovne temperature in s tem do spremembe lastnosti strukture, zato je pri interpretaciji takšnih rezultatov potrebna precejšna previdnost. Po drugi strani pa bi lahko z izkoriščanjem tovrstnega obnašanja mostičkov dosegli precej višje odzivnosti, kot jih navajamo v tem delu. Če se odpovemo želji po čim vernejšem opazovanju oblike odzivov ter ojačevalno vezje zasnujemo tako, da s precejšnjim znižanjem zgornje frekvenčne meje dosežemo integracijo vhodnega signala, postane amplituda izhodnega signala precej večja. Odzivnost dodatno povečamo z zmanjšanjem toplotnega stika med vzorcem in kriostatom, kar upočasni proces ohlajevanja in s tem poveča izhodno amplitudo. To je tako imenovan čisti bolometrični način uporabe supraprevodnih mostičkov [13], za katerega pa je značilno delovanje v milisekundnem časovnem področju. Seveda je možnost študija procesov v supraprevodnikih v tem primeru izgubljena.

### 6.2 Tok vrtinčnih niti

Študij toka vrtinčnih niti je bil ključnega pomena že pri omogočanju praktične uporabe nizkotemperaturnih supraprevodnikov, saj se je izkazalo, da je prav omenjeni pojav omejujoč parameter pri doseganju visokih kritičnih tokov. Ponovni razmah pa je področje doživelo z odkritjem visokotemperaturnih supraprevodnikov. Visoke kritične temperature teh snovi namreč vzpostavljajo povsem drugačne razmere, zato je dogajanje burnejše in precej bolj kompleksno, kot v primeru klasičnih supraprevodnikov, pri čemer interpretacijo še dodatno otežujejo specifične lastnosti supraprevodnih oksidov. Zato ni nenavadno, da ostaja omenjeni pojav v visokotemperaturnih supraprevodnikih do današnjega dne nezadovoljivo pojasnjen. V pričujočem razdelku bomo zato zgolj opisno podali osnovne lastnosti toka vrtinčnih niti in ocenili možne vplive na izmerjene signale.

V drugem poglavju smo zapisali, da pride pri supraprevodnikih tipa **II** ob prisotnosti zunanjega magnetnega polja, ki presega jakost spodnjega kritičnega polja  $H_{C1}$ , do prodiranja magnetnega polja skozi vzorec v obliki tankih filamentov, imenovanih vrtinčne niti, od katerih vsaka nosi natančno določen magnetni pretok  $\Phi_0$ . V primeru supraprevodnih filmov, katerih debelina je primerljiva z vdorno globino, je za prodiranje dovolj že zemeljsko magnetno polje [8]. Z naraščanjem zunanjega polja narašča število vrtinčnih niti v snovi, odbojne sile med njimi pa povzročijo urejanje v trikotno strukturo imenovano Abrikosova mreža. Če v taki



**Slika 6.4**: Shematski prikaz Lorentz-ove sile na vrtinčno nit ob prisotnosti električnega toka v vzorcu.

snovi vzpostavimo električni tok z gostoto  $\vec{J}$ , deluje na posamezno vrtinčno nit Lorentz-ova sila, ki je izražena na enoto dolžine enaka  $\vec{\mathcal{F}} = \vec{J} \times \vec{\Phi_0}$  [43] oziroma  $\mathcal{F} = J\Phi_0$  v primeru, ko sta si magnetni pretok in gostota toka pravokotna. Nit se zato začne premikati, njeno hitrost  $v_{\Phi}$  pa podaja strižna sila, ki jo izrazimo z viskoznostjo  $\eta$ . Velja torej  $J\Phi_0 = \eta v_{\Phi}$ . Pri premikanju pride do vzpostavitve električnega polja  $\vec{E} = \vec{v_{\Phi}} \times \vec{B_{\Phi}}$ , kjer je  $B_{\Phi}$  neka povprečna gostota magnetnega polja v supraprevodniku zaradi prisotnosti vrtinčnih niti. Pojav električnega polja pa posredno pomeni nastanek upornosti za katero velja:

$$\rho_{\Phi} = \frac{E}{J} = B_{\Phi} \frac{\Phi_0}{\eta} \tag{6.8}$$

Viskoznost je v skladu z Bardeen-Stephen-ovim modelom [4] neodvisna od gostote toka in od zunanjega magnetnega polja, zato je rezistivna komponenta pri prostem premikanju vrtinčnih niti povsem ohmskega značaja. Tovrsten režim imenujemo režim prostega toka vrtinčnih niti (*flux flow*). V realnih supraprevodnikih pa so praktično vedno prisotne nečistoče in nepravilnosti v zgradbi, ki predstavljajo nezveznosti v vrednosti ureditvenega parametra. Zato pride do pripenjanja vrtinčnih niti na točke imenovane pripenjalni centri. Tako stanje je energijsko bolj ugodno saj vrtinčnim tokovom iz okolice niti ni potrebno rušiti supraprevodnega stanje v njeni sredici. Zato pride do toka vrtinčnih niti zgolj, če Lorentz-ova sila preseže silo, s katero so niti pripete na nečistoče. Pri končni delovni temperaturi pa Lorentz-ovi sili pomaga še termalna energija, ki lahko povzroči preskakovanje vrtinčnih niti med sosednjimi pripenjalnimi centri. Tak režim imenujemo drsenje vrtinčnih niti (*flux creep*). Le ta je še posebej izražen pri visokotemperaturnih supraprevodnikih, saj so njihove delovne temperature običajno precej višje. Tako je naprimer pri  $YBa_2Cu_3O_7$  termična energija v bližini kritične temperature dovolj visoka, da omogoča celo prosti tok dela vrtinčnih niti in ne zgolj preskakovanje. Ta tako imenovani termalno aktiviran tok vrtinčnih niti (thermaly activated flux *flow*) je tudi poglavitni krivec za relativno široke prehode supraprevodnih oksidov iz normalnega v supraprevodno stanje. Potek upornosti snovi v odvisnosti od temperature pri danem zunanjem magnetnem polju pa ni v celoti eksponentnega značaja, kot bi pričakovali od pojava, ki je odvisen od termalne energije, pač pa pride pri neki temperaturi  $T_m$  do preskoka iz delno rezistivnega v čisto supraprevodno stanje [4]. Pojav se pripisuje prehodu iz vrtinčne tekočine (vortex liquid), v kateri je gibanje dela niti pod vplivom termalne energije prosto, v vrtinčno steklo (vortex glass), kjer pripenjalne sile nadvladajo termalne učinke. Razlog za ta nenavaden prehod najdemo v močni anizotropiji visokotemperaturnih supraprevodnikov, zaradi katere pride do tvorbe dvodimenzionalnih vrtinčnih niti, saj je koherenčna dolžina v c smeri (npr.  $\xi_c = 2$  Å pri  $YBa_2Cu_3O_7$ ) tipično manjša kot razdalja med prevodnimi ravninami ( $CuO_2$  pri  $YBa_2Cu_3O_7$ ). Take niti, popularno imenovane tudi vrtinčne palačinke (vortex pancakes), se pri povišanih temperaturah bolj ali manj prosto gibljejo znotraj prevodne ravnine. Pri temperaturi prehoda med vrtinčno tekočino in steklom, se med nitmi v posameznih ravninah vzpostavi korelacija, kar vodi do tvorbe klasičnih tridimenzionalnih niti in s tem do pojava močnejših pripenjalnih sil, ki nadvladajo termalne učinke.

Kljub temu, da je pojav rezistivne komponente zaradi toka vrtinčnih niti kompliciran in ne najbolje poznan proces, pa si poskusimo ogledati možne vplive, ki bi jih lahko imel na izmerjene odzive mostičnih struktur v naših eksperimentalnih razmerah. Vzemimo najprej nit pripeto na nečistočo. Energija pripenjanja je približno enaka kondenzacijski energiji volumna nečistoče in znaša v  $YBa_2Cu_3O_7$ približno nekaj deset meV. Že energija posameznega fotona v vzbujevalnem sunku vidne svetlobe je torej povsem zadostna za preseganje pripenjalne sile. Zato ni odveč pričakovati, da se bo taka nit pod vplivom svetlobe sprostila in postala prosto gibljiva, kar ob prisotnosti toka v vzorcu pomeni pojav rezistivne komponente. Da pa bi le ta prevladala nad ostalimi prispevki v signalu, je seveda potrebno izpolniti določne pogoje. Prvega smo že nakazali v zgoraj zapisanih stavkih. Niti morajo namreč biti pripete, kar narekuje pomik delovne temperature pod temperaturo prehoda iz vrtinčne tekočine v steklo, ki se tipično nahaja nekaj stopinj pod kritično temperaturo. To pa v naših eksperimentalnih razmerah ni bil primer, saj smo meritve izvajali v neposredi bližini kritične temperature. Prispevek fotoinduciranega toka vrtinčnih niti ostaja tako povsem skrit v termično aktiviranem toku. Tudi če bi niti v bližini kritične temperature bile pripete na nečistoče, bi prispevek zaradi podiranja Cooper-jevih parov po vsej verjetnosti prevladal. Število supraprevodnih nosilcev ( $n_s \sim 10^{17} / m^2$  pri 100 nm debelem filmu) je namreč precej večje kot število vrtinčnih niti ob zemeljskem magnetnem polju, katerega maksimalno vrednost določimo tako, da gostoto zemeljskega magnetnega polja delimo z osnovnim kvantom magnetnega pretoka ( $n_{\Phi} \sim 10^6 / \text{m}^2$ ). Če bi hoteli oba učinka ločiti, bi za vzbujanje morali uporabiti svetlobo, katere energija osnovnega kvanta ne bi dosegala energije prepovedanega področja, ki loči supraprevodne in normalne nosilce. Pomik proti mikrovalovnemu področju torej, daleč od vidne svetlobe uporabljene v našem primeru. V podporo trditvi, da je v naših signalih prispevek zaradi toka vrtinčnih niti zanemarljiv, lahko navedemo še en argument. Napetostna motnja, zaradi toka svetlobno sproščenih niti bi namreč morala trajati zgolj do trenutka, ko zadnja nit doseže rob mostične strukture. Niti po supraprevodniku potujejo s hitrostjo  $v_{\Phi} = J\Phi_0/\eta$ , ki v  $YBa_2Cu_3O_7$  znaša približno  $v_{\Phi} = 10^5 \text{m/s} [4] [45]$ . Odziv bi se torej v primeru vzbujanja s Ti-safirjevim laserjem moral končati v manj kot nanosekundi, pri vzbujanju z akusto-optično moduliranim Ar-ionski laserjem pa bi pričakovali verno sledenje vzbujevalnemu sunku, kar tudi ni bilo opaženo.

Na podlagi zgoraj navedenih trditev lahko torej zaključimo, da je prispevek

toka vrtinčnih niti v našem primeru povsem zanemarljiv, kar nam nenazadnje potrjujejo tudi eksperimenti, ki so, v povsem drugačnih razmerah, fotoinducirani tok vrtinčnih niti dejansko merili [44] in ga v nekaterih primerih pripisali tudi tvorjenju parov nit-antinit [45] [46].

### 6.3 Kinetična induktanca

V tretjem poglavju smo zapisali, da je ena izmed pojavnih oblik vpliva zunanje energijske motnje na supraprevodnik tudi kinetična induktanca. S tem pojmom označujemo spremembo v impedanci, do katere pride ob sočasnem porušenju določenega števila nosilcev supraprevodnega toka. Če hočemo v takem vzorcu vzdrževati konstanten tok, potem je potrebno preostanek nosilcev pospešiti, kar je svojevrsten izgubni mehanizem. Da bi spoznali njegove lastnosti, bomo najprej vpeljali dvotekočinski model [4], po katerem skupno gostoto nosilcev električnega toka *n* delimo na gostoto nosilcev v supraprevodnem stanju  $n_s$  in gostoto nosilcev v normalnem stanju  $n_n$ , pri čemer velja  $n = n_s + n_n$ . Sledil bo zapis električne prevodnosti  $\sigma$  in valovne impedance  $Z_s$  za obravnavano snov. Za nas zanimiv imaginaren del le te bomo na koncu zapisali še ob upoštevanju geometrijskih lastnosti naših struktur.

V supraprevodniku imamo torej dve vrsti nosilcev električnega toka. V skladu s tem lahko tudi prevodnost snovi razdelimo na dve komponenti, supraprevodni  $\sigma_s$  in normalno  $\sigma_n$ . Supraprevodno komponento izračunamo z uporabo prve London-ove enačbe, ki smo jo podali v drugem poglavju. V korist preglednosti si jo zapišimo še enkrat.

$$\Lambda \frac{\partial J_S}{\partial t} - \vec{E} = 0 \qquad \Lambda = \frac{m_S}{n_S q_S^2} \tag{6.9}$$

 $\vec{J_s}$  je gostota supraprevodnega toka,  $\vec{E}$  je električno poljev snovi,  $\Lambda$  pa London-ova konstanta, ki je sorazmerna z maso  $m_s$  ter obratnosorazmerna z gostoto  $n_s$  in kvadratom naboja  $q_s$  supraprevodnih nosilcev. Če v enačbo 6.9 vstavimo harmoničen tok  $J_s = J_0 e^{j\omega t}$ , lahko ob upoštevanju  $J_s = \sigma_s E$  izračunamo supraprevodno komponento prevodnosti  $\sigma_s$ , ki znaša:

$$\sigma_s = \frac{1}{j\omega\Lambda} = \frac{1}{j\omega\mu\lambda^2} = \frac{n_s q_s^2}{j\omega m_s}$$
(6.10)

kjer je  $\lambda$  penetracijska globina podana z enačbo 2.8. Prevodnost  $\sigma_s$  je torej čisto imaginarna, kar, glede na to, da po definiciji ne prispeva k izgubam, niti ni presenetljivo. Po drugi strani pa je sorazmerna z gostoto supraprevodnih nosilcev  $n_s$ . Sprememba le-te torej neposredno vpliva na spremembo prevodnosti.

Pri izpeljavi normalne komponente prevodnosti postopamo podobno, kot smo to storili pri prvi London-ovi enačbi v drugem poglavju. Gostota normalnega toka je namreč podana z  $\vec{J_N} = n_n q_n \langle \vec{v} \rangle$ , pri čemer pa moramo upoštevati, da gibanje normalnih nosilcev v prisotnosti električnega polja ni enakomerno pospešeno, kot to velja za njihove supraprevodne sorodnike. Zaradi sipanja se namreč gibljejo z neko konstantno povprečno hitrostjo  $\langle \vec{v} \rangle$ , ki jo določa povprečni čas med posameznimi trki  $\tau$ . Tudi v tem primeru gibanje opisuje Newton-ov zakon,

$$m_n \Big[ \frac{\partial \langle \vec{v} \rangle}{\partial t} + \frac{\langle \vec{v} \rangle}{\tau} \Big] = q_n \vec{E}, \qquad (6.11)$$

iz katerega lahko, pri harmonski gostoti toka, ter upoštevanju  $\vec{J_N} = \sigma_n \vec{E}$ , izračunamo normalno komponento prevodnosti  $\sigma_n$ .

$$\sigma_n = \frac{n_n q_n^2}{m_n} \frac{\tau}{1 + j\omega\tau}$$
(6.12)

Izračunana prevodnost ima tako imaginaren kot tudi realen del, pri čemer ima slednji za posledico dejstvo, da supraprevodniki pri vseh neničnih frekvencah niso popolnoma brezizgubni.

Do celotne prevodnosti pridemo s seštevanjem izrazov 6.10 in 6.12, ki ponazarjata normalno in supraprevodno komponento.

$$\sigma = \frac{n_n q_n^2}{m_n} \tau \frac{1 + j\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} - j\frac{1}{\omega\mu\lambda^2}$$
(6.13)

Izraz 6.13 lahko pri večini frekvenc izdatno poenostavimo. Povprečni čas  $\tau$  je namreč tipično  $10^{-14}$  s [8], zato vse do dalnjega mikrovalovnega področja velja  $\omega \tau \ll 1$ , iz česar sledi  $1/(1 + (\omega \tau)^2) \rightarrow 1$  in  $\omega \tau/(1 + (\omega \tau)^2) \rightarrow 0$ . Sledi poenostavljen izraz:

$$\sigma = \sigma_{\mathcal{R}} - j\sigma_{\mathcal{I}} = \frac{n_n q_n^2}{m_n} \tau - j \frac{1}{\omega \mu \lambda^2}$$
(6.14)

Prevodnost je torej sestavljena iz realnega dela, ki ponazarja prispevek normalnih in imaginarnega dela, ki ponazarja vpliv supraprevodnih nosilcev toka. S tako postavljenim zapisom pa že lahko izrazimo valovno impedanco supraprevodnega materiala  $Z_s$ , pri čemer za osnovo vzamemo obnašanje dobrih prevodnikov [38], kar supraprevodniki nedvomno so. Sledi:

$$Z_{s} = \sqrt{\frac{j\omega\mu}{\sigma}} = j\sqrt{\frac{\omega\mu}{\sigma_{I}}} \left(1 + j\frac{\sigma_{\mathcal{R}}}{\sigma_{I}}\right)^{-\frac{1}{2}}$$
(6.15)

Po razvoju člena v oklepaju po binomski vrsti, upoštevanju, da je  $\sigma_{I} \gg \sigma_{R}$  in vstavitvi izrazov za  $\sigma_{R}$  in  $\sigma_{I}$  sledi:

$$Z_s = \frac{1}{2}\omega^2 \mu^2 \lambda^3 \sigma_N \frac{n_n}{n} + j\omega\mu\lambda$$
(6.16)

kjer je  $\sigma_N$  prevodnost snovi v normalnem stanju, ko je  $n = n_n$ . Realni del izraza 6.16 je sorazmeren s kvadratom frekvence, kar je značilno za supraprevodnike. Imaginarni del pa ima induktiven značaj in ga zato imenujemo kinetična induktanca  $L_K$ .

$$L_K = \mu \lambda \tag{6.17}$$

Poglejmo sedaj, kakšen vpliv imajo lahko podane veličine v primeru, ko govorimo o mostični strukturi postavljeni v merilne razmere, opisane v prejšnjem poglavju. Pri električnih meritvah smo namreč mostiček širine w in debeline dpriklopili na tokovni izvor, zaradi česar se gostota supraprevodnega toka v njem  $(J_S = n_s q_s v = I/(wd))$  s časom ni spreminjala  $(\partial J_S / \partial t = 0)$ . Sledi:

$$n_s q_s \frac{\partial v}{\partial t} = -v q_s \frac{\partial n_s}{\partial t} \tag{6.18}$$

Na odsek mostička dolžine *l* sedaj posvetimo z lasersko svetlobo. Kot rezultat pričakujemo padec napetosti *V*, zaradi česar se v obravnavanem odseku vzpostavi električno polje E = V/l, ki povzroči pospeševanje supraprevodnih nosilcev. Iz  $m_s(\partial v_s/\partial t) = Eq_s$  lahko izrazimo pospešek supraprevodnih nosilcev, ki ga nato vstavimo v enačbo 6.18. Sledi:

$$\frac{n_s q_s^2}{m_s} \frac{V}{l} = -\frac{I}{wd} \frac{1}{n_s} \frac{\partial n_s}{\partial t}$$
(6.19)

oziroma:

$$V = I \frac{\partial}{\partial t} \left[ \frac{l}{wd} \frac{m_s}{n_s q_s^2} \right] = I \frac{\partial L_K}{\partial t}$$
(6.20)

Padec napetosti je torej sorazmeren z enosmernim tokom I ter časovnim odvodom kinetične induktance, ki v našem primeru znaša:

$$L_K = \frac{l}{wd} \frac{m_s}{n_s q_s^2} = \frac{l}{wd} \mu \lambda^2$$
(6.21)

Izraz 6.21 je povsem ekvivalenten izrazu 6.17, le da v njem zasledimo še geometrični faktor.

Z zgoraj navedenimi relacijami, pa že lahko poskusimo interpretirati rezultate naših meritev. Začnimo z ravnovesnim pristopom. V razdelku, ki govori o bolometrični razlagi, smo izračunali časovni potek toplotne motnje. Sprememba temperature povzroči spremembo gostote nosilcev, saj sta v ravnovesju obe veličini neločljivo povezani. Razmerja med njima sta prva popisala C. J. Garter in H. B. G. Casmir [19]. Njuna ocena pravi, da je

$$n_s = n \Big[ 1 - \left(\frac{T}{T_C}\right)^4 \Big]. \tag{6.22}$$

V zadnjem času se pogosto uporablja tudi BCS približek, po katerem je  $n_s$  sorazmerna z (1 –  $e^{\Delta/kT}$ ), vendar velja v isti sapi poudariti, da sta si pristopa kvalitativno zelo podobna, le da se slednji pri nizkih temperaturah vrednosti n približuje eksponencialno, enačba 6.22 pa potenčno. Če poznamo časovni razvoj temperature (slika 6.3), lahko izračunamo pripadajočo spremembo gostote supraprevodnih nosilcev, prek enačbe 6.20 pa tudi pričakovan napetostni signal. Rezultate podaja slika 6.5. Signal je po pričakovanju bipolaren, pri čemer pozitivni del ustreza upadanju števila supraprevodnih nosilcev, negativni pa njihovemu ponovnemu naraščanju z rekombinacijo, ki jo dopušča upadanje temperature. Izračunana amplituda odziva na izhodu iz ojačevalnika znaša, ob upoštavanju geometrije mostička (w=30  $\mu$ m, d=150 nm), dolžine vzbujanega področja (l=50  $\mu$ m), delovne točke ( $I_b$ =5 mA, T=84 K) ter fizikalnih konstant ( $m_e$   $\doteq$ 9.1×10<sup>-31</sup> kg,  $q_e$   $\doteq$ 1.6×10<sup>-19</sup> As), komaj nekaj več kot sto  $\mu$ V. Premalo torej, da bi bistveno vplivala na potek odziva. Seveda pa to velja zgolj za prispevek, ki je posledica spremembe temperature.



**Slika 6.5**: Oblika napetostnega signala, ki je posledica kinetične induktance, ob predpostavki, da je sprememba gostote supraprevodnih parov podana izključno s spremembo temperature.

Po drugi strani, pa je zunanja motnja sposobna povzročiti precej burnejše dogajanje. Razpoložljiva energija, v tem delu uporabljenih motenj je namreč globalno vzeto povsem zadostna za uničenje vseh supraprevodnih parov v osvetljenem delu snovi, za kar je zaslužno predvsem izjemno ozko prepovedano področje visokotemperaturnih supraprevodnikov. Če bi do tega dejansko prišlo, bi to pomenilo popolno in zaradi prisotnosti enosmernega toka, nepovratno izgubo supraprevodnih lastnosti, česar pa pri naših meritvah nismo opazili. Razlog leži v dejstvu, da vzporedno s procesom rušenja Cooper-jevih parov, ki se v primeru vzbujanja z akusto-optično moduliranim laserskim žarkom razteza čez nekaj sto nanosekund, poteka tudi proces spuščanja "visoko" energijskih elektronov po energijski lestvici ter rekombinacija v supraprevodno stanje. Le ta poteka na pikosekundni časovni skali [11], kar so potrdile tudi našemu eksperimentu sorodne meritve [47][48], elektro optične meritve [49] ter elektromagnetne meritve [50][51]. Če je temu dejansko tako, potem v naših meritvah ne bi smeli zaslediti kinetičnega signala, saj se vzbujeni elektroni takorekoč sproti rekombinirajo, povzročena toplotna motnja pa, kot smo zgoraj pokazali, rekombinacijo preprečuje zgolj zanemarljivemu deležu elektronov.

Po drugi strani pa smo pri optičnih meritvah pri relaksaciji elektronov v normalnem stanju zasledili dve komponenti. Časovna konstanta hitrejše, katere vrednost je primerljiva z v zgoraj navedenih delih izmerjenimi vrednostmi, je karakteristična za klasičen pasovni proces rekombinacije [52]. Povsem drugačno obnašanje počasnega dela, pa nakazuje na možnost obstoja nekakšnih lokaliziranih stanj, ki dobršnemu delu nesparjenih elektronov preprečujejo hitro relaksacijo. Ta ugotovitev postavlja naše meritve z akusto-optično moduliranim laserskim žarkom v drugačno luč. Pri dolgotrajnem vzbujanju se namreč lokalizirana stanja zapolnijo, zato se preostali elektroni nemoteno rekombinirajo. Njihov vpliv zaradi bipolarne narave v povprečju ne prispeva k odzivu. Po prenehanju vzbujanja pa imamo v snovi še vedno močan presežek nosilcev toka v normalnem stanju, ki ga tvorijo elektroni v lokaliziranih stanjih in to kljub temu, da temperaturne razmere dopuščajo njihovo rekombinacijo. Stanje je torej v klasičnem smislu neravnovesno, saj se temperaturi elektronskega in fononskega sistema razlikujeti. Snov se v ravnovesno stanje vrne šele z rekombinacijo elektronov iz lokaliziranih stanj, ki jo določajo tudi več deset  $\mu$ s dolge časovne konstante [53]. Tak pojav pa lahko prispeva k izmerjenemu odzivu supraprevodnega mostička, če ga le opazujemo na dovolj široki časovni skali. Seveda se istočasno pojavi vprašanje gostote lokaliziranih stanj. Le to iz optičnih meritev težko določimo, predvsem zaradi visoke repeticije vzbujevalnega sunka, ki povzroča nalaganje opazovanih signalov. Drugače je pri električnih meritvah, saj lahko z upoštevanjem bolometričnega učinka, prispevka zaradi termičnega zaviranja rekombinacij elektronov v normalnem stanju ter predpostavke, da lahko prispevek zaradi toka vrtinčnih niti zanemarimo, vsaj približno ocenimo gostoto elektronov v lokaliziranih stanjih. Pot nas vodi preko enačbe 6.20, iz katere z integriranjem izrazimo časovni potek gostote supraprevodnih nosilcev pri danem napetostnem signalu.

$$n_{s}(t) = \frac{n_{s}(t=0)}{1 + n_{s}(t=0)\frac{wd}{l}\frac{q_{s}^{2}}{m_{s}}I_{b}\int_{0}^{t}U_{L}(t)dt}$$
(6.23)

 $U_L(t)$  je komponenta izmerjenega signala, ki jo ne moremo pojasniti z ostalimi pri-

spevki in jo zato pripišemo zadrževanju elektronov v lokaliziranih stanjih. Rezultate podaja slika 6.6 na kateri je s prekinjeno črto narisan časovni potek gostote supraprevodnih nosilcev. Dejstvo, da izmerjeni odziv mostička na zunanjo energij-



**Slika 6.6**: Časovni potek gostote supraprevodnih nosilcev po vzbujanju z energijsko motnjo: prispevek zaradi zadrževanja elektronov v lokaloziranih stanjih (prekinjena črta) in prispevek zaradi vzbujene toplotne motnje (polna črta)

sko motnjo preide na negativno stran napetostne skale hitreje kot bi pričakovali na podlagi bolometrične razlage, lahko torej pojasnimo z zadrževanjem dobršnega dela vzbujenih elektronov v lokaliziranih stanjih.

Da je položaj neravnovesen nam pokaže primerjava z ravnovesnim potekom spremembe gostote supraprevodnih nosilcev (neprekinjena črta na sliki 6.6), ki ga s pomočjo enačbe 6.22 izračunamo iz časovnega poteka toplotne motnje. Ponovno lahko zaključimo, da delež elektronov, ki jih v normalnem stanju zadržuje temperatura fononskega sistema, ni zadosten za pojasnitev izmerjenih signalov. V našem konkretnem računskem primeru zahtevamo lokalizacijo kar 40 % vzbujenih elektronov, katerih rekombinacija poteka s časovno konstanto 12  $\mu$ s.

Navedene vrednosti pa vsekakor zahtevajo oceno napak. Na napako določitve

časovne konstante vpliva natančnost določitve bolometričnega in ravnovesnega prispevka, napaka pri meritvi odziva, napaka preračunavanja odziva na vhod čitalnega sistema zaradi poudarjanja nizkofrekvenčnih motenj ter napaka pri prilagajanju eksponentnemu upadu. Ocenimo jo z variranjem parametrov v različnih delovnih točkah. Sledi  $\tau_l = (12.4 \pm 2.1) \ \mu$ s. Pri izračunu gostote supraprevodnih nosilcev pa nam, v skladu z enačbo 6.23, na napako vplivajo nedoločenost geometrije mostička in vzbujevalnega žarka, napaka meritve odziva, ter nedoločenost celotne gostote nosilcev električnega toka v supraprevodniku n, iz katere lahko z enačbo 6.22 izračunamo gostoto supraprevodnih nosilcev pri delovni temperaturi pred vzbujanjem z motnjo  $n_s(t = 0)$ . Prav slednja je tolikšna, da povsem zasenči preostale vplive, saj se v literaturi navedene vrednosti za  $YBa_2Cu_3O_7$  filme gibljejo med  $10^{20}$  cm<sup>-3</sup> in 7×10<sup>21</sup> cm<sup>-3</sup>. Višja vrednost ustreza optimalno dopiranim in grajenim filmom, nižja pa filmom z večjo stopnjo nečistoč. Razkorak med obema vrednostima onemogoča klasično oceno napak, saj linearna aproksimacija na območju enega velikostnega razreda ne velja več. Izračunamo pa lahko interval pričakovanih vrednosti. Tako je za pojasnitev oblike izmerjenega signala pri  $n=10^{20}$  cm<sup>-3</sup> potrebna lokalizacija zgoli 7%, pri  $n=7\times10^{21}$  cm<sup>-3</sup> pa kar 81% vzbujenih elektronov, medtem ko je na sliki 6.6 podan potek za  $n=10^{21}$  cm<sup>-3</sup>. Z našimi merityami lahko torej obstoj lokaliziranih stanj zgolj potrdimo, ne moremo pa oceniti stopnje lokalizacije.

Sama narava lokaliziranih stanj, katerih obstoj nakazujejo naše meritve, do današnjega dne ni najbolje poznana. Vzrok zanje bi lahko bila klasična lokalizacija zaradi nereda v strukturi [54], po drugi strani pa nekateri avtorji kot mehanizem lokalizacije ponujajo polaronsko [55] samoujetje vzbujenega delca [56]. Slednjemu mehanizmu v zadnjem času pripisujejo posredno, z oživljanjem bipolaronske teorije [57] pa celo neposredno vlogo pri pojavu visokotemperaturne supraprevodnosti. Naši rezultati ne dopuščajo špekulacij na to temo, saj nam ponujajo zgolj dober razlog, da v obstoj lokaliziranih stanj sploh verjamemo, ne omogočajo pa sklepanja o njihovi naravi. Podobno lahko zatrdimo tudi za ostale meritve, ki so nakazale možnost obstoja tovrstnih stanj. Izpostaviti velja skim sipanjem [58], meritev absorbcije X-žarkov (EXAFS) v supraprevodnih oksidih [59], spektroskopijo termalne modulacije (TMS) [60] in ostale meritve povzete v [61]. V našemu eksperimentu sorodnim meritvam elektrodinamičnih odgovorov supraprevodnih struktur do sedaj še ni bilo opaziti interpretacije odzivov z lokaliziranimi stanji, saj so avtorji počasnejše dele signalov pripisali izključno bolometričnemu učinku [47], ali pa so jih z zviševanjem spodnje frekvenčne meje merilnih sistemov povsem zanemarili [48].

### Poglavje 7

# Sklep

Prvi problem, s katerim smo se morali spopasti pri meritvah odzivov visokotemperaturnih supraprevodnikov na zunanje energijske motnje, je bila izdelava mostičnih struktur. V ta namen smo postavili sistem za lasersko risanje na  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ filme, s katerim lahko s pomočjo zbranega laserskega žarka spreminjamo koncentracijo kisika v snovi in tako dosežemo prehod iz supraprevodne  $YBa_2Cu_3O_7$  v izolatorsko  $YBa_2Cu_3O_6$  fazo in obratno [62]. Širina na tak način vrisanih črt je znašala 1.8  $\mu$ m, za kar je bila zaslužna predvsem natančna konstrukcija optičnega sistema ter prvič uporabljeno nastavljanje gorišča s projekcijo nazaj. Z Ramansko spektroskopijo ter mikroskopijo na osnovi atomske sile smo tudi pokazali, da je lasersko risanje dejansko reverzibilen proces, saj lahko, pri primerno izbrani hitrosti premikanja laserskega žarka ter gostote svetlobnega toka, vtisnjeno strukturo tudi izbrišemo. To pa je v pogojih, ko so  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  filmi zaradi varovanja tehnoloških skrivnosti in nenazadnje zaradi visokih stroškov pridobivanja težko dosegljivi, še kako dobrodošla lastnost. Tudi v ostalih pogledih se je metoda izkazala kot izjemno učinkovita in zanesljiva. Lastnosti z njo izdelanih mostičkov, širine med 10  $\mu$ m in 100  $\mu$ m ter dolžine med 100  $\mu$ m in nekaj mm, so bile namreč povsem skladne s pričakovanji. Seveda uporabnost metode ni omejena zgolj na izdelovanje mostičnih struktur, pač pa bi jo v principu lahko izkoristili za izdelavo katere koli supraprevodne naprave v planarni tehnologiji. Med njimi so nedvomno najbolj zanimiva pasivna mikrovalovna vezja, saj obetajo najhitrejši prehod iz raziskovalnih laboratorijev na tržišče. To je tudi eden izmed razlogov, da trenutno v sodelovanju z Laboratorijem za elektrotehniko in elektroniko ameriškega Instituta za standarde in tehnologijo (*National Institute for Standards and Technology, NIST, Boulder, ZDA*) preizkušamo uporabnost našega sistema za izdelavo mikrovalovnih vezij. Rezultati naj bi pokazali neposredno primerjavo med strukturami izdelanimi s klasičnimi fotolitografskimi metodami ter strukturami vrisanimi z laserskim žarkom. Da svet možnih aplikacij ni tako oddaljen smo nakazali tudi s konstrukcijo in preizkusom kriogene celice na osnovi Stirling-ovega stroja, ki učinkovito rešuje probleme povezane s standardnimi postopki ohlajevanja.

S tako izdelanimi mostički smo nato izmerili odzive visokotemperaturnega supraprevodnika  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  na zunanje energijske motnje. Pri konstrukciji merilnega sistema nam je kot vodilo služila misel, da ne gre po nepotrebnem zanemarjati katerega koli dela frekvenčnega spektra odgovora. Fantastične hitrosti le-teh nas namreč kaj rade zapeljejo v bitko za dvig zgornje frekvenčne meje, praviloma na škodo nizkih frekvenc. V našem primeru smo opazovanje visokofrekvenčnih vsebnosti prepustili optičnemu sistemu, pri konstrukciji električnega pa se nizkim frekvencam nismo odrekli. Ta odločitev se je izkazala kot pravilna, saj smo na tak način uspeli pokazati, da lahko v odzivu, poleg prevladujočega bolometričnega signala, opazimo tudi komponento, ki smo jo prek kinetične induktance pripisali zadrževanju vzbujenih elektronov v lokaliziranih stanjih [63][64]. Razlog za tovrstno obnašanje visokotemperaturnih supraprevodnih oksidov ni najbolje poznan, velja pa omeniti, da so naši izsledki skladni z najnovejšimi rezultati nekaterih raziskovalnih skupin, do katerih so prišle po povsem drugačnih metodah.

Obnašanje mostičnih struktur je zanimivo tudi iz drugih zornih kotov. Največja odzivnost, ki smo jo izmerili brez posebne optimizacije strukture, je namreč znašala 10  $\mu$ V/pJ, minimalna zaznana energija pa 170 fJ oziroma 1 MeV. Take vrednosti puščajo odprto pot mogočim aplikacijam na področju zaznavanja svetlobe, pa tudi na drugih področjih kot so detekcija ionizirajočega sevanja [65]. Pri zaznavanju svetlobe so supraprevodniki zanimivi predvsem zato, ker mehanizem absorpcije omogoča občutljivost tudi v dalnjem infrardečem območju, medtem ko se pri detekciji delcev izpostavlja predvsem njihova izjemna hitrost. Uporabljamo jih torej lahko na dva načina. Pri takoimenovanem bolometričnem načinu z integracijo odziva ter manjšanjem toplotnega stika med vzorcem in hladilnim sistemom dosežemo visoke odzivnosti. Cena, ki jo plačamo je preskok v milisekundno časovno področje. Po drugi strani pa lahko z višanjem frekvenčne meje čitalnega sistema izkoriščamo izjemno kratke odzivne čase mostičkov, za katere smo z optičnimi meritvami pokazali, da segajo v teraherčno področje. Pri tem načinu je repeticija vhodnih signalov omejena s počasnim delom odziva, ki je sestavljen iz bolometričnega in kinetičnega prispevka. Slednjemu se ne moremo izogniti niti pri delovanju na nižjih temperaturah, kar daje študiju lokaliziranih stanj še posebno težo. Pomembna pa so tudi zato, ker jim v zadnjem času nekateri raziskovalci pripisujejo posredno vlogo pri pojavu visokotemperaturne supraprevodnosti.

### 7.1 Navedba prispevkov dela

- Izboljšanje tehnike laserskega risanja geometričnih struktur v visokotemperaturne supraprevodne filme  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . Z natančno konstrukcijo optičnega sistema ter vpeljavo nastavljanja gorišča s preslikavo nazaj smo izdelali napravo, ki je sposobna risanja 1.8 µm širokih izolatorskih oziroma supraprevodnih črt v  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  filme. Nadomestitev koračnih z enosmernimi motorji ter miritev vibracij je tudi izboljšala kvaliteto vtisnjenih črt.
- Meritev učinka laserskega risanja na  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  filme. Z Ramansko spektroskopijo smo pokazali, da gre pri laserskem risanju dejansko za prehod iz  $YBa_2Cu_3O_7$  v  $YBa_2Cu_3O_6$  in obratno, kar potrjuje predpostavko o reverzibilnosti postopka. Na osnovi rezultatov mikroskopije na atomsko silo lahko tudi zaključimo, da z laserskim risanjem v snovi ne povzročimo morfoloških sprememb.
- Dokaz uporabnosti metode laserskega risanja. Z mostički, izdelanimi z metodo laserskega risanja, smo kot prvi izmerili odzive na svetlobne sunke in tako potrdili uporabnost tega tehnološkega postopka.
- Električne meritve odzivov  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  filmov na zunanje energijske motnje. Z električnimi meritvami smo pokazali, da je odzivnost mostičnih struktur največja v bližini prehoda v normalno stanje. Odziv je sestavljen iz takoimenovane hitre in počasne komponente. Glavnino pozornosti smo posvetili prav slednji, saj je bila v sorodnih meritvah drugih laboratorijev večinoma povsem zavržena. Intrinsični dvižni čas hitre komponente je presegel sposobnosti našega merilnega sistema.
- Optične meritve odzivov  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  filmov na zunanje energijske motnje. Z optičnimi meritvami smo pokazali, da sega cepitev Cooper-jevih parov in vzbujanje "visoko" energijskih elektronov v teraherčno področje, kar je v skladu s pričakovanji. Nasprotno pa smo v usihanju signala zasledili

dolgoživo komponento, ki je v nasprotju s klasičnim modelom rekombinacije.

• Interpretacija odziva z zadrževanjem v lokaliziranih stanjih V delu smo pokazali, da dolgožive komponente električno, kakor tudi optično izmerjenih signalov ne moremo popisati zgolj z učinkom segrevanja, pač pa je prisotna komponenta, ki jo prek kinetične induktance pripišemo zadrževanju elektronov v lokaliziranih stanjih.

### Izjava

Podpisani Marko Zavrtanik izjavljam, da sem doktorsko delo z naslovom *Odziv visokotemperaturnih supraprevodnih mostičnih struktur na zunanje energijske motnje* samostojno izdelal. Pomoč mentorja in sodelavcev sem navedel v zahvali.

Marko Zavrtanik

## Literatura

- J.G. Bednorz, K. A. Müller, *Possible High T<sub>c</sub> superconductivity in the Ba-La-Cu-O System*, Z. Phys. B Condensed Matter 64 (1986) 189-193.
- [2] R. B. Ouboter, *Heike Kamerlingh Onnes's Discovery of Superconductivity*, Scientific American, March 1997, 84-89.
- [3] F. London, H. London, *The Electromagnetic Equations of Supraconductor*, Proc. Roy. Soc. (London), vol. A-149, 1935, 71-88.
- [4] M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity*, McGraw-Hill inc., New York, 1996.
- [5] S. Poberaj, *Fizika snovi*, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za elektrotehniko, Ljubljana, 1980.
- [6] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, *Teory of Superconductivity*, Physical Review, vol. 108, No. 5, 1957, 1175-1204.
- [7] L. N. Cooper, *Bound Electron Pairs in a Degenerated Fermi Gas* Physical Review, vol. **104**, No. 4, 1956, 1189-1190.
- [8] C. P. Poole, H. A. Farach, R. J. Creswick, *Superconductivity*, Academic Press inc., San Diego, 1995.
- [9] B. Raveau, C. Michel, M. Hervieu, D. Groult, *Cristal Chemistry of High-T<sub>C</sub> Superconducting Cooper Oxides*, Springer-Ferlag, Berlin, 1991.
- [10] M. Cyrot, D. Pavuna, *Introduction to Superconductivity and High-T<sub>C</sub> Materialc*, World Scientific Co., Singapore, 1992.

- [11] A. Gilabert, *Interaction between light and superconductors*, Ann. Phys. Fr., **15**, 1990, 255-283.
- [12] Z. Y. Shen, *High-Temperature Superconducting Microwave Circuits*, Artech House, Boston, 1994.
- [13] H. Kraus, Superconductive Bolometers and Calorimeters, Supercond. Sci. Technol., 9, 1996, 827-842.
- [14] A. M. Kadin, M. Leung, A. D. Smith, *Photon-Assisted Vortex Depairing in Two-Dimensional Superconductors*, Phys. Rev. Lett., Vol. 65, No. 25, 1990, 3193-3196.
- [15] S. D. Brorson, et. al., *Femtosecond Thermomodulatin Study of High-T<sub>C</sub> Superconductors*, Solid State Communications, Vol. 74, No. 12, 1990, 1305-1308.
- [16] B. Podobnik, Femtosekundna dinamika nosilcev naboja v visokotemperaturnih supraprevodnikih, Doktorska disertacija, Fakulteta za Matematiko in Fiziko, Univerza v Ljubljani, 1997.
- [17] J. Manhart, *High-T<sub>C</sub> Transistors*, Supercond. Sci. Technol., 9, 1996, 49-67.
- [18] J. Clarke, *SQUID-s*, Scientific American, August 1994, 36-43.
- [19] J. D. Doss, *Engineer's Guide to High-Temperature Superconductivity*, Wiley and Sons Inc., New York, 1989.
- [20] V. I. Dediu et. al., *Deposition of MBa*<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> Thin Films by Chanel Spark Method, Supercond. Sci. Technol., 8, 1995, 160-164.
- [21] G. A. Wagner, R. E. Somekh, J. E. Evetts and D. Hughes, A Novel Heather and Optimized Temperature Control for High-T<sub>C</sub> Thin Film Preparation, Proceedings of EUCAS 1995, Vol. 2, 1995, 855-858.
- [22] R. R. Krchavek, et. al., Transport in Reversibly Laser Modified YBCO Superconducing Thin Films, J. Appl. Phys., 65, (4), 1989, 1802-1805.

- [23] 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.
- [24] Y. Q. Shen, T. Freltoft, P. Vase, Laser Writing and Rewriting on YBCO Films, Appl. Phys. Lett., 59, (11), 1991, 1365-1367.
- [25] R. Sobolewski, W. Xiong, W. Kula, W. M. Maung, D. P. Butler, *Monolitic Y-Ba-Cu-O Structures Fabricated Using the Laser Writing Patterning Technique*, Suoercond. Sci. Technol., 7, 1994, 300-303.
- [26] J. Eisenmenger, C. Brand, P. Leiderer, *Microbridge on YBCO Thin Film Patter*ned by Reversible Laser Annealing, Physica C, 262, 1996, 168-172.
- [27] K. Yamamoto, B. M. Lairson, J. C. Bravman, T. H. Geballe, *Oxidation Kinetics of*  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  *Thin Films in the Presence of Oxygen and Molecular Oxygen by In-Situ Resistivity Measurements.* J. Appl. Phys., **69**, No. 10, 1991, 7189-7201.
- [28] C. Krauns, H. U. Hrebs, *Comparison of the Oxygen Diffusion in*  $Y_1Ba_2Cu_3O y$  *bulk materials and thin films*, Z. Phys. B, **92**, 1993, 43-46.
- [29] A. Anderson, *The Raman Effect*, Marcel Dekar Inc., New York, 1971.
- [30] 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.
- [31] H. Rosen, E. M. Engler, T. C. Strand, V. Y. Lee, D. Bethune, Raman Study of Lattice Modes in the High Critical Temperature superconductor Y-Ba-Cu-O, Phys. Rev. B., 36, 1987, 726-730.
- [32] I. Urieli, D. M. Berchowitz, *Stirling Cycle Engine Analysis*, Adam Hilger Ltd., Bristol, 1984.
- [33] B.E.A. Saleh, M.C. Teich, *Fundamentals of Photonics*, John Wiley and Sons Inc., New York, 1991.

- [34] E. Sigmund, K. A. Müler, *Phase Separation in Cuprate Superconductors*, Springer-Verlag, Berlin, 1994.
- [35] D. Zech et. al., *Total and Site-Selective Oxygen Isotope Effect in*  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ , Proceedings of the International Workshop on Anharmonic Properties in High- $T_C$  Cuprates, Bled, Slovenia, World-Scientific, Singapore, 1994.
- [36] R. H. Kingston, Optical Sources, Detectors and Systems, Academic Press Inc., San Diego, 1995.
- [37] S. Leonardis, *Kominikacijska vezja*, Univerzum, Ljubljana, 1981.
- [38] J. Mlakar, *Teorija elektromagnetnega valovanja*, Fakulteta za Elektrotehniko, Ljubljana, 1983.
- [39] P. Horowitz, W. Hill, *The Art of Electronics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1986.
- [40] H. S. Carslaw, J. C. Jaeger, *Conduction of Heat in Solids*, Clarendon Press, Oxford, 1986.
- [41] R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press Inc., Cleveland, 1975.
- [42] D. J. C. Jackson, M. P. Das, *Melting of the Flux Line Latice*, Supercond. Sci. Technol., 9, 1996, 713-727.
- [43] J. D. Kraus, *Electromagnetics*, McGraw-Hill Book Co., Singapore, 1989.
- [44] J. C. Culberston, U. Strom, S. A. Wolf, W. W. Fuler, *Response pf Granular Superconducting YBa*<sub>2</sub>*Cu*<sub>3</sub>*O*<sub>7</sub> *to light*, Phys. Rev. B, Vol. 44, No. 17, 1991, 9609-9618.
- [45] A. M. Kadin, M. Leung, A. D. Smith, J. M. Murduck, *Phtofuxonic detection: A new mechanism for infrared detection in superconducting thin films*, Appl. Phys. Lett., 57, 1990, 2847-2849.
- [46] J. P. Walko, S. V. Rao, D. J. Harlingen, *Photon-induced vortex-antivortex pair creation in superconducting films*, Supercond. Sci. Technol., **7**, 1994, 246-248.

- [47] N. Bluzer, *Temporal Relaxation Measurements of Photoinduced Nonequilibrium in Superconductors*, J. Appl. Phys., **71**, (3), 1992, 1336-1348.
- [48] F. A. Hegman, R. A. Hughes, J. S. Preston, *Picosecond Photoresponse of Epitaxial YBCO Thin Films*, Appl. Phys. Lett., 64, (23), 1994, 3172-3174.
- [49] F. A. Hegman, D. J. Perkins, S. H. Moffat, C. Wang, R. A. Hughes, M. Currie, T. Y. Hsiang, J. S. Preston, R. Sobolewski, *Electro-optic Sampling of 1.5 ps Photoresponse Signals from YBCO Thin Films*, Appl. Phys. Lett., **70**, (x), 1996, 1096-1100.
- [50] M. Tanouchi, M. Tani, Z. Wang, K. Sakai, S. Tomozawa, M. Hangyo, Y. Murakami, S. Nakashima, Ultrashort Electromagnetic Pulse Radiation from YBCO Thin Films Excited by Femtosecond Optical Pulse, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 35, 1996, 2624-2632.
- [51] C. Jaekel, H. G. Roskos, H. Kurz, Emission of Picosecond, Electromagnetic Pulses from Optically Excited Superconducting Bridges, Phys. Rev. B, vol. 54, no. 10, 1996, 6889-6892.
- [52] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons inc., New York, 1981.
- [53] T. N. Thomas, C. J. Stevens, A. J. Choudhary, J. F. Ryan, D. Mihailovič, T. Mertelj, L Forro, G. Wagner, J. E. Evetts, *Photoxcited Carrier Relaxation in Bi*<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>1-y</sub>Y<sub>y</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>8</sub> and YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>: A study by Femtosecond Time-Resolved Spectroscopy, Phys. Rev. B, Vol.53, No. 18, 1996, 12436-12440.
- [54] P. W. Anderson, Model for the Electronic Structure of Amorphus Semiconductors, Phys. Rev. Lett., Vol. 34, N. 15, 1975, 953-955.
- [55] C. Kittel, Introduction to Solide State Physics, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1967.
- [56] J. Ranninger, *Bi-Polaron Condensation in High*  $T_C$  *Superconductors*, Proceedings of the International Workshop on Anharmonic Properties in High- $T_C$  Cuprates, Bled, Slovenia, World-Scientific, Singapore, 1994.

- [57] A. S. Alexandrov, J. Ranninger, S. Robaszkiewicz, *Bipolaronic Superconducti*vity: Thermodynamics, Magnetic Properties and Posibility of Existence in Real Substances, Phys. Rev. B, Vol 33, No. 7, 1986, 4526-4542.
- [58] D. Mihailovič, T. Mertelj, B. Podobnik, J. Demšar, P. Canfield, Z. Fisk, C. Chen, *Evidence for Polaronic States in Metallic YBa*<sub>2</sub>*Cu*<sub>3</sub>*O*<sub>6.9</sub> *and La*<sub>1.58</sub>*Sr*<sub>0.15</sub>*CuO*<sub>4</sub> *from ultrafast phonon Raman Spectroscopy*, Physica B, **219**, 1996, 142-144.
- [59] A. Bianconi et al., Determination of the Local Lattice Distortions in the CuO<sub>2</sub>
   Planes in La<sub>1.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>CuO<sub>4</sub>, Phys. Rev. Lett., **76**, 1996, 3412-3418.
- [60] M. J. Holcomb et. al., Optical Evidence of an Electronic Contribution to the Pairing Interaction in Superconducting Tl<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>1</sub>0, Phys. Rev. Lett., 73, 1994, 2360-2364.
- [61] D. Mihailovič, K. A. Müller, *The Two-Component Paradigm for Superconducti*vity in Cuprates, Proc NATO ASI "Material Aspects of High-T<sub>C</sub> Superconductivity: Ten Years After the discovery", 1997.
- [62] M. Zavrtanik, J. Demšar, D. Mihailovič, D. Zavrtanik, V. I. Dediu, F. C. Matacotta, G. Wagner, J. E. Evetts, *Photoresponse of Laser Patterned Y-Ba-Cu-O Structures*, 1996 IEEE Applied Superconductivity Conference, 25-30 August 1996, Pittsurg, ZDA, Sub. to IEEE Trans. on Appl. Superc., 1997.
- [63] J. Demšar, M. Zavrtanik, B. Podobnik, D. Mihailovič, *Photoresponse of Y-Ba-Cu-O Thin Films on*  $\mu$ *s Time Scale: Evidence for Localised States Near*  $E_F$ , International Conference on Stripes, Lattice Instabilities and High  $T_C$  Superconductivity, 8-12 December 1996, Rome, Italy, Sub. to Journal of Superconductivity, 1997.
- [64] D. Mihailovič, C. J. Stevens, B. Podobnik, J. Demšar, M. Zavrtanik, D. Smith, J. F. Ryan, *Evidence for Two-Component Superconductivity in the Femtosecond Optical and Transient Photoconducting Response of*  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . 5-th International Conference on Mechanism of Superconductivity and High-Temperature Superconductors, 28-th February to 4-th March, 1997, Beijing, China, Sub. to Physica C, 1997.

[65] M. Zavrtanik, J. Demšar, Study of Potential Use of Laset Patterned Y-Ba-Cu-O structures as Particle Detectors, Proc. of 11-th Workshop on Correlated Systems and Superconductivity, 25-th February - 2-nd March 1996, Planneralm, Austria.