
Elektrotechnický ústav Slovenskej akadémie vied

Mgr. Agáta Dujavová

**Príprava a vlastnosti tenkých oxidových supravodivých vrstiev
na báze Tl a možnosti ich aplikácie v oblasti kryoelektroniky**

Dizertačná práca

Bratislava 2010 Elektrotechnický ústav Slovenskej akadémie vied

OBSAH

I. ÚVOD	1
II. TEORETICKÁ ČASŤ	3
2.1 Supravodivosť.....	3
2.1.1 Charakteristika supravodivých materiálov.....	4
2.2 Aplikácie vysokoteplotných supravodičov.....	12
2.3 Príprava tenkých vrstiev vysokoteplotných supravodičov.....	15
2.3.1 Magnetronové naprašovanie.....	16
2.3.2 Podložka.....	19
2.3.3 Tvarovanie tenkých supravodivých vrstiev.....	21
III. SÚČASNÝ STAV RIEŠENIA PROBLEMATIKY	25
3. Vysokoteplotné supravodiče na báze tália	25
3.1 Vlastnosti vysokoteplotných supravodičov na báze Tl.....	25
3.1.1 Štruktúrne vlastnosti supravodičov na báze Tl.....	25
3.1.2 Supravodivé vlastnosti supravodičov na báze Tl.....	28
3.2 Príprava vysokoteplotných supravodičov na báze Tl.....	31
3.2.1 Talinácia.....	31
3.2.2 Reakčné podmienky prípravy vysokoteplotných supravodičov na báze Tl.....	34
3.2.3 Príprava tenkých vrstiev vysokoteplotných supravodičov na báze Tl.....	36
3.2.4 Aplikácie supravodivých vrstiev na báze Tl.....	39
IV. CIELE DIZERTAČNEJ PRÁCE	41
V. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ	42
5.1 Príprava tenkých supravodivých vrstiev na báze tália.....	42
5.1.1 Príprava prekurzorového prášku.....	42
5.1.2 Príprava naprašovacích terčov.....	43
5.1.3 Príprava CeO ₂ bufferových vrstiev.....	44
5.1.4 Príprava prekurzorových vrstiev.....	44
5.1.5 Príprava talinačných peliet.....	45
5.1.6 Talinácia prekurzorových vrstiev.....	45
5.1.7 Tvarovanie tenkých supravodivých vrstiev na báze Tl.....	46

5.2	Charakterizácia pripravených tenkých supravodivých vrstiev na báze tália.....	48
5.2.1	Röntgenová difrakčná analýza.....	48
5.2.2	Snímanie povrchu vzoriek elektrónovým mikroskopom.....	49
5.2.3	Meranie $R(T)$ charakteristík.....	50
5.2.4	Magnetické merania s využitím Hallovej sondy.....	52
5.2.5	Magnetooptické merania.....	54
5.2.6	Mikrovlnné absorpčné merania.....	54
5.2.7	Meranie hrúbky pripravených vrstiev.....	55
VI.	VÝSLEDKY A DISKUSIA.....	58
6.1	Príprava a porovnanie prekurzorových práškov vhodných pre realizáciu vrstiev na báze Tl.....	58
6.2	Vplyv reakčných podmienok na vznik tenkých supravodivých vrstiev zloženia Tl(Re)-Ba-Ca-Cu-O.....	60
6.3	Vplyv obsahu rénia v prekurzorovej vrstve na vlastnosti tenkých supravodivých vrstiev na báze tália.....	65
6.4	Charakterizácia magnetických a mikrovlnných vlastností tenkých supravodivých vrstiev zloženia Tl(Re)-Ba-Ca-Cu-O.....	73
6.4.1	Magnetické merania s využitím Hallovej sondy.....	73
6.4.2	Magnetooptické merania.....	77
6.4.3	Magnetická susceptibilita.....	79
6.4.4	Mikrovlnné absorpčné merania.....	83
6.5	Supravodivé štruktúry.....	86
VII.	ZÁVER.....	96
VIII.	ZÁVERY PRE PRAX A ĎALŠÍ ROZVOJ VEDNEJ DISCIPLÍNY.....	99
IX.	ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY.....	102
X.	PRÍLOHY.....	109
	Príloha A: Zoznam konferenčných príspevkov.....	109
	Príloha B: Publikačná činnosť dizertanta.....	110
	Príloha C: Zoznam citácií.....	111

I. ÚVOD

Supravodivosť je stav, ktorým sa vyznačujú niektoré tuhé látky schopné viesť jednosmerný elektrický prúd bez odporu (bez strát energie) – supravodiče. Supravodivosť sa prejavuje len po ochladení pod určitú teplotu, ktorú nazývame kritická teplota. Tento jav bol prvý krát experimentálne dokázaný v roku 1911 u kovovej ortuti a jeho objaviteľom je Heike Kamerlingh Onnes. V nasledujúcich rokoch bola supravodivosť pozorovaná u viacerých kovov.

V dnešnej dobe sa hlavný dôraz kladie na ekológiu a úsporu energie. Práve supravodiče sú materiálmi, ktorým patrí budúcnosť, čo sa týka úspory energie, pretože sú schopné viesť elektrický prúd bez straty. Možnosti využitia supravodivých materiálov siahajú od silnoprúdových (elektrotechnika) až po slaboprúdové (mikroelektronika) aplikácie. Medzi hlavné silnoprúdové aplikácie patrí supravodivý elektromagnet, prúdové vodiče a zásobníky energie. V oblasti elektrotechniky sa taktiež využívajú supravodivé prenosové káble, transformátory a prúdové limitéry. Nízky povrchový odpor supravodičov v porovnaní s bežnými vodičmi, a s tým súvisiace menšie straty sú výhodou pre ich použitie v pasívnych prvkoch mikrovlnných obvodov, ako sú prenosové linky, filtre, rezonátory a antény. Použitie vysokoteplotných supravodivých materiálov v telekomunikačných družiciach sa ukazuje byť sľubným vďaka menším nárokom na chladenie. Ďalšími vhodnými kandidátmi pre aplikácie v oblasti mikroelektroniky sú SQUIDy, RF kavity, optické senzory a supravodivé detektory. Pre širšie praktické využitie je potrebný ďalší výskum týkajúci sa zlepšenia supravodivých vlastností týchto materiálov a zjednodušenia ich prípravy.

Supravodiče na báze Tl a Tl_2O_2 , ktorým sa venujeme v tejto dizertačnej práci, zaraďujeme do skupiny vysokoteplotných supravodičov. Tieto materiály je možné pripravovať vo forme hrubých a tenkých vrstiev, či objemových vzoriek a vo forme pások. Vďaka relatívne vysokým hodnotám kritických teplôt sú zaujímavým materiálom pre využitie v oblasti kryoelektroniky. Prípravou supravodičov vo forme tenkých, orientovaných, prípadne epitaxných vrstiev sa spravidla zlepšuje väzba medzi supravodivými zrnami, a teda dochádza k podstatnému zvýšeniu kritickej prúdovej hustoty oproti objemovým vzorkám, čo je často dôsledkom eliminácie slaboväzobného správania medzi zrnami. Výskum v oblasti vysokoteplotných supravodičov na báze Tl naďalej pokračuje, hlavne čo sa týka zvyšovania hodnôt kritickej teploty. Vysokoteplotné supravodivé pasívne

mikrovlnné zariadenia na báze YBCO a Tl-2212 tenkých vrstiev sa v súčasnosti intenzívne skúmajú.

V predkladanej práci sme sa venovali príprave tenkých vrstiev vysokoteplotných supravodičov systému Tl(Re)-Ba-Ca-Cu-O, štúdiu ich štruktúrnych a elektrických vlastností s cieľom aplikácie najoptimálnejších podmienok prípravy vrstiev pre realizáciu rôznych typov supravodivých štruktúr vhodných pre aplikáciu v kryoelektronike.

Táto práca je rozdelená na teoretickú a experimentálnu časť. Prvú kapitolu práce tvorí úvod. V teoretickej časti sa zaoberáme základnými poznatkami o supravodivosti, možnými aplikáciami vysokoteplotných supravodičov a ich prípravou vo forme tenkých vrstiev. Tretia kapitola zahŕňa súčasný stav riešenia problematiky, kde sa venujeme supravodičom na báze tália a ich charakterizácii. Ciele tejto práce sú bližšie opísané v kapitole číslo štyri. V piatej kapitole opisujeme prípravu našich vzoriek a techniky ich charakterizácie. Šiesta kapitola sa zaoberá dosiahnutými výsledkami a ich diskusiou. Siedma kapitola je venovaná súhrnu získaných poznatkov a možnostiam ich uplatnenia v ďalšom výskume. V poslednej kapitole uvádzame závery pre prax a ďalší rozvoj vednej disciplíny. Na konci práce sú priložené publikácie autora.

II. TEORETICKÁ ČASŤ

2.1 Supravodivosť

Základnou vlastnosťou supravodivých materiálov je vymiznutie ich elektrického odporu pri ochladení pod kritickú teplotu, teda supravodičom môže tiecť elektrický prúd značnej prúdovej hustoty bez energetických strát. Úplné vymiznutie odporu sa potvrdzuje tým, že elektrický prúd v uzavretom obvode cirkuluje bez podstatných známkov degradácie ľubovoľne dlho, to znamená, že elektrický prúd môže v uzavretej slučke zo supravodivého materiálu prúdiť donekonečna.

V normálnych vodivých materiáloch sa prenos elektrického prúdu realizuje pomocou voľných elektrónov, ktoré sú urýchlené elektrickým poľom a pohybujú sa v mriežke. Pri tomto pohybe sa často zrážajú s atómami a strácajú svoju kinetickú energiu meniacu sa na teplo. Znamená to, že prechod normálnych elektrónov je stratový a zrážky elektrónov s atómami vedú k nahrievaniu vodiča, pričom platí Ohmov zákon ($U = R \times I$), ktorý popisuje úbytok napätia na vodiči ako súčin jeho odporu a elektrického prúdu.

Podstatu supravodivosti objasnili až teoretický fyzici J. Bardeen, L. N. Cooper a J. R. Schrieffer (BCS teória) v roku 1957 [1]. **BCS teória** ako prvá vysvetľuje podstatu supravodivosti. Táto mikroskopická teória vychádza z experimentálneho faktu perfektnej vodivosti a perfektného diamagnetizmu supravodičov. Vysvetľuje stratu odporu vzájomným priťahovaním voľných elektrónov prostredníctvom elektrón-fonónovej väzby a vytváranie tzv. **Cooperových párov** (dvojíc elektrónov). Táto interakcia spôsobuje spárovanie elektrónov s opačnými spinmi, celková energia systému sa znižuje a elektróny prechádzajú z normálneho do supravodivého stavu. Cooperove páry tým, že majú nulový spin, správajú sa ako bozóny, ktoré na rozdiel od nespárených elektrónov môžu všetky obsadzovať ten istý kvantovomechanický stav. Na rozbitie jedného Cooperovho páru je potrebná nenulová energia, preto existuje určitá kritická teplota, pod ktorou kmity mriežky danej látky nie sú schopné rozbiť tieto páry. To spôsobuje, že nedochádza k rozptylu Cooperových párov, tie sa môžu pohybovať a prenášať náboj bez strát energie, čo sa navonok prejavuje nulovým odporom supravodiča. Pri teplotách nad teplotou supravodivého prechodu dochádza k zániku Cooperových párov, a tým zaniká aj supravodivosť. BCS teória predpokladá pre supravodiče kritickú teplotu neprevyšujúcu 30 K (nízokoteplotná supravodivosť).

V roku 1986 bola objavená vysokoteplotná supravodivosť v oxidovej keramike La-Ba-Cu-O [2], čím sa začal obrovský rozmach pri výskume a štúdiu supravodivosti v týchto materiáloch. BCS teória však nevysvetľuje supravodivosť vysokoteplotných materiálov, a doteraz nie je známa iná teória, ktorá by tento jav objasňovala.

Supravodivé materiály rozdeľujeme podľa ich hodnôt kritickej teploty na nízokoteplotné, resp. vysokoteplotné, alebo podľa ich správania sa vo vonkajšom magnetickom poli na supravodiče I. typu a na supravodiče II. typu.

Do supravodivého stavu môže prechádzať tridsať čistých kovov a stovky zliatin.

2.1.1 Charakteristika supravodivých materiálov

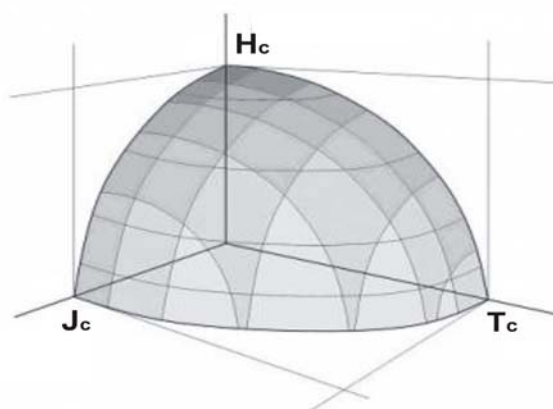
Supravodivosť v materiáloch charakterizujeme nasledovnými parametrami:

1. Kritická teplota T_c – je to teplota, pri ktorej materiál prechádza do supravodivého stavu. Táto teplota je závislá od chemického zloženia a kryštálovej štruktúry supravodivého materiálu. Udáva sa v Kelvinoch.

2. Kritické magnetické pole H_c – je charakterizované ako maximálna veľkosť vonkajšieho alebo vlastného magnetického poľa, ktorá nemôže byť prekročená, aby materiál ne Stratil supravodivé vlastnosti. Jednotkou je A/m.

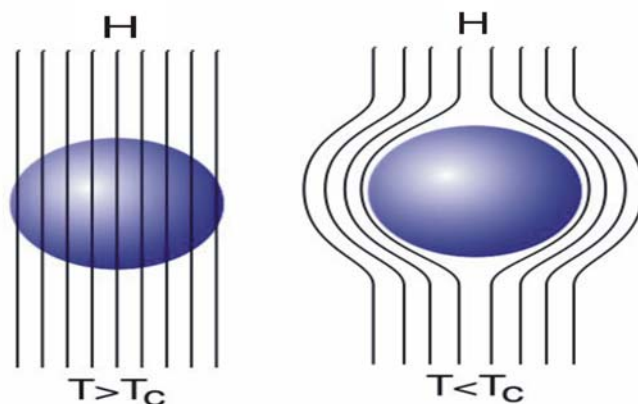
3. Kritická prúdová hustota J_c – je maximálna hustota elektrického prúdu pretekajúca jednotkovým prierezom supravodiča, ktorú ak prekročíme, materiál stráca supravodivé vlastnosti. Podľa Silsbeeho pravidla je ním prúd vytvárajúci na povrchu supravodiča magnetické pole rovné kritickému poľu H_c . Jednotkou prúdovej hustoty je A/m².

Na obr. č. 1 sú znázornené kritické parametre supravodiča (T_c , H_c , J_c), po prekročení minimálne jedného z nich dochádza k strate supravodivých vlastností materiálu.



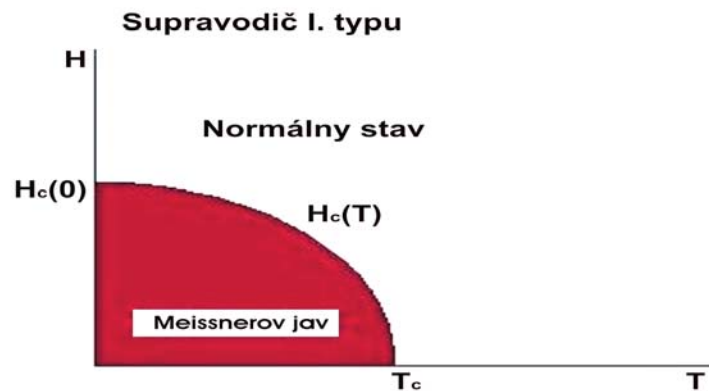
Obr. č. 1: Kritické parametre supravodiča.

Supravodivé materiály sa vyznačujú úplným diamagnetizmom. Hoci sa supravodič považuje za perfektné diamagnetikum, jeho diamagnetizmus nemá atomárny pôvod ako v normálnych diamagnetikách, ale je to dôsledok elektrónových prúdov v supravodiči. Tieto prúdy vyvolajú vo vnútri supravodiča magnetické pole, ktoré vypudzuje vonkajšie magnetické pole zo svojho objemu, ak je jeho hodnota pod kritickou hodnotou magnetického poľa pre daný supravodič. „Vytlačanie“ magnetického poľa zo supravodiča je v skutočnosti kompenzácia magnetického poľa vytvoreného perzistentnými prúdmi v supravodiči. Tento jav prvý krát pozorovali W. Meissner a R. Ochsenfeld v roku 1933 a nazýva sa **Meissnerov jav** (obr. č. 2).



Obr. č. 2: Meissnerov jav v supravodivej guli, pri znížení teploty pod kritickú teplotu dochádza k vytlačaniu vonkajšieho magnetického poľa z objemu supravodivej gule.

Supravodivý materiál umiestnený do magnetického poľa nedovolí tomuto poľu preniknúť do jeho objemu, teda v supravodiči je magnetické pole nulové (Meissnerov jav). Magnetické pole vo vnútri supravodiča je nulové len dotedy, pokiaľ veľkosť vonkajšieho magnetického poľa nedosiahne hodnotu kritického poľa H_c . Ak sa veľkosť vonkajšieho poľa $H_{ext} = H_c$, materiál prechádza do normálneho stavu a supravodivosť zaniká. Tieto supravodivé materiály nazývame **supravodiče I. typu** (obr. č. 3).



Obr. č. 3 : Závislosť normálneho a supravodivého stavu od veličín H_c a T_c pre supravodič I. typu.

Jedno z teoretických vysvetlení Meissnerovho javu vychádza z druhej Londonovej rovnice [3]:

$$\nabla \times \vec{j}_s = -\frac{1}{\mu_0 \lambda^2} \vec{B}, \quad (1)$$

kde \vec{j}_s je prúdová hustota supravodivého prúdu, \vec{B} je magnetická indukcia v objeme supravodiča a λ je Londonovská hĺbka vniku, ktorá je určená vzťahom:

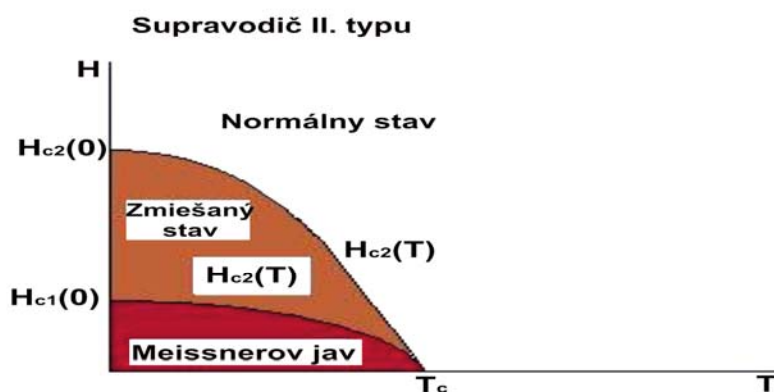
$$\lambda = \sqrt{\frac{m}{\mu_0 n_s e^2}}, \quad (2)$$

kde m je hmotnosť elektrónu, e je jeho náboj a n_s je koncentrácia supravodivých nosičov náboja (Cooperových párov).

Vonkajšie magnetické pole indukuje na povrchu supravodiča supravodivé prúdy, ktoré svojimi účinkami kompenzujú vonkajšie pole a odtienia tak vnútro supravodiča. V dôsledku Meissnerovho javu magnetické pole klesá exponenciálne smerom do vnútra supravodiča do vzdialenosti 20 – 40 nm. Pokles magnetického poľa je popísaný parametrom Londonovská hĺbka vniku.

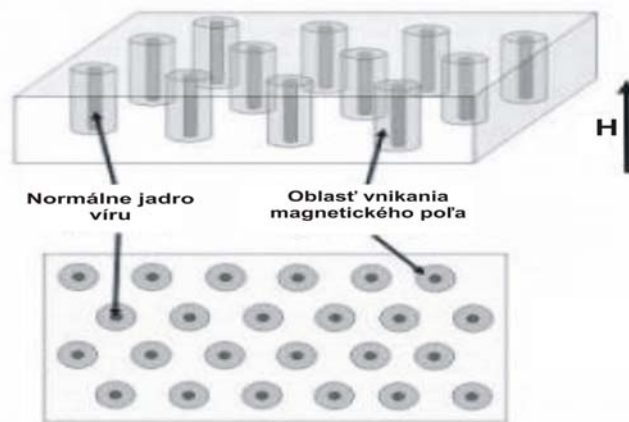
Iným dôsledkom Meissnerovho javu je levitácia – vznášanie sa supravodiča nad magnetom (alebo naopak).

Podstatne ináč ako supravodiče I. typu sa správajú supravodiče II. typu. V ich prípade existuje energeticky výhodné rozhranie medzi normálnym a supravodivým stavom. Túto skutočnosť vysvetľuje teória Ginzburga, Landaua, Abrikosova a Gorkova (GLAG) pomocou charakteristických dĺžok, na ktorých môže dôjsť k zmenám fyzikálnych veličín. Kým zmeny v koncentrácii supravodivých elektrónov môžu prebiehať na vzdialenostiach daných tzv. koherenčnou dĺžkou ξ , pre tienenie magnetického toku je rozhodujúca hĺbka vniku magnetického poľa λ . V supravodiči I. typu je $\xi > \lambda$ a zisk z kondenzácie elektrónov do supravodivého stavu nie je dostatočný na krytie energetickej potreby vytláčať magnetické pole. Toto nastane až v prípade **supravodiča II. typu** (obr. č. 4), keď $\xi < \lambda$. Okrem toho koexistencia normálneho (nesupravodivého) a supravodivého stavu je výhodná len od určitej hodnoty pôsobiaceho magnetického poľa, tzv. dolného kritického poľa H_{c1} . Pod touto hodnotou sa aj supravodič II. typu správa ako supravodič I. typu, tj. magnetické pole je z neho úplne vytlačené.



Obr. č. 4: Závislosť normálneho, zmiešaného a supravodivého stavu od veličín H_c a T_c pre supravodič II. typu.

Pri poliach vyšších ako H_{c1} magnetické pole vniká do supravodiča vo forme tzv. tokotrubíc (Abrikosových vírov) magnetického toku (obr. č. 5). Každá tokotrubica predstavuje magnetický tok o veľkosti jedného elementárneho kvanta Φ_0 ($\Phi_0 = \frac{h}{2e} \approx 2.07 \times 10^{-15} \text{ Wb}$). Okolo tzv. normálneho jadra tokotrubice cirkulujú supravodivé prúdy. Supravodivá fáza v takomto usporiadaní existuje až po dosiahnutie tzv. horného kritického poľa H_{c2} . Nad týmto poľom supravodivosť úplne zaniká.

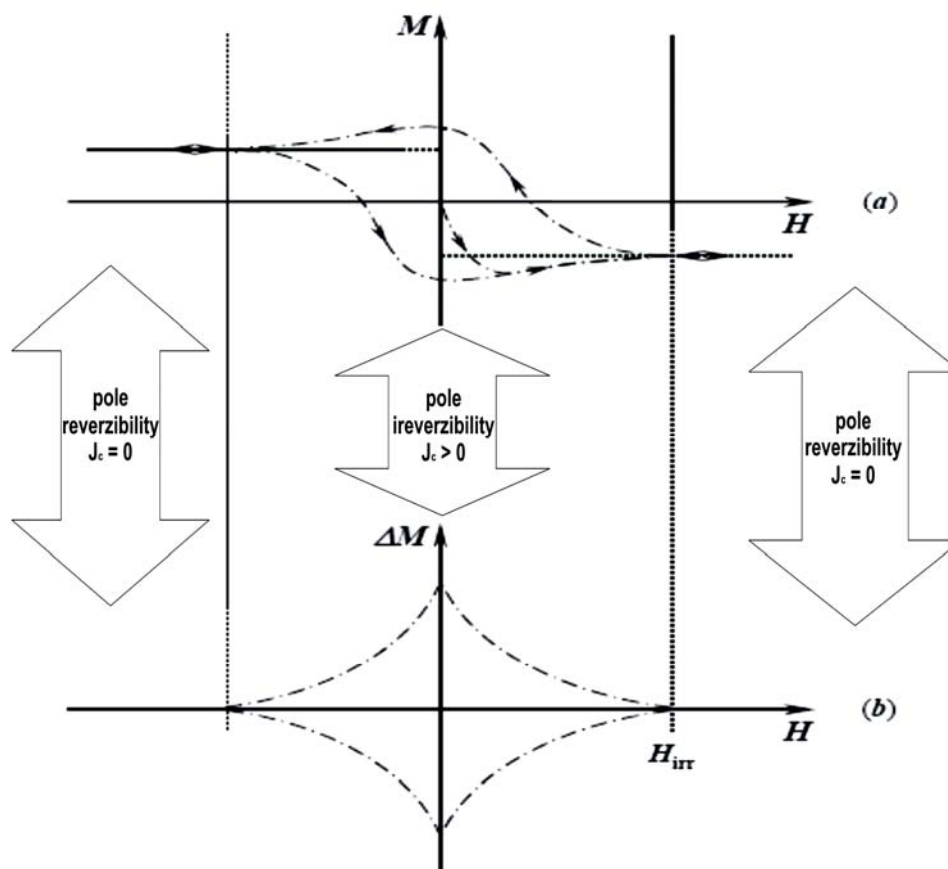


Obr. č. 5: Mriežka Abrikosových vírov v zmiešanom stave.

Kritické polia H_{c2} supravodičov II. typu sú podstatne vyššie ako sú kritické magnetické polia pre supravodiče I. typu. Vďaka tomu je možné supravodiče II. typu využívať v rôznych elektrotechnických aplikáciách. Veľmi dôležitou je v tomto prípade schopnosť tokotrubíc zachytávať sa na nehomogenitách materiálu. Dislokácia, prímesový atóm, hranica zrna a podobne, ktoré spôsobujú lokálnu odchýlku napríklad kritickej teploty alebo strednej voľnej dráhy elektrónov, predstavujú pre tokotrubicu potenciálovú jamu (resp. bariéru), a teda určité záchytné centrum. Keďže tokotrubice vzájomne silne interagujú vytvárajúc tak mriežku vírov, záchytné centrum pôsobí prostredníctvom jednej tokotrubice na celú túto mriežku. Daný jav nazývame pinning alebo aj záchyt magnetického toku a v supravodičoch II. typu umožňuje viesť vysoké prúdové hustoty bez potreby udržiavať priložené nenulové elektrické pole. Je to vďaka tomu, že v rozložení zachytených tokotrubíc je vždy určitý priestorový gradient magnetického poľa, ktorý podľa 1. Maxwellovej rovnice je ekvivalentný prúdovej hustote. Tento stacionárny elektrický prúd zostáva nezmenený, pokiaľ sa nezmenia vonkajšie podmienky. Takto daný

metastabilný stav ovplyvňujú nielen vonkajšie podmienky, ale aj história. To vedie napríklad k hysterézii magnetického momentu v závislosti od pôsobiaceho magnetického poľa. Z tohto dôvodu na popis supravodičov II. typu nie sú vhodné rovnice bratov Londonovcov.

Ďalším dôležitým parametrom supravodiča je **pole ireverzibility** H_{irr} , ktoré môžeme pozorovať v intervale $H_{c1}-H_{c2}$. Pojem ireverzibilita súvisí s hysteréznym správaním sa magnetizácie M v aplikovanom magnetickom poli. Typická $M(H)$ závislosť supravodiča je znázornená na obr. č. 6a.



Obr. č. 6: $M(H)$ (a) a $\Delta M(H)$ (b) závislosti. Schematické rozdelenie magnetického poľa na reverzibilnú ($\Delta M = 0, J_c = 0$) a ireverzibilnú ($\Delta M > 0, J_c > 0$) časť.

Bolo stanovené, že šírka hysteréznej krivky ΔM je úmerná kritickej prúdovej hustote J_c , pričom platí Beanov model:

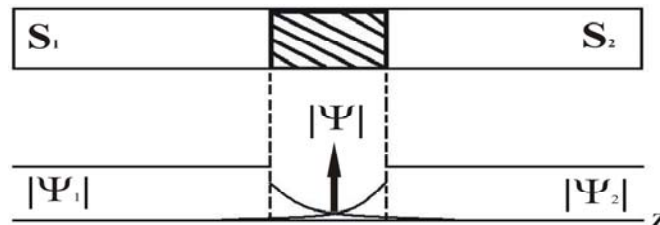
$$J_c = k \times \frac{\Delta M}{d}, \quad (3)$$

kde d je priemerná hrúbka vzorky v smere kolmom na smer aplikovaného magnetického poľa a k je konštanta súvisiaca s tvarom vzorky.

Zväčšujúce sa magnetické pole vedie k poklesu ΔM (obr. č. 6b), a nakoniec pri $H = H_{irr}$ je $\Delta M \rightarrow 0$, a teda $J_c \rightarrow 0$. Je zrejmé, že hodnota H_{irr} je jedným z kľúčových parametrov supravodiča a je dôležitá pre rôzne potenciálne aplikácie. Pole ireverzibility sa často používa na charakterizáciu a porovnanie rozličných vysokoteplotných supravodičov.

Teplotná závislosť poľa ireverzibility $H_{irr}(T)$ sa nazýva **krivka ireverzibility** (irreversibility line). Táto krivka v podstate rozdeľuje zmiešaný stav na ireverzibilnú ($\Delta M > 0$, $J_c > 0$) a reverzibilnú ($\Delta M = 0$, $J_c = 0$) časť. Krivka ireverzibility patrí k hlavným obmedzeniam kritického prúdu supravodiča. Je to vlastne veľmi rýchly tepelne aktivovaný pohyb prúdov, ktorý nastáva pri určitej kombinácii magnetického poľa a teploty. Táto krivka je značne závislá od základných vlastností supravodiča a pomerne ľahko sa dá zlepšiť (napr. zvýšením počtu supravodivých rovín).

Slabá supravodivosť existuje vtedy, ak supravodivý prúd Cooperových párov tuneluje cez dielektrickú bariéru (SIS), alebo prechádza miestom s potlačeným parametrom usporiadania (potlačenou koncentráciou Cooperových párov), spájajúcich dve makroskopicky supravodivé (S) oblasti, teda **josephsonovským** (slabým) **spojom** (obr. č. 7). Kritická prúdová hustota slaboviazaných supravodivých spojov (SVSS) je pri nízkej teplote ($T \sim 0.5T_{c(0)}$) o niekoľko rádov nižšia ($\sim 10^2 - 10^5 \text{ A/cm}^2$) ako v supravodivých elektródach.



Obr. č. 7: Josephsonovský spoj.

Ak je izolačná bariéra dostatočne tenká a predpokladáme, že obe supravodivé elektródy S_1 a S_2 sú z rovnakého supravodiča, potom ich parametre usporiadania Ψ_1 a Ψ_2 sa líšia pri nenulovom tunelovom prúde len fázou. Pre vzájomný fázový rozdiel $\varphi = \Theta_1 - \Theta_2$ platia Josephsonové rovnice [4]:

$$J_J = J_c \sin \varphi \quad (\text{Jednosmerný Josephsonov jav}) \quad (4)$$

a

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \frac{2\pi}{\Phi_0} V \quad (\text{Striedavý Josephsonov jav}). \quad (5)$$

Prvá z Josephsonových rovníc (4) vyjadruje tzv. jednosmerný (stacionárny) Josephsonov jav – sinusoidálnu závislosť tunelovej prúdovej hustoty Cooperových párov na fázovom rozdiely φ , pričom kritická prúdová hustota J_c je daná hrúbkou a elektrickými parametrami bariéry.

Druhá z rovníc (5) dáva do súvisu časovú zmenu fázového rozdielu s elektrickým napätím V na spoji, kde $\Phi_0 = \frac{h}{2e} \approx 2.07 \times 10^{-15} \text{ Wb}$ je kvantum magnetického toku. Integráciou rovnice (5) a následným dosadením do (4) v najjednoduchšom prípade $V(t) = V_0$ dostávame:

$$J_J = J_c \sin(\varphi_0 + \omega_0 t). \quad (6)$$

Josephsonovský prúd teda obsahuje v čase sa meniacu striedavú zložku. Josephsonovský spoj je v tomto prípade generátorom harmonického prúdu s frekvenciou:

$$\omega_0 = \frac{2\pi}{\Phi_0} V_0, \quad (7)$$

($\omega_0/2\pi = 483.59 \text{ Mhz}/1\mu\text{V}$). Ide o striedavý (nestacionárny) Josephsonov jav.

Stacionárny Josephsonov jav sa využíva najmä v supravodivých kvantových interferometroch (SQUID) ako extrémne citlivý detektor magnetického poľa, resp. fyzikálnych

veličín transformovateľných na magnetické pole (napr. biomagnetizmus). Bistabilný charakter javu bude možné využívať aj v extrémne rýchlych kvantových počítačoch (qubit).

2.2 Aplikácie vysokoteplotných supravodičov

Aplikácia nízkoteplotných supravodičov je zameraná hlavne na prenos veľkých prúdov a vytváranie silných magnetických polí, avšak vďaka slabej supravodivosti je možné aplikovať supravodivé materiály v oblastiach slabých magnetických polí a malých prúdov. Oblasť využitia supravodičov sa rozšírila objavom vysokoteplotnej supravodivosti v roku 1986 na silnoprúdové (elektrotechnika) a slaboprúdové (kryoelektronika) aplikácie. Podarilo sa nájsť materiály s kritickou teplotou vyššou, ako je teplota varu kvapalného dusíka (77 K), čo umožnilo nahradiť chladenie kvapalných hélia lacnejším a dostupnejším kvapalným dusíkom.

Možnosti využitia vysokoteplotných supravodičov (VTS) závisia od ich vlastností, ktoré sú ovplyvňované hlavne technikou prípravy a výberom vhodnej podložky. Vysokoteplotné supravodiče sa pripravujú najčastejšie vo forme káblov, objemových materiálov, hrubých a tenkých vrstiev.

Supravodivé káble sú perspektívne materiály na prenos vysokých prúdov na krátke vzdialenosti. Ich nedostatkom je však výrazný pokles prúdovej hustoty pri pôsobení vonkajšieho magnetického poľa, teda nemožno ich používať ako magnety pre silné polia. Príprava VTS káblov je technologicky náročná pre ich keramický charakter.

Tenké vrstvy supravodičov je možné aplikovať vo viacerých oblastiach mikroelektroniky, ako napr. SQUIDy, mikrovlnné antény a rezonátory, supravodivé detektory žiarenia, supravodivé logické obvody a podobne.

Tieto materiály sú vhodné aj ako tieniace elementy (Meissnerov jav) pre odtienenie pracovného priestoru od vonkajších magnetických polí, čo je možné využiť pri zdokonaľovaní elektrónových mikroskopov.

Ďalej sa budeme venovať charakterizácii niektorých druhov supravodivých zariadení:

Prúdový limitér (fault-current limiter) – poruchové prúdy (fault current) sú vlastne prechodové prúdy, ktoré tečú cez elektrické zariadenie, keď v ňom nastane skrat. Väčšina trvalých porúch (fault) sa uskutočňuje na trojfázových vysieláčoch s jednou uzemnenou fázou.

Elektrické siete sú najčastejšie napájané relatívne konštantným zdrojom napätia cez indukčné obvody s malou impedanciou. Poruchový prúd prekročí normálny prúd o viac ako jeden rád najmä u vysokonapäťového vedenia. Na spracovanie poruchového prúdu sa najčastejšie používajú reaktory bez jadra (air core reactors), poistky (fuses) a ističe (circuit breakers), a takisto prúdové limitéry. Tieto zariadenia musia byť navrhované tak, aby zabránili, resp. minimalizovali poškodenie zariadení, a takisto aby boli spoľahlivé a mali dlhú životnosť.

Základnou charakteristikou prúdového limitéra (PR) je impedancia, ktorá tvorí neviditeľnú súčasť elektrického systému. Inštaluje sa hlavne v obvodoch s častými skratmi. V prípade poruchy zvýši prúdový limitér svoju impedanciu na hodnotu, ktorá je potrebná pre obmedzenie poruchového prúdu. Ideálnou vlastnosťou PR by bolo, keby mal nulovú impedanciu a zanedbateľné straty pri normálnej prevádzke. Taktiež je potrebné, aby PR ihneď zistil chybu a vložil do obvodu svoju impedanciu v priebehu niekoľkých milisekúnd a musí byť schopný udržiavať tento stav, pokiaľ je istič v prevádzke.

Prúdové limitéry na báze vysokoteplotných supravodičov boli objavené už koncom osemdesiatych rokov [5, 6]. Hlavnou úlohou supravodivého prúdového limitéra je jeho schopnosť vo veľmi krátkom čase (niekoľko ms) prepnúť zo supravodivého stavu (stav s nízkou impedanciou) do normálneho stavu (stav s vysokou impedanciou). Tento veľmi rýchly čas je dostatočný na to, aby sa zabránilo veľkým poruchám v obvode, teda veľkým výkyvom napätia, ktoré sú spôsobené rozptýlenou induktanciou. Aplikácia supravodivého prúdového limitéra je tiež možná v oblasti energetiky, kde sa využíva ako ochrana obvodov generátorov a transformátorov, pretože často v týchto obvodoch dochádza k poruchovým prúdom. Nemecká firma Siemens vyvíja a testuje odporové prúdové limitéry použitím hrubých vrstiev systému YBCO [7]. Hlavnou požiadavkou pre odporový supravodivý prúdový limitér je jeho schopnosť úplne obnoviť supravodivý stav v čase, keď je istič mimo prevádzky v dôsledku poruchy.

Súčiastky (obvody) s josephsonovými spojmi (Josephson junction devices) patria do skupiny aktívnych supravodivých súčiastok, ktorým základom je slabý josephsonovský spoj (SJS). SJS predstavuje jeden z najzaujímavejších makroskopických kvantových javov supravodivosti, ktorý umožňuje širšie možnosti aplikácie v supravodivej elektronike. Niektoré súčiastky (obvody) využívajú josephsonovské spoje v kombinácii s kvantovaním magnetického toku, čo vedie k možnostiam aplikácie, ako napríklad supravodivé logické hradlá, ktoré sa pripravujú v rôznych formách, napr. RSFQ alebo kvantové magnetometre (SQUID).

Rýchle kvantovače toku – RSFQ (rapid single flux quantum logic) – ich základnou vlastnosťou je, že energia potrebná pri ukladaní, resp. zapisovaní informácie do pamäte je rádovo menšia ako v prípade použitia polovodičovej súčiastky, navyše rýchlosť prepínania je veľmi vysoká (niekoľko pikosekúnd). Ďalšou elektronickou aplikáciou slabých supravodivých spojov je prechod z analógového na digitálny signál a naopak.

Supravodivý kvantový magnetometer – SQUID (superconducting quantum interference devices) – je to zariadenie na meranie magnetického poľa založené na jave kvantovej interferencie v supravodivom prstenci s jedným alebo viacerými josephsonovskými spojmi. Kvantové magnetometre sa rozdeľujú do dvoch skupín na DC SQUID (jednosmerný supravodivý kvantový interferometer) a AC (RF) SQUID (striedavý supravodivý kvantový interferometer). Pri praktických aplikáciách SQUIDov sa využíva nízkofrekvenčná modulácia, fázovo-citlivá detekcia a spätná väzba. Citlivosť AC SQUIDov lineárne rastie so zvyšovaním pracovnej frekvencie a môže sa tak priblížiť citlivosti DC SQUIDov, ktorých technické prevedenie je jednoduchšie. Použitie AC SQUIDov je však výhodnejšie pri snímaní rýchlych procesov.

Optické senzory – veľmi rýchle javy v optoelektronike a supravodivosti sú zaujímavou oblasťou technologického významu a v posledných rokoch sa im venuje značná pozornosť [8]. Spracovanie veľmi rýchleho signálu sa deje v SFQ (single-flux-quantum) logických obvodoch založených na odporom premostených josephsonových tunelových spojoch. Vývoj v tomto odvetví digitálnej elektroniky požaduje veľmi rýchle a veľmi citlivé detektory pre spojenia pomocou optických vlákien medzi vonkajším svetom a SFQ procesorom, ktoré musia byť pri nízkych teplotách kompatibilné s SFQ integrovaným obvodom. Supravodivý opticko-elektrický menič môže transformovať vstupnú informáciu kódovanú vo forme sledu veľmi rýchlych optických pulzov do elektrickej oblasti, a následne ich presúvať do veľmi rýchleho supravodivého procesora. Supravodivé optické senzory môžu byť použité aj v tradičnej optoelektronike a v infračervenom (IČ) zobrazovaní. Stredná oblasť IČ optického radiačného spektra je zvlášť významná, pretože 3 – 5 μm a 10 – 13 μm pásma zodpovedajú tzv. priepustným oknám (transmittance windows) v zemskej atmosfére, a sú teda kľúčové napr. pre účinnú satelitnú telekomunikáciu a detekciu. Oproti bežným polovodičovým optoelektronickým materiálom, ktoré nemajú adekvátne nízke hodnoty frekvenčného pásma, supravodivé detektory nemajú žiadne limitácie hodnôt frekvenčného pásma a sú známe ako veľmi účinné zmiešavače v THz oblasti, ako aj citlivé detektory RTG žiarenia [8].

Supravodivé detektory sú zvyčajne nanoštruktúrne tenké vrstvy včlenené do externej antény na účinnú väzbu detekovaného žiarenia. Funkcia tzv. hot-electron bolometrov a fotodetektorov (HEB a HEP) je založená na nerovnomernom zahrievaní elektrónového subsystemu absorbovaním žiarenia a výsledkom je rezistencia vrstvy a zodpovedajúce ľahko merateľné napätie. Relatívne jednoduchá výrobná technológia robí tieto zariadenia veľmi populárnymi pre rádioastronómiu a diaľkové snímanie.

Hodnota energetickej medzery v supravodiči je o dva až tri rády nižšia ako v polovodičoch, preto absorpcia fotónov v supravodiči vytvára značné množstvo excitovaných elektrónov, na základe čoho majú supravodivé detektory vysokú citlivosť v oblasti spektra od IČ do ultrafialovej oblasti. Tieto detektory sú nízkošumové zariadenia vďaka ich pracovnej teplote v oblasti teploty varu kvapalného dusíka.

2.3 Príprava tenkých vrstiev vysokoteplotných supravodičov

Metódy prípravy tenkých vrstiev vysokoteplotných supravodičov rozdeľujeme podľa spôsobu, akým prebieha depozícia prekursorov na povrch podložky na chemické a fyzikálne depozičné metódy.

Chemické depozičné metódy sú jednoduché metódy pre prípravu tenkých vrstiev vysokoteplotných supravodičov. Tieto metódy sú založené na rozklade, resp. chemickej reakcii medzi anorganickými alebo organickými kovmi obsahujúcimi prvky, ktoré sú potrebné pre formovanie tenkej vrstvy na danej podložke. Využívajú sa buď jednokrokové alebo dvojkrokové postupy. K jednokrokovým postupom patrí chemické nanášanie z pár (CVD) a chemické nanášanie z pár organokovových zlúčenín (MOCVD). Sprayová pyrolýza, sól-gélová a spin coating metóda patria k dvojkrokovým postupom, tieto metódy sú však pre prípravu tenkých vrstiev nevýhodné, pretože sa nedá presne kontrolovať hrúbka a homogenita pripravených vzoriek.

Fyzikálne depozičné metódy sú oproti chemickým metódam výhodnejšie, pretože umožňujú pripravovať vrstvy veľmi dobrej čistoty a ľahko kontrolovať hrúbku vrstvy. Hlavnou výhodou tejto metódy je možnosť transportovať len zložky látky (vo forme atómov, molekúl a iónov), ktoré vytvárajú tenkú vrstvu rovnakého stechiometrického zloženia ako má zdrojový

materiál (terč). Všetky tieto depozičné techniky sa uskutočňujú vo vákuu, pričom jeho stupeň sa líši v závislosti od použitej metódy. Znížený tlak uľahčuje transport častíc nanášanej látky na podložku, tým sa znižuje pravdepodobnosť ich kolízie s molekulami atmosféry. K najznámejším metódam patrí naparovanie, epitaxia molekulovým zväzkom (MBE), magnetrónové naprašovanie a pulzná laserová depozícia (PLD).

2.3.1 Magnetrónové naprašovanie

Magnetronové naprašovanie patrí do skupiny fyzikálnych metód prípravy tenkých vrstiev. Túto metódu je možné použiť pre všetky druhy látok (vodivé látky alebo izolanty) a vrstvy sa dajú pripravovať v širokom intervale hrúbok. Rozprašovať možno látky s vysokým bodom topenia, ako aj viackomponentné systémy bez narušenia stochiometrického pomeru jednotlivých látok, na základe čoho patrí táto technika k najpoužívanejším metódam prípravy vysokoteplotných supravodivých vrstiev. Magnetronové naprašovanie rozdeľujeme podľa druhu použitého napätia na jednosmerné (dc), striedavé (ac) a vysokofrekvenčné (vf). Na prípravu vrstiev z elektrických vodičov sa používa dc naprašovanie, pričom terčom je katóda. Pre naprašovanie izolantov využívame ac, resp. vf naprašovanie, pri ktorom rýchlosť rastu vrstiev je pomalšia ako pri vodičoch. Naprašovanie sa ďalej delí podľa usporiadania zdrojového materiálu (terča) a vzorky na off-axis (vzorka je umiestnená v blízkosti naprašovacieho terča tak, aby bol chránený pred priamym dopadom záporných iónov) a on-axis (vzorka je umiestnená nad terčom) naprašovanie.

Princíp magnetronového naprašovania je založený na tom, že nanášaný zdrojový materiál tvorí katódu v systéme s tlecím výbojom v pracovnej atmosfére. Vplyvom dopadajúcich iónov pracovného plynu vznikajúcich vo výboji sa z katódy uvoľňujú čiastočky, ktoré sa usadzujú na podložke umiestnenej v priestore plazmy. Na zvýšenie ionizácie sa využíva magnetické pole, v ktorom sa zakrivuje dráha ionizujúcich častíc (elektrónov), ktoré tak zotrávajú dlhšie v priestore výboja, čím sa zvyšuje ich ionizačný účinok. Pri vyššej ionizácii sa zlepšuje homogenita vrstiev a urýchľuje sa depozícia (v porovnaní s klasickým diódovým naprašovaním). Rýchlosť odprašovania z terča je možné regulovať prúdom výboja, ktorý narastá so zvyšovaním tlaku pracovnej atmosféry. Avšak, zvýšenie tlaku v systéme spôsobuje skrátenie strednej voľnej

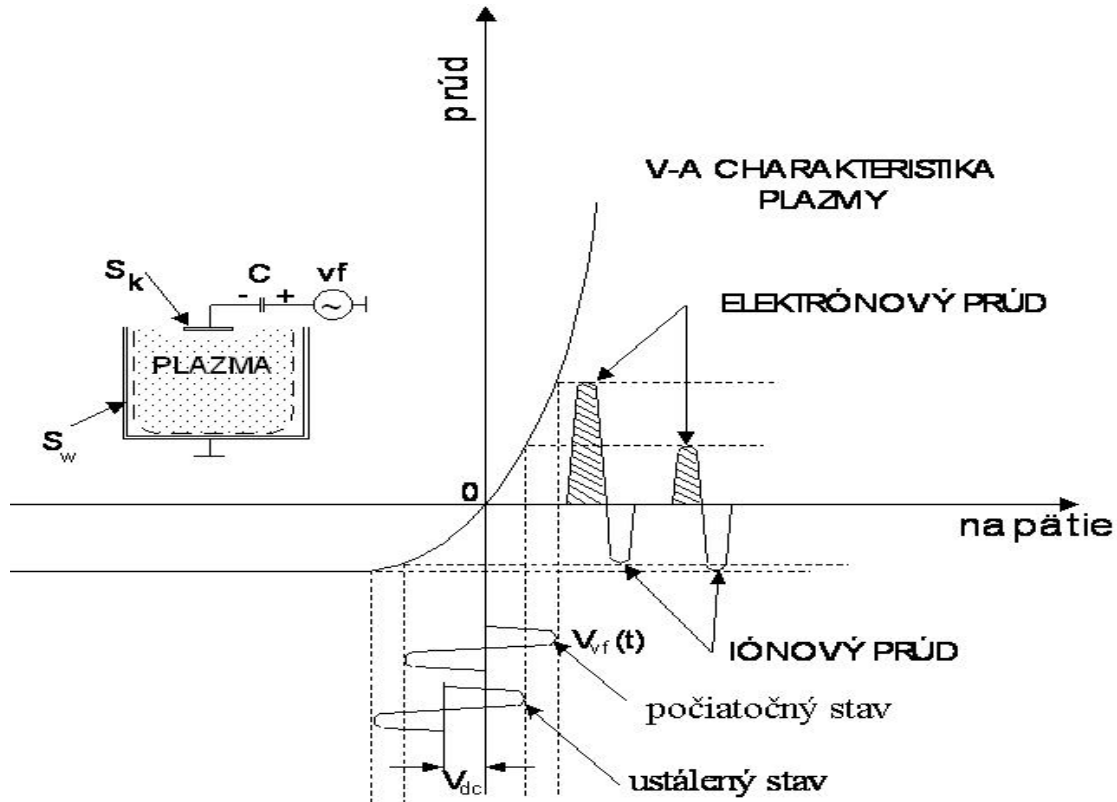
dráhy odprašovaných častíc z terča, a následné zníženie počtu častíc dopadajúcich na podložku. V závislosti od tlaku sa mení aj energetické rozdelenie častíc, ktoré u naprašovacích techník je niekoľko eV až desiatok eV (v prípade vákuového naparovania sú to len desatiny eV). Vysokoenergetické častice (napr. kyslíkové ióny) môžu pri dopade na podložku spôsobovať spätné odprašovanie deponovaného materiálu, a tým vznik lokálnych nehomogenít na vznikajúcej vrstve, čo znižuje jej kvalitu. Tento nežiadúci efekt možno odstrániť používaním pracovnej atmosféry s čo najvyšším tlakom (60 – 80 Pa), čím sa znižuje stredná voľná dráha a energia častíc, konštruovaním magnetrónového naprašovacieho systému na čo najnižšie prevádzkové napätie (≈ 100 V), resp. umiestnením podložky do vhodnej pozície (v osi alebo mimo os magnetrónu).

Proces naprašovania vysokoteplotných supravodivých materiálov môže byť rozdelený do niekoľkých krokov. Prvý krok sa nazýva predprašovanie. Počas tohto procesu sa vytvorí na povrchu terča vrstva so skreslenou stechiometriou, ktorá však zabezpečí stechiometrické naprašovanie viackomponentovej vrstvy. Pri predprašovaní sa držiak s podložkou nachádza mimo terča. V momente, keď sa dosiahnu požadované depozičné parametre, je možné prejsť na druhú časť, teda aktívne naprašovanie, kedy je držiak obsahujúci podložku umiestnený nad terčom, resp. v blízkosti naprašovacieho terča.

Vysokofrekvenčné naprašovanie (vf) sa využíva hlavne pri príprave tenkých izolačných vrstiev. Naprašovanie vrstiev je založené na rozprašovaní materiálu zo stechiometrického terča pomocou energetických iónov a následnej kondenzácii častíc odprašeného materiálu na podložke. Rozprašovanie prebieha buď v inertnom plyne (depozícia vrstiev rovnakého zloženia, ako má naprašovací terč), alebo v zmesi inertného a reaktívneho plynu (reaktívna depozičia vrstiev rôznych chemických zlúčenín reaktívneho plynu a materiálu terča) pri tlakoch od 10^{-2} do niekoľko stoviek Pa.

Pri jednosmernom výboji sa na dielektrikom pokrytej elektróde nahromadí náboj, ktorého pole brzdí dopad ďalších iónov rovnakej polarita. Pri striedavom generovaní sa obráti polarita poľa počas periódy a nahromadený náboj sa kompenzuje. Typický vf naprašovací systém je na obr. č. 8, kde jedna elektróda je uzemnená a tvorí nosič podložiek. Druhá elektróda je spojená so živým pólom vf zdroja cez kapacitný člen. Potenciál elektródy oproti plazme výboja v blízkosti elektródy narastá vo vrstve, v ktorej prebiehajú ionizačné procesy. Plazma je z tohto hľadiska neúčinná a predstavuje dobre vodivú časť výbojového priestoru pre obe polarita prúdu.

V dôsledku vyššej pohyblivosti elektrónov vzhľadom k iónom sa povrchy predmetov v plazme nabíjajú vždy záporne oproti plazme. Povrchový potenciál elektródy ponorenej do plazmy bez pripojenia na vonkajší potenciál sa označuje ako plávajúci a je k potenciálu plazmy vždy záporný. Toto platí všeobecne, teda aj pre uzemnené povrchy. Okolo elektródy v plazme sa vytvorí potenciálová bariéra oddeľujúca povrch elektródy od plazmy. V dôsledku usmerňujúceho efektu v oblasti potenciálovej bariéry má jednosmerná voltampérová charakteristika obvodu s elektródou ponorenou do plazmy tvar podobný charakteristike diódy (obr. č. 8). V počiatočnom stave striedavé napätie pripojené cez kapacitu C zapríčiňuje rozdiel elektrónového a iónového prúdu, v ustálenom stave vznikne záporný jednosmerný potenciál V_{dc} . Tento potenciál kompenzuje prúd elektrónov a iónov tak, aby celkový prenesený náboj počas periódy bol nulový [9].



Obr. č. 8: v_f naprašovací systém a idealizovaná V - A charakteristika obvodu elektródy ponorenej do plazmy. Princíp vytvorenia automatického predpätia V_{dc} na v_f elektróde, S_k je plocha v_f elektródy a S_w je plocha steny výbojovej komory.

Keďže iónový prúd v ustálenom stave počas vf periódy sa rovná elektrónovému prúdu a hmotnosť iónov je 10^4 krát väčšia ako hmotnosť elektrónov, odprašovanie materiálu katódy vzniká hlavne počas dopadu kladných iónov. Na opačnej elektróde je vzhľadom na oveľa menšie napätie odprašovanie slabšie, najmä keď napätie nedosahuje prahovú hodnotu pre odprašovanie príslušného materiálu. Výhodou vf naprašovania (spravidla na frekvencii 13.56 MHz) oproti jednosmernému je možnosť generovania plazmy a odprašovanie z elektricky nevodivých terčov.

Všetky naprašovacie techniky sa vyznačujú vysokou reprodukovateľnosťou. Hlavnou výhodou týchto techník je ich schopnosť pracovať pri vysokých tlakoch s využitím reaktívnych plynov, ktorých kalibrácia, ako aj kontrola rýchlosti naprašovania sú ľahko dosiahnuteľné. Prítomnosť plazmy zohráva dôležitú úlohu pri tomto procese, napr. naprašovanie v prítomnosti kyslíka vedie k veľmi jednoduchému okysličeniu tenkých VTS vrstiev.

2.3.2 Podložka

Výber vhodnej podložky hrá kľúčovú úlohu pri mikroštruktúrnom raste tenkej supravodivej vrstvy a ovplyvňuje jej vlastnosti. Vysokoteplotné supravodivé vrstvy sú keramické materiály, ktoré sa pripravujú buď depozíciou, alebo ex-situ žíhaním pri vysokých parciálnych tlakoch kyslíka. Kvôli anizotropii väčšiny perovskitovských štruktúr je potrebné pripraviť orientované, dokonca epitaxné vrstvy.

Epitaxia je orientovaný rast materiálu na kryštalickom povrchu iného materiálu. Sú známe dva druhy epitaxie, homoepitaxia a heteroepitaxia. Ak je narastená vrstva a podložka z rovnakého materiálu, vtedy hovoríme o homoepitaxii. V prípade, ak je vrstva a podložka z odlišného materiálu, ide o heteroepitaxiu. Epitaxia môže nastať aj medzi materiálmi s úplne rozdielnou kryštalografickou štruktúrou (vrstva CeO_2 na povrchu R-zafíru), resp. rozdielnym typom chemickej väzby. Výsledná orientácia vrstvy však závisí od orientácie a od kryštalickej štruktúry podložky. Epitaxia vzniká iba pri určitej vhodnej teplote, pretože atómy vrstvy sa musia vyznačovať vhodnou pohyblivosťou, aby sa mohli prispôbiť štruktúre podložky, avšak je ťažké definovať presnú hodnotu, nakoľko tento rast závisí od jednotlivých depozičných podmienok.

Dôležitými parametrami pri výbere podložky je chemická kompatibilita, tepelná rozťažnosť, mriežkové neprispôsobenie, a tiež aj vhodné depozičné podmienky.

Pri výbere vhodnej podložky je dôležité, aby nedochádzalo k chemickej interakcii medzi podložkou a pripravovanou supravodivou vrstvou. Podložka musí byť nereaktívna, hlavne pri podmienkach depozície, teda v atmosfére kyslíka pri teplotách v rozmedzí od 650 – 850 °C v závislosti od použitej metódy prípravy. Pre prípravu VTS vrstiev sú najvhodnejšie monokryštalické podložky (LaAlO₃, MgO a pod.). Avšak, v určitých prípadoch, napr. použitím R-zafíru (Al₂O₃) alebo kremíka (Si), môže dochádzať k difúzii hliníka, resp. kremíka do štruktúry supravodiča. Takejto difúzii je možné zabrániť, ak pred nanosením supravodivej vrstvy deponujeme na povrch podložky tenkú nereaktívnu oddeľovaciu vrstvu (bufferovú vrstvu), napr. CeO₂, MgO a pod., s hrúbkou niekoľko nm. Na základe toho sa dajú pripravovať vysokoteplotné supravodivé vrstvy s J_c nad 1 MA/cm² na rôzne typy podložiek ako R-zafír, kremík, resp. na kovové podložky.

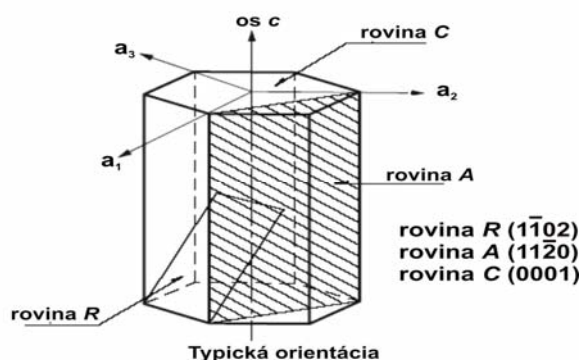
Kvôli vysokej depozičnej teplote a nízkej teplote potrebnej pre supravodivý prechod pripravovanej supravodivej vrstvy je dôležité, aby podložka a daný supravodič mali podobnú tepelnú rozťažnosť pre zamedzenie vzniku trhlin na kontaktnej ploche vznikajúcej vrstvy a podložky.

Mriežkový parameter podložky v rovine povrchu, na ktorom prebieha rast, musí byť blízky mriežkovému parametru supravodivej vrstvy, pretože podložka má orientujúci vplyv na vrstvu pri jej raste. Mriežkové neprispôsobenie (ϵ) sa vyjadruje v tvare $\frac{a_v - a_s}{a_s}$, kde a_v je mriežkový parameter vrstvy a a_s je mriežkový parameter podložky. Toto neprispôsobenie by malo byť malé, aby mohlo dôjsť k epitaxnému rastu. Pre vhodné supravodivé vlastnosti VTS vrstiev je potrebný ich *c*-orientovaný rast, to znamená, že povrch podložky musí byť orientovaný paralelne voči *a-b* rovine ortorombickej štruktúry VTS vrstvy.

Pri príprave vysokoteplotných supravodivých vrstiev na báze Tl používame tieto monokryštalické podložky: hlinitan lantanitý (LaAlO₃) a R-zafír s oddeľovacou vrstvou oxidu ceričitého (CeO₂).

Hlinitan lantanitý (LaAlO₃) je veľmi často používanou podložkou, ktorá sa využíva pri príprave tenkých vysokoteplotných supravodivých vrstiev na báze Tl. Má štruktúru romboedrického perovskitu a jeho orientácia je (110). Výborná mriežková zhoda s *a-b* rovinou vrstvy systému Tl-Ba-Ca-Cu-O ($\epsilon = 1.5\%$) podporuje epitaxný rast tenkej vrstvy.

Zafír (Al_2O_3) je veľmi dôležitou podložkou vďaka jeho výborným optickým, dielektrickým a mechanickým vlastnostiam. Má hexagonálnu štruktúru. R-zafír (obr. č. 9) znamená, že podložka je zrezaná podľa roviny $(1\bar{1}02)$, aby sa vytvorila štvorcová sieť atómov na povrchu podložky umožňujúca rast epitaxnej vrstvy. R-zafír je chemicky reaktívny so supravodičom Tl-Ba-Ca-Cu-O, reaguje s Ba za vzniku BaAl_2O_4 , ktorý zhoršuje supravodivé vlastnosti. Najviac sa líši mriežkovým parametrom a koeficientom tepelnej rozťažnosti, čo môže viesť k poškodeniu supravodivého filmu. Jeho mriežkové neprispôsobenie je $\varepsilon = 17\%$, preto sa na povrch R-zafíru spravidla nanáša oddeľovacia vrstva.



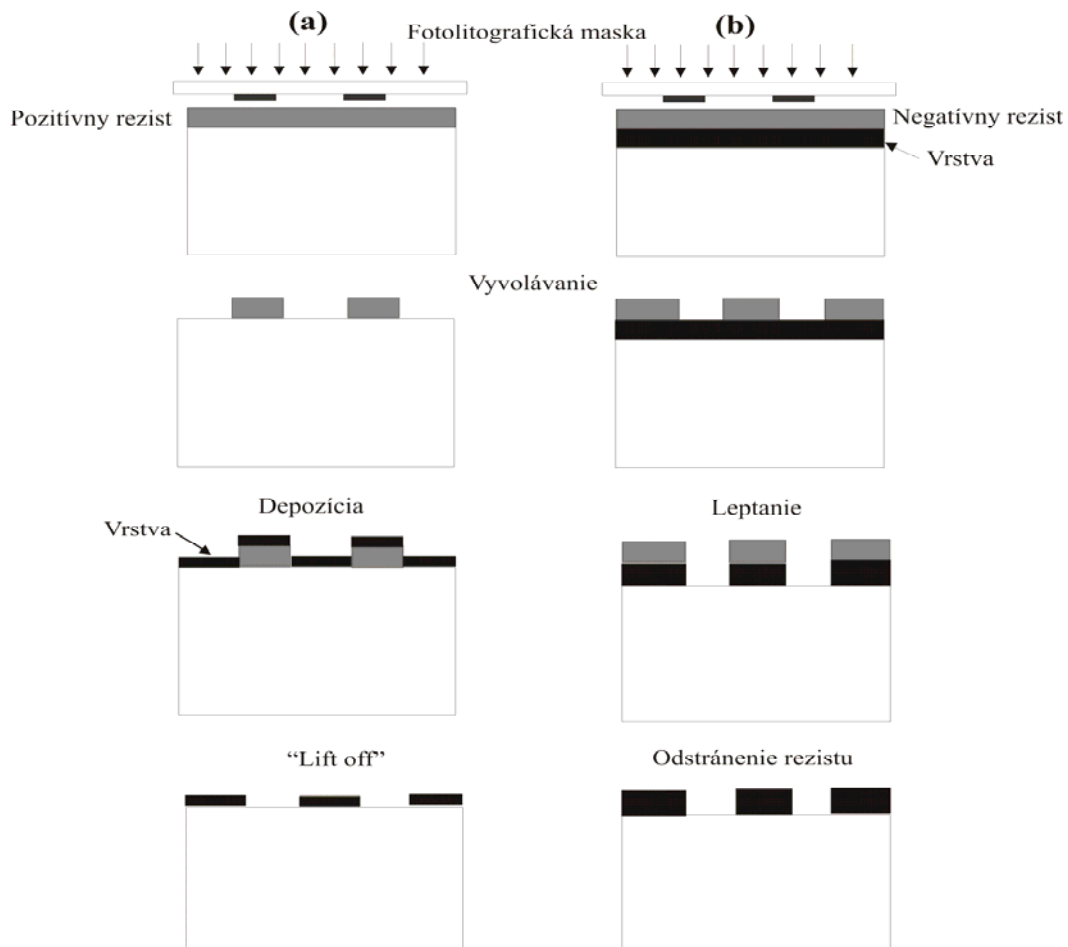
Obr. č. 9: Základná bunka zafíru.

Oxid ceričitý (CeO_2) sa používa pri príprave vysokoteplotných supravodivých vrstiev ako oddeľovacia vrstva. Má kubickú štruktúru. Jeho mriežkový parameter má dobrú zhodu so základnou bunkou supravodiča pootočenou o 45° voči a - b rovine ($\varepsilon = 0.52\%$). Už 20 nm hrubá vrstva zabraňuje difúzii hliníka z podložky R-zafíru do supravodivej vrstvy a umožňuje prípravu kvalitných supravodivých vrstiev.

2.3.3 Tvarovanie tenkých supravodivých vrstiev

Pre aplikáciu tenkých supravodivých vrstiev vo forme súčiastok je potrebné ich tvarovanie. Proces, ktorý sa používa pri tvarovaní tenkých supravodivých vrstiev, sa nazýva **litografia**. Je to v podstate prenášania geometrických tvarov na vrstvu na podložke podľa definovaných vzorov.

Litografia sa uskutočňuje v niekoľkých krokoch. Najprv sa na povrch podložky naniesie rezist, ktorý obsahuje svetlocitlivú látku. Na takto pripravenú vrstvu je následne položená maska s definovanými štruktúrami. Cez túto masku je potom rezistová vrstva ožiarená UV svetlom, čím dochádza k prenosu definovaného vzoru z masky na povrch podložky. Tento proces sa nazýva expozícia. Pri ožiarení dochádza k interakcii medzi žiarením a rezistom, čo má za následok zmenu chemických a fyzikálnych vlastností rezistu. Po expozícii je potrebné vyvolávanie naexponovaných štruktúr, čím dochádza k odstráneniu rezistu z požadovaných oblastí a vytvoreniu rezistovej masky. Pri litografii sa využívajú dva druhy rezistu. Pozitívny rezist, ktorý po vyvolaní vo vývojke zostáva na povrchu podložky, ak nebol exponovaný a negatívny rezist, ktorý ostáva na povrchu, ak bol exponovaný.



Obr. č. 10: Postup fotolitografie.

Tvarovanie pomocou rezistu sa robí dvoma spôsobmi:

1. Zdvihová (**lift off**) litografia - depozícia požadovanej vrstvy cez rezist. Rezist je potom odstránený pomocou rozpúšťadla a dochádza k oddeleniu nanesej vrstvy na povrchu rezistu (obr. č. 10a).
2. Odnímateľná (**subtractive**) litografia - rezist pôsobí ako maska a odhalený supravodič je odstránený (obr. č. 10b).

Najrozšírenejšie expozičné systémy využívajú svetlo zvyčajne z UV oblasti spektra. Pri tomto procese je celý povrch podložky alebo aspoň rozsiahla časť z neho exponovaná súčasne (optická expozícia). Taktiež sú známe aj iné litografické techniky, ktoré používajú na expozíciu zväzky elektrónov alebo iónov (electron beam exposure). Tieto techniky tvoria definované vzory opakovane (napr. jeden bod za určitý čas) a sú pomerne pomalé.

Optická expozícia patrí k veľmi populárnej metóde expozície ako pre prípravu polovodivých sučiastok, tak aj pre supravodivé súčiastky. Pri expozícii sa používa UV žiarenie. Kvôli svetlocitlivému rezistu je potrebné zabrániť jeho kontaktu s inými vlnovými dĺžkami ako má UV žiarenie, čo je umožnené použitím žltého filtra na svetlo, resp. okno. Poznáme tieto typy optickej expozície:

- **kontaktná expozícia** – je potrebné pritlačenie ovrstvenej vzorky a následné osvetlenie cez masku, ktorá obsahuje požadovaný vzor. Pri kontaktnej expozícii je vzorka v priamom kontakte s maskou, čím môže dochádzať k jej mechanickému poškodeniu. Poškodeniu sa môže zabrániť, ak je medzi maskou a ovrstvenou vzorkou medzera, avšak dochádza k nežiadúcej difrakcii svetla na okraji masky.
- **projekčná expozícia** – ide o prenos motívov z masky vzdialenej niekoľko centimetrov od rezistu pomocou lomu, resp. odrazu žiarenia, teda dochádza k redukcii rozmerov optickou cestou a zníženiu hustoty defektov. Táto metóda sa využíva hlavne v priemysle pri výrobe polovodičových integrovaných obvodov.

Kľúčovú úlohu pri tvarovaní vrstiev zohráva **leptanie**, pretože aj malá chyba pri tomto kroku je nevratným procesom a nedá sa spätne opraviť tak, ako pri práci s rezistom. Najideálnejšie by bolo leptať vrstvu rovnomerne kontrolovanou rýchlosťou. Leptadlo sa musí vyznačovať vysokým stupňom selektivity, napr. musí leptať vrstvu, ale nie rezist, resp. podložku.

Pri izotropnom leptaní je rýchlosť leptania rovnaká vo všetkých smeroch, čo vedie k podleptaniu rezistovej masky, a následne k zníženiu rozlíšiteľnosti vzoru. Anizotropia leptania spôsobuje zošikmenie hrany, ktoré potrebujeme dosiahnuť kvôli rýchlejšiemu leptaniu skôr do hĺbky vrstvy ako postranne. Na vytváranie štruktúr na supravodivých tenkých vrstvách sa využíva chemické a fyzikálne leptanie, alebo kombinácia oboch leptaní. Pod chemickým leptaním sa rozumie používanie reagentov schopných chemickou reakciou odstrániť zadefinované časti motívov (mokré leptanie). Pri fyzikálnych metódach tento efekt dosahujeme bombardovaním daných častí motívu iónmi vhodného plynu, najčastejšie argónu (suché leptanie).

Mokré leptanie patrí medzi najlacnejšie a najjednoduchšie techniky. Počas tohto procesu je supravodič ponorený v leptacom roztoku určitý čas. Väčšina kuprátových supravodičov je leptaná na princípe acidobázickej reakcie. Na základe toho je výber rezistu značne jednoduchý, a rovnako aj v tom prípade, ak polymérne materiály sú nepriepustné voči bezkyslíkatým kyselinám.

Suché leptanie rozdeľujeme podľa toho, či pri leptaní využívame ióny alebo plazmu na iónové a plazmové leptanie. Reaktívne iónové leptanie (RIL) využíva chemicky reaktívne častice vytvorené v plazme, dochádza k interakcii s rezistovou vrstvou a odčerpávaniu prchavých nežiadúcich látok, ktoré vznikajú počas reakcie. Pri iónovom ryhovaní (ion milling) sú inertné ióny urýchľované pôsobením elektrického poľa a kinetická energia častíc sa následne využíva na vyrážanie atómov, resp. molekúl z leptanej vrstvy. Reaktívne iónové leptanie sa najčastejšie používa pre prípravu polovodičových obvodov a na tvarovanie nízkoteplotných supravodičov. Touto metódou je možné pripravovať vzorky s čistými povrchmi s malým počtom defektov.

Na vytváranie štruktúr z orientovaných vysokoteplotných supravodivých vrstiev do mikrometrových rozmerov sa využíva fotolitografické tvarovanie s leptaním v chemickom leptadle [10] alebo s urýchlenými Ar iónmi [11]. Pri použití elektrónovej litografie možno rozmery ďalej znižovať do submikrometrových rozmerov [12, 13]. V súčasnosti reprodukovateľnosť jednovrstvových VTS obvodov, ktoré sa používajú pri príprave pasívnych mikrovlnných obvodov, dosiahla vysokú úroveň. Vývoj zložitejších multivrstvových obvodov (SQUIDy, prúdové transformátory a jednoduché prúdové kvantové logické obvody) je zložitejší a stále pokračuje. V tomto smere najviac pokročila technológia tenkých vrstiev VTS na báze ytria (Y-Ba-Cu-O).

III. SÚČASNÝ STAV RIEŠENIA PROBLEMATIKY

3. Vysokoteplotné supravodiče na báze tália

V roku 1988 bol prvý krát publikovaný supravodivý materiál zloženia $Tl_{1.2}Ba_{0.8}CuO$ s kritickou teplotou 19 K [14]. Nezávisle od tohto objavu Sheng a Herman [15] zistili, že kritická teplota u supravodivých materiálov zloženia $Tl_2Ba_2Cu_3O_{8+x}$, $TlBaCu_3O_{5.5+x}$ a $Tl_{1.5}Ba_2Ca_3O_{7.3+x}$ presahuje hodnotu 90 K. Tieto supravodivé fázy boli neskôr identifikované ako Tl-2201 fázy. Následne sa im podarilo pripraviť supravodič zloženia $Tl_2BaCa_{1.15}Cu_3O_{8.5+x}$ s kritickou teplotou $T_c = 120$ K [16]. Parkin a kolektív objavili tri nové fázy systému $TlBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}$ ($n = 1, 2, 3$) s jednou izolačnou vrstvou obsahujúcou Tl [17]. V supravodivom systéme $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ bola zistená kritická teplota okolo 127 K [18, 19]. Až do objavenia supravodičov na báze ortuti (1993) [20] patrili do skupiny s najvyššou dosiahnutou kritickou teplotou. V roku 2001 však bola zistená $T_c = 133.5$ K pre fázu Tl-1223 [21, 22], čo je porovnateľná hodnota kritickej teploty s T_c supravodičov na báze ortuti (Hg-1223).

3.1 Vlastnosti vysokoteplotných supravodičov na báze Tl

3.1.1 Štruktúrne vlastnosti supravodičov na báze Tl

Supravodiče na báze tália tvoria jednu z najväčších chemických skupín vysokoteplotných supravodičov. Tvorené sú dvomi skupinami systémov: Tl-Ba-Ca-Cu-O (TBCCO) a Tl-Sr-Ca-Cu-O (TSCCO) systém.

Zloženie TBCCO supravodivých systémov je možné vyjadriť všeobecným vzorcom $Tl_mBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+m+2}$, kde $m = 1$ a $n = 1 - 5$ pre fázy s jednou izolačnou vrstvou obsahujúcou tálium, $m = 2$ a $n = 1 - 4$ pre fázy s dvomi izolačnými vrstvami obsahujúcimi Tl (obr. č. 11).

Koeficient n vyjadruje počet CuO_2 rovín, ktoré sú v štruktúre navzájom oddelené iónmi Ca^{2+} a spolu vytvárajú vodivé bloky. Na oboch stranách vodivých blokov sa nachádzajú BaO vrstvy (jedna na každej strane). Koeficient m charakterizuje počet TlO rovín, ktoré dotvárajú štruktúru supravodiča.

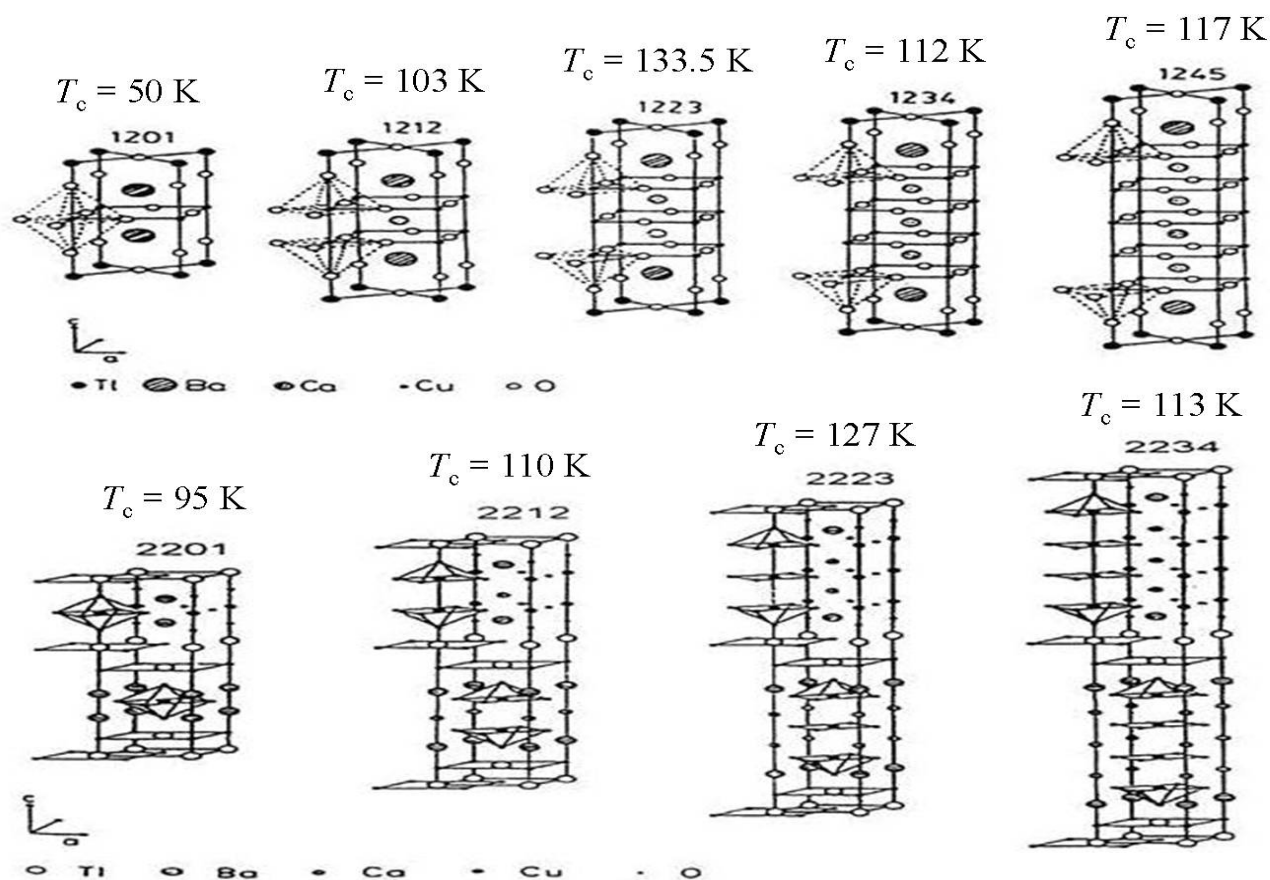
TBCCO materiály majú tetragonálnu kryštálovú štruktúru s parametrom $a \sim 0.385$ nm, výrazne sa mení parameter c v závislosti od počtu rovín CuO a TlO v základnej bunke (tab. č. 1). Štruktúra supravodiča pozostáva z jednej alebo dvoch izolačných vrstiev obsahujúcich tálium, ktoré sa striedajú s vrstvami $Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+1}$ podobnými perovskitu. Výnimku tvorí fáza $Tl_2Ba_2CuO_6$, ktorá sa vyskytuje aj v monoklinickej a ortorombickej štruktúre [23]. V súčasnosti je dobre definovaných 9 fáz supravodičov na báze Tl (obr. č. 11).

Tl-fáza	a (nm)	c (nm)	Priestorová grupa
Tl-1201	0.3859	0.926	P4/mmm
Tl-1212	0.3850	1.276	P4/mmm
Tl-1223	0.3849	1.589	P4/mmm
Tl-1234	0.3845	1.915	P4/mmm
Tl-1245	0.3846	2.225	P4/mmm
Tl-2201	0.3847	2.323	I4/mmm
Tl-2212	0.3845	2.943	I4/mmm
Tl-2223	0.3846	3.582	I4/mmm
Tl-2234	0.3849	4.205	I4/mmm

Tabuľka č. 1: Parametre základnej bunky jednotlivých fáz supravodičov na báze Tl.

Supravodivý prenos sa uskutočňuje cez CuO_2 roviny. Tieto roviny sú navzájom oddelené izolačnými vrstvami obsahujúcimi tálium. Izolačné vrstvy plnia aj regulačnú funkciu na dosiahnutie optimálnej hustoty nosičov náboja potrebnej pre supravodivý prenos v rovinách CuO_2 . Usporiadanie vrstiev CuO závisí od ich počtu, a to nasledovne:

- pre $n = 1$ je atóm Cu oktaedricky koordinovaný atómami kyslíka,
- pre $n = 2$ sa v štruktúre nachádzajú dve CuO vrstvy, ktoré majú pyramidálne usporiadanie,
- pre $n = 3$ má štruktúra tri CuO vrstvy, z ktorých dve majú pyramidálne a jedna planárne usporiadanie (obr. č. 11).



Obr. č. 11: Fázy systému Tl-Ba-Ca-Cu-O.

Hodnoty kritických teplôt T_c (obr. č. 11) stúpajú so zvyšujúcim sa počtom supravodivých CuO_2 rovín až do určitej maximálnej hodnoty kritickej teploty, po ktorej dosiahnutí dochádza so zvyšujúcim sa počtom CuO_2 rovín k poklesu T_c . Pre supravodiče na báze Tl s jednou izolačnou vrstvou obsahujúcou tálium ($m = 1$) a s dvomi izolačnými vrstvami tália ($m = 2$) bola maximálna kritická teplota dosiahnutá pre fázy s tromi supravodivými rovinami CuO_2 ($n = 3$).

Štruktúry s jednou izolačnou vrstvou obsahujúcou Tl majú primitívnu základnú bunku (P), zatiaľ čo v prípade štruktúr s $m = 2$ je ich základná bunka priestorovo centovaná (I). Je to spôsobené posunom vrstiev o $1/2$ kvôli prítomnosti dvoch TlO vrstiev.

Pri supravodivých oxidových materiáloch využívame skrátene značenia, kde sa zachováva poradie kovových prvkov Tl-Ba-Ca-Cu, napr. fázu $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ môžeme zapísať

ako Tl-2223, resp. pri týchto zápisoch je možné využívať skrátenejší všeobecný vzorec zloženia $m 2 n-1 n$ (Tl-2223).

Druhou skupinou supravodičov na báze tália sú supravodivé systémy TSCCO. Môžeme ich popísať všeobecným vzorcom $TlSr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}$, kde $n = 1 - 3$. Tento systém je izoštruktúrny s TBCCO fázami obsahujúcimi jednu izolačnú vrstvu tália, kde stroncium sa nachádza na pozíciách bária. Kritické teploty týchto supravodičov sú nižšie ako v systéme TBCCO. Tieto látky je ťažké pripraviť bez čiastočnej substitúcie tália olovom alebo bizmutom. Toto dopovanie zvyšuje T_c na 75 – 90 K a súčasná substitúcia vápnika za ytrium spôsobuje vzrast kritickej teploty až nad 100 K. Kationové dopovanie má takisto vplyv na priemerný oxidačný stupeň medi v supravodiči, ktorý ovplyvňuje koncentráciu kladných nosičov náboja (dier) [23].

Keďže bárium a stroncium sú príbuzné prvky, môžeme očakávať, že v TSCCO a TBCCO materiáloch sa môžu navzájom zamieňať. Zavedenie stroncia do TBCCO systému stabilizuje fázy s jednou izolačnou vrstvou obsahujúcou Tl [24].

Krátko po objavení vysokoteplotných supravodičov na báze Tl bolo zistené formovanie zrastových štruktúr (intergrowth structures) pozdĺž osi z v reakčnom systéme počas vzniku supravodivých fáz (výrazne narastá mriežkový parameter c). Tieto zrasty majú svoje vlastné supravodivé a štruktúrne vlastnosti a v podstate sú medzistupňovým stavom pri formovaní ideálnych supravodivých fáz. Prítomnosť jednotlivých zrastových štruktúr medzi Tl-2212 a Tl-2223 fázami bola prvýkrát zistená u keramických vzoriek zloženia $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_y$, boli identifikované dve takéto štruktúry 2212/2223 a 2212/2223/2223 [25].

3.1.2 Supravodivé vlastnosti supravodičov na báze Tl

Hodnota kritickej teploty u supravodičov na báze Tl závisí od počtu vrstiev CuO_2 . V prípade systému s jednou TlO vrstvou supravodivosť ovplyvňuje hlavne nedostatok obsahu kyslíka. Fáza Tl-1201 má všetky atómy medi v oxidačnom stupni Cu^{3+} , teda je potrebné dopovanie vrstiev CuO_2 atómami kyslíka a fáza sa stáva supravodivou až po vyžihnutí v redukčnej atmosfére (znižovanie obsahu kyslíka vedie najprv k prechodu kov-polovodič, a následne k zvýšeniu T_c z 0 K až na 70 K).

Hodnoty kritickej teploty u fázy Tl-1212 závisia od podmienok prípravy, pretože táto fáza je dostatočne dopovaná atómami kyslíka (oxidačný stupeň medi je $\text{Cu}^{+2.5}$). Teplota prechodu sa pohybuje v rozmedzí 80 – 90 K, pri nedostatočnom dopovaní tejto fázy kyslíkom, alebo pri substitúcii vápnika atómami tália môže dôjsť k zníženiu oxidačného stupňa medi na +2.2 a hodnota T_c presahuje 110 K.

Fáza Tl-1223 má pri T_c nad 120 K vrstvy dopované optimálnym množstvom kyslíka ($\text{Cu}^{+2.33}$). V prípade fázy Tl-1223 sa podarilo zvýšiť kritickú teplotu z donedávna maximálnej hodnoty 125 K na 133.5 K. Zvýšenie T_c bolo dosiahnuté prípravou fázy pri vysokom tlaku (3.5 GPa). Takisto bolo potrebné potlačiť substitúciu tália do Ba a Ca polôh, ktorá je pri príprave Tl-1223 fázy dominantná, a tiež odstránenie zvyškového uhlíka z prekursora, ktorý spôsobuje potlačenie kritickej teploty pod 130 K [21, 22]. Z toho vyplýva, že fázy systému s jednou izolačnou vrstvou obsahujúcou Tl môžu meniť hodnoty kritických teplôt v závislosti od ich podmienok prípravy.

Systém $m = 2$ má atómy medi v oxidačnom stupni +2, čo vyplýva z nestechiometrie kyslíka (spôsobuje ho jeho nadbytok), a tiež substitúcie katiónov sa uskutočňujú samovoľne na rozdiel od fáz systému $m = 1$. Fáza Tl-2201, ktorej teplotný interval prechodu do supravodivého stavu dosahuje hodnotu 90 K, je veľmi citlivá na zmeny obsahu kyslíka. Maximálna T_c bola dosiahnutá žíhaním vzorky v argónovej atmosfére kvôli redukcii nadbytočného kyslíka. Tieto zlúčeniny majú často prebytok atómov Cu, avšak nedostatok atómov Tl, na základe čoho dochádza k obsadeniu voľných polôh tália atómami Cu.

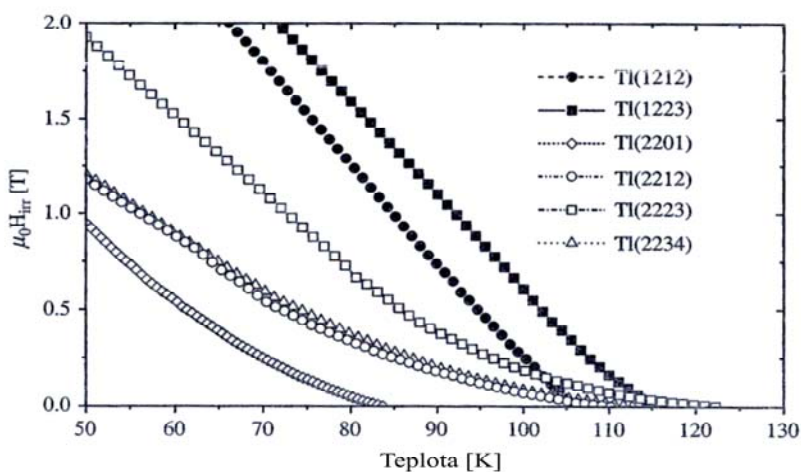
Žíhaním fázy Tl-2212 v argónovej atmosfére dochádza k zníženiu koncentrácie dier. Hodnoty T_c takisto závisia od obsahu kyslíka a je možné ich zvyšovať až na hodnotu 112 K. Neusporiadanosť atómov bola objavená aj u tejto fázy; časť polôh Tl je obsadená buď atómami vápnika alebo medi, zatiaľ čo tálium môže obsadzovať polohy Ca.

Tl-2223 fáza dosahuje jednu z najvyšších hodnôt T_c (127 K) z celej skupiny supravodičov na báze Tl. Závislosť kritickej teploty od obsahu kyslíka je skôr zanedbateľná, pretože hodnota T_c sa mení iba o niekoľko stupňov Kelvina.

Redukcia sa v tomto prípade chápe ako vkladanie kladne nabitých dier do TlO dvojvrstvy hlavne kvôli zvyšovaniu počtu CuO_2 vrstiev dovedy, pokiaľ je ešte možné meniť hodnoty kritickej teploty.

V týchto zlúčeninách je náročné kontrolovať chemizmus vzniku supravodivosti, pretože počas reakcií sa môžu uskutočňovať náhodné substitúcie jednotlivých katiónov, avšak presnou kontrolou reakčných podmienok a výberom vhodnej techniky prípravy supravodičov na báze Tl je táto kontrola možná.

Londonova hĺbka vniku je veľmi veľká ($\lambda \sim 200$ nm), zatiaľ čo koherenčná dĺžka je veľmi malá ($\xi \sim 2$ nm), z čoho vyplýva, že tieto zlúčeniny patria do skupiny supravodičov II. typu. Anizotropia sa výrazne prejavuje hlavne u supravodičov s dvomi TlO vrstvami. Pri fázovom prechode preniká magnetické pole do supravodiča len slabšie a ireverzibilita supravodiča sa znižuje v oblasti vysokých teplôt a vysokých magnetických polí. Na obrázku č. 12 môžeme vidieť teplotnú závislosť poľa ireverzibility pri najvyšších dosiahnutých T_c pre jednotlivé fázy vysokoteplotných supravodičov na báze Tl [26]. Supravodivé materiály na báze Tl s $m = 2$ vykazujú podobné teplotné závislosti od H_{irr} , hoci počet CuO_2 vrstiev (n) a hodnoty $T_{c(max)}$ sú odlišné. Môžeme vidieť, že jednotlivé závislosti sú mierne zostrmené so znižujúcim sa koeficientom n . Fázy Tl-1212 a Tl-1223 sa však správajú odlišne. Pole ireverzibility značne rastie so znižujúcou sa teplotou T_c . Z toho vyplýva, že $H_{irr}(T)$ značne závisí od počtu m a iba slabšie ho ovplyvňuje koeficient n .



Obr. č. 12: Závislosť poľa ireverzibility od magnetizácie supravodičov na báze Tl.

Anizotropia supravodičov na báze Tl rastie so zvyšujúcim sa počtom TlO vrstiev, čo spôsobuje skutočnosť, že rastie vzdialenosť medzi CuO_2 rovinami, a následne sa znižuje väzbovosť medzi supravodivými plochami. Vzdialenosť supravodivých rovín CuO_2 v smere osi c

je väčšia ako 1 nm, čo je porovnateľné s hrúbkou tunelových bariér. Z tohto dôvodu sa monokryštály týchto supravodičov správajú ako slabé (josephsonovské) spoje, teda prúd tečie pozdĺž osi c . Ďalší dôsledok vrstevnatej štruktúry supravodičov na báze Tl je silná anizotropická závislosť kritickej prúdovej hustoty J_c od vonkajšieho magnetického poľa, ktorú je možné vysvetliť prítomnosťou vírov v štruktúre. Ak je pole orientované rovnobežne s CuO_2 rovinami, vytvárajú sa silno ukotvené josephsonovské víry. Zložky poľa v smere osi c umožňujú sploštenie vírov, pretože v tomto prípade sú tieniace prúdy silno koncentrované v CuO_2 rovinách. Slabé spojenie medzi jednotlivými vírmi má za následok silnú závislosť magnetického poľa od kritického prúdu [27].

Pole ireverzibility pre fázu Tl-1223 preyšuje H_{irr} ostatných fáz, a takisto dosahuje vyššie hodnoty ako fáza Bi-2223 supravodiča na báze bizmutu. Hodnoty H_{irr} sa pohybujú v oblasti od 1 T, sú to vyššie hodnoty, ako dosahujú supravodiče systému Y-Ba-Cu-O. Pre silové aplikácie (prenosové vedenia, rôzne magnetové systémy a pod.) sú preto najvhodnejšie fázy s dvomi izolačnými TlO vrstvami (najmä Tl-2223 fáza), ale aj Tl-1223 fáza hlavne vďaka vysokej hodnote $H_{\text{irr}}(T)$.

3.2 Príprava vysokoteplotných supravodičov na báze Tl

Vysokoteplotné supravodiče na báze Tl sa pripravujú využitím procesu, ktorý sa nazýva talinácia. Supravodivé materiály je možné pripravovať vo forme tenkých [28 - 31] a hrubých vrstiev [32 - 34], a tiež vo forme objemových vzoriek (bulkov) [35 - 38]. Pri ich príprave využívame rôzne typy talinácie, ktoré si bližšie opíšeme v časti 3.2.1 Keďže sa v tejto práci sústreďujeme hlavne na prípravu tenkých vysokoteplotných supravodivých vrstiev na báze Tl a ich možnej aplikácii, podkapitoly 3.2.3 a 3.2.4 budú venované týmto témam.

3.2.1 Talinácia

Talinácia je metóda, ktorou sa pripravujú vysokoteplotné supravodiče na báze tália. Podmienky talinácie (parciálny tlak tália a kyslíka, teplota, čas a zloženie zdroja tália) majú podstatný vplyv na vlastnosti pripravených supravodičov na báze Tl.

Pri príprave vrstiev vysokoteplotných supravodičov na báze Tl sa používajú jednokrokové (in-situ) alebo dvojkrokové (ex-situ) metódy. **Pri jednokrokových metódach** je tálium spolu s ostatnými zložkami deponované na podložku. Výhodou danej metódy je možné nanášanie vrstiev pri nižších teplotách, ako aj väčšia kontrola morfológie pripravenej vrstvy. Správny výber podložky umožňuje epitaxný rast vrstiev, avšak príprava vrstiev na oboch stranách podložky je náročná kvôli poškodeniu už nanesej vrstvy počas nanášania vrstvy na druhú stranu podložky. Betz a kol. ako prví úspešne pripravili TBCCO supravodiče pomocou kvázi in-situ procesu [39], bol to dvojestupňový proces pozostávajúci z depozície prekurzorovej vrstvy Ba-Ca-Cu-O, a následne in-situ žíhaním v prítomnosti pár Tl₂O. O rok neskôr [40] sa podarilo zlepšiť tento proces priamou kontrolou parciálneho tlaku Tl, čo viedlo k rastu *c*-orientovanej Tl-1223 vrstvy na (001) MgO podložke s kritickou teplotou T_c nad 120 K a kritickou prúdovou hustotou $J_c = 1.3 \times 10^5$ A/cm² pri 77 K. Využitím off-axis magnetronového naprašovania v prítomnosti pár Tl₂O bola pripravená tenká vrstva fázy Tl-1212 na podložkách R-zafíru s CeO₂ oddeľovacou vrstvou, LaAlO₃ a NdGaO₃ [41, 42]. Až v roku 1996 bola pripravená TBCCO vrstva in-situ procesom talinácie, zahrňovala off-axis laserovú abláciu z targetu Ba-Ca-Cu-O v prítomnosti pár Tl₂O [43]. Použitie off-axis geometrie umožňuje využiť vysoký parciálny tlak kyslíka počas ablácie, čím sa redukuje parciálny tlak Tl₂O na požadovanú hodnotu. Na základe tohto procesu bolo možné pripravovať *c*-orientované Tl-1223 vrstvy na LaAlO₃ (T_c nad 95 K) a SrTiO₃ ($T_c = 105$ K) podložkách. Nevýhodou tejto metódy je, že sa dajú pripravovať iba vrstvy obsahujúce fázy s jednou izolačnou vrstvou TlO, čo je spôsobené ťažkosťami dosiahnuť dostatočne vysoký parciálny tlak tália potrebný pre rast fáz s dvomi TlO vrstvami. Ďalšou nevýhodou je možná kontaminácia depozičného zariadenia. Najlepšie vrstvy pripravené pomocou in-situ metódy vyžadovali čiastočnú substitúciu tália za olovo, bária za stroncium a dopovanie polôh vápnika ytriom [44].

Pri dvojkrokových metódach sa najskôr pripravujú prekurzorové vrstvy bez obsahu tália, teda Ba-Ca-Cu-O, ktoré sú v druhom kroku talinované v prítomnosti zdroja tália (talinačnej pelety). Touto metódou sa dajú pripravovať epitaxné vrstvy v dôsledku dobrej mriežkovej zhody medzi podložkou a vznikajúcou vrstvou. Hlavnou výhodou tohto procesu je možnosť prípravy vrstiev na oboch stranách podložky.

Dvojkrokovú (ex-situ) metódu je možné rozdeliť na dva typy podľa usporiadania žíhania. Prvým typom je **jednozónové usporiadanie**. Pri tomto usporiadaní je prekurzorová

vrstva umiestnená v korundovom tégliku spolu so zdrojom obsahujúcim tálium, buď je to peleta alebo prášok, ktoré obsahujú zlúčeniny potrebné pre rast supravodivej vrstvy. Prekursor spolu s peletou sú následne žíhané pri teplotách potrebných pre spekanie v tuhej fáze alebo pre čiastočné roztavenie všetkých zložiek v danej zlúčenine. Žíhanie sa uskutočňuje v atmosfére kyslíka, resp. v zmesi kyslíka a iných plynov [45, 46]. V niektorých prípadoch prekursori už obsahujú tálium, potom sa peleta používa len pre doplnenie strát Tl_2O počas talinácie. Hlavnou úlohou zdroja tália je poskytovať konštantný parciálny tlak Tl_2O počas talinačného žíhania. Používaním zatavených ampúl je možné presne kontrolovať parciálny tlak tália a kyslíka. V prípade uzavretých, ale nie zatavených korundových téglikov je presná kontrola parciálneho tlaku Tl ťažko dosiahnuteľná, pretože pary Tl_2O počas talinácie unikajú preč z aparatury. Jednozónové usporiadanie patrí k najrozšírenejšiemu druhu talinácie, ktorý sa využíva pri príprave tenkých vrstiev VTS na báze Tl [47 – 50]. Takisto je to ideálna metóda pre prípravu vrstiev na oboch stranách podložky. Vrstvy s vysokou hodnotou kritickej teploty, kritickej prúdovej hustoty a s veľmi nízkou hodnotou povrchového odporu supravodiča sa takisto pripravujú touto metódou [51, 52].

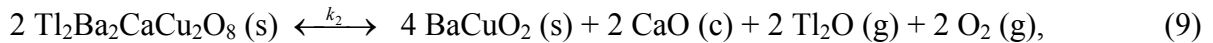
Druhým typom je **dvojjónové usporiadanie**, kde prekursorová vrstva a zdroj tália sú talinované pri rôznych teplotách. Teplota podložky, parciálny tlak tália a kyslíka sa menia nezávisle, čo teoreticky umožňuje väčšiu kontrolu nad samotnou talináciou. Počas žíhania je $p(Tl_2O)$ podmienený teplotou zdroja tália. Tl_2O je prenášaný do zóny s vyššou teplotou buď pomocou molekulovej difúzie [53, 54] alebo pretekaním nosného plynu $p(O_2)$ [55, 56]. Správnym výberom teploty zdroja Tl a podložky je možné nájsť vhodné podmienky prípravy supravodivých fáz, ktoré sú termodynamicky stabilné. Avšak, kvalita pripravených vrstiev je horšia ako v prípade použitia jednozónového usporiadania, čo je spôsobené obtiažnosťou dosiahnuť požadovaný $p(Tl_2O)$ rovnomerne po celom povrchu podložky [57].

Talináciu tiež rozdeľujeme podľa typu reakčného systému na uzavretý alebo otvorený systém. **Pri uzavretom systéme** (powder-in-tube) [58, 59] sú prekursorová vrstva spolu so zdrojom obsahujúcim tálium vložené a následne zatavené do kremenných ampúl, čím sa zabraňuje úniku tália počas reakcie, a je možné kontrolovať $p(Tl_2O)$. Pripravené vrstvy dosahujú vysoké hodnoty T_c a J_c , avšak táto metóda je vhodná hlavne na prípravu malých vzoriek. **V otvorenom systéme** [60, 61] je prekursorová vrstva žíhaná v prítomnosti talinačnej pelety v

prúde kyslíka alebo vzduchu. Počas reakcie nie je možné regulovať únik tália, preto vzorku vkladáme do talinačnej pece až vtedy, keď je vyhriata na požadovanú teplotu.

3.2.2 Reakčné podmienky prípravy vysokoteplotných supravodičov na báze Tl

Pri syntéze vysokoteplotných supravodičov na báze Tl je z termodynamického hľadiska dôležitý parciálny tlak $p(\text{Tl}_2\text{O})$ a $p(\text{O}_2)$. Kvôli vysokej prchavosti Tl je veľmi potrebné udržať rovnováhu medzi plynným a pevným skupenstvom, čiže medzi oxidom tálnym Tl_2O a prekurzorovým práškom Ba-Ca-Cu-O. Oxid tálny je plynná fáza oxidu tálitého Tl_2O_3 , vyjadrené je to v nasledujúcich rovnovážnych reakciách:



kde k_1 a k_2 sú rovnovážne konštanty pre obe reakcie a dajú sa vyjadriť pomocou nasledovných rovníc:

$$k_1 = p(\text{Tl}_2\text{O}) p(\text{O}_2), \quad (10)$$

$$k_2 = p(\text{Tl}_2\text{O})^2 p(\text{O}_2)^2. \quad (11)$$

Z reakcie (9) vyplýva, že pri dostatočne vysokých hodnotách parciálnych tlakov $p(\text{Tl}_2\text{O})$ a $p(\text{O}_2)$ môže byť fáza Tl-2212 pripravená zo zmesi oxidov Ba, Ca a Cu. Rovnovážna konštantá pre túto reakciu (11) je v podstate funkciou teploty. Z toho vyplýva, že ak sa teplota zvyšuje, je potrebné zvýšiť aj parciálne tlaky $p(\text{Tl}_2\text{O})$ a $p(\text{O}_2)$ kvôli udržaniu podmienok prípravy Tl-2212 fázy [62].

Reakčná cesta vzniku TBCCO supravodivých fáz závisí od toho, či sa talinácia uskutočňuje v otvorenom alebo v uzavretom systéme. V oboch prípadoch však v prvom kroku vzniká systém s dvojitou izolačnou vrstvou tália:

1. Otvorený systém: oxidy / prekursorzy \rightarrow Tl-2201 \rightarrow Tl-2212 \rightarrow Tl-2223 \rightarrow Tl-1223 [63]

a

2. Uzavretý systém: oxidy / prekursorzy \rightarrow Tl₂BaO₄ \rightarrow Tl₆Ba₄O₁₃ \rightarrow Tl-2212 \rightarrow Tl-2223 \rightarrow Tl-1223 [64].

Reakčná cesta fázovej premeny môže byť ovplyvnená zvýšením teploty alebo predĺžením času talinácie, potom reakčná cesta ukazuje postupné znižovanie obsahu tália, ktorý je uskutočnený únikom Tl z reakčného prostredia.

Parciálny tlak Tl₂O pri talinácii výrazne ovplyvňuje formovanie jednotlivých fáz na báze Tl a jeho množstvo v reakčnej atmosfére sa mení v závislosti od koeficienta x v zdroji tália zloženia Tl _{x} Ba₂Ca₂Cu₃O _{y} . Ak je hodnota x väčšia ako 2, potom Tl-2223 fáza už nevzniká kvôli existencii rovnováhy medzi Tl-2212, (Ca,Tl)_{1- x} CuO _{y} a Tl₂Ca₃O₆ a CuO [65]. Pre hodnoty $1.9 < x < 2$ dochádza ku koexistencii Tl-2223 fázy s Tl-2212 fázou, Tl₂Ca₃O₆ a (Ca,Tl)_{1- x} CuO _{y} . Oblasť hodnôt $1.7 < x < 1.9$ korešponduje so vznikom tuhej fázy Tl-2223 [72]. V rozmedzí hodnôt $1 < x < 1.7$ vznikajú štyri supravodivé fázy (Tl-2223, Tl-2212, Tl-1212 a Tl-2212) [66].

Tl-2212 fáza vzniká už pri teplote 830 °C, ale bez supravodivých vlastností. Pri teplote 850 °C až 870 °C dochádza ku vzniku kvalitnej supravodivej Tl-2212 fázy bez prítomnosti prímesných fáz. Formovanie supravodivých Tl-2223 a Tl-1223 fáz sa uskutočňuje v oblasti teplôt od 880 °C do 910 °C, pričom teplotné rozmedzie pre vytvorenie supravodivej Tl-1223 fázy je úzke. Pod 880 °C sa fáza neformuje a nad 910 °C dochádza k interakcii s podložkou, ktorá zabraňuje vzniku kvalitnej Tl-1223 fázy [67].

Transformácia Tl-2212 fázy na Tl-2223 fázou sa zvyčajne uskutočňuje pri teplote od 850 °C do 900 °C. Zahŕňa čiastočný rozpad Tl-2212 fázy, následné formovanie kvapalnej fázy, z ktorej nakoniec vzniká Tl-2223 tuhá fáza obohatená o atómy vápnika a medi [68]. Mikroštruktúra takto pripravenej fázy obsahuje množstvo defektov, preto je nevhodná pre ďalšie aplikácie. Fázový prechod pri teplote 800 °C sa uskutočňuje difúziou v pevnej fáze, kde atómy vápnika a medi spôsobujú reorganizáciu štruktúry Tl-2212 na Tl-2223 štruktúru [69].

Posledným krokom fázovej premeny je transformácia fázy Tl-2223 na Tl-1223 fázou, ktorá vzniká pri teplote okolo 900 °C v otvorenom aj uzavretom systéme. Táto premena sa

neuskutočňuje ani rozpadom fázy ani vznikom novej zmesi oxidov, ale dochádza k vzniku zmiešanej fázy nazývanej aj zrast [70], preto sa predpokladá, že dochádza k postupnému odstráneniu TlO vrstvy z Tl-2223 fázy.

3.2.3 Príprava tenkých vrstiev vysokoteplotných supravodičov na báze Tl

Najbežnejšie sa TBCCO supravodivé vrstvy pripravujú pomocou dvojkrokovej metódy, ktorá zahŕňa depozíciu amorfnej nesupravodivej vrstvy využitím štandardných tenkovrstvových techník a následné žihanie prekursorových vrstiev v prítomnosti zdroja Tl. Techniky prípravy prekursorových vrstiev delíme na dva typy, a to na vákuové metódy, napr. magnetronové naprašovanie [71], pulzná laserová depozícia (PLD) [72], napaarovanie [73] a na bezvákuové techniky, ako napr. elektrodepozícia [74], chemická sprayová depozícia z aerosólu [75], chemické nanášanie z pár organokovových zlúčenín (MOCVD) [76], alebo metódou spin coating [77]. Pomocou bezvákuových metód sa pripravujú prevažne vrstvy s hrúbkou nad 1 μm .

Príprava tenkých vrstiev obsahujúcich iba fázu Tl-2212 je oveľa jednoduchší proces, ako syntetizovať jednofázové vrstvy Tl-2223 alebo Tl-1223, pretože akékoľvek stechiometrické zloženie východiskových katiónov a nižšia teplota talinácie má za následok formovanie Tl-2212 fázy. Túto fázu je možné syntetizovať z rôznych východiskových zložení talinačných peliet, a to 2212, 2223, 4134, 1346, 1112 alebo 1133 (jednotlivé čísla vyjadrujú atómové poradie Tl-Ba-Ca-Cu-O) [78, 79]. Zatiaľ čo Tl-2212 fáza vzniká počas difúzie v pevnom stave, Tl-2223 sa formuje počas fázovej premeny, pri ktorej je potrebná prítomnosť kvapalnej fázy [76]. Premena Tl-2223 na Tl-1223 fázu je zase umožnená odparením TlO. Následkom fázovej transformácie, ako aj štruktúrnej podobnosti týchto fáz môžu počas prípravy tenkých vrstiev fázy Tl-2223 vznikáť zrastové štruktúry typu 2212/2223 alebo 1223/2223. Pripraviť vrstvu obsahujúcu čistú fázu Tl-2223 je bezdopovanie veľmi zložitá [80]. Príprava tenkých vrstiev fáz Tl-2223 a Tl-1223 vyžaduje dlhú dobu žihania pri zvýšenej teplote, aby sa dosiahla maximálna hodnota kritickej teploty [68].

Parciálny tlak tália je jedným z dôležitých parametrov, ktorý je potrebné kontrolovať počas prípravy tenkých vrstiev VTS na báze Tl. Aselage a kol. [81] študovali vplyv parciálneho

tlaku $p(\text{Tl}_2\text{O})$ na formovanie jednotlivých fáz pri konštantnom $p(\text{O}_2)$ a teplote podložky. Zistili, že v intervale $p(\text{Tl}_2\text{O})$, v ktorom sú supravodivé fázy termodynamicky stabilné, znižovanie $p(\text{Tl}_2\text{O})$ stabilizuje fázy v nasledovnom poradí Tl-2212 \rightarrow Tl-2223 \rightarrow fázy s jednou TlO izolačnou vrstvou, čo je v súlade so znižujúcim sa obsahom Tl v jednotlivých zlúčeninách. Čo sa týka uzavretého systému, $p(\text{Tl}_2\text{O})$ je možné presne kontrolovať obsahom tália Tl v pelete zloženia Tl-Ba-Ca-Cu-O. V niektorých prípadoch sa pri talinácii ako zdroj Tl využíva zmes Tl_2O_3 a Tl-Ba-Ca-Cu-O, čím sa dosahuje rýchlejšia emisia pár Tl_2O . Johansson a kol. [82] pripravovali tenké vrstvy použitím peliet zloženia Tl-2212 pomocou talinácie v uzavretom systéme. Zistili, že ak peleta obsahuje 2 % nadbytok Tl_2O_3 , dochádza k zvýšeniu $p(\text{Tl}_2\text{O})$, a následne je možné pripravovať tenké vrstvy Tl-2212 už pri teplote 730 °C, zatiaľ čo v prípade peliet zloženia Tl-2212 sa využíva teplota 800 °C pre rast tenkých vrstiev fázy Tl-2212.

Nezanedbateľnú úlohu pri príprave tenkých vrstiev zohráva optimálna teplota talinácie. Znížením $p(\text{O}_2)$ je možný rast Tl-2223 fázy pri nižších teplotách, čím sa podporuje vznik kvapalnej fázy, ktorá je potrebná pre formovanie tejto fázy [80]. Nižšia teplota talinácie je potrebná aj kvôli zabráneniu interakcie medzi podložkou a vznikajúcou vrstvou, a tiež kvôli redukcii úniku tália počas reakcie, avšak nižšia teplota talinácie vyžaduje dlhší čas žihania na dosiahnutie rastu požadovanej supravodivej fázy. Množstve výskumných skupín sa podarilo syntetizovať vrstvy fázy Tl-2223 s vysokou hodnotou J_c a nízkou hodnotou R_s talináciou pri nízkych teplotách a pri zníženom parciálnom tlaku kyslíka [68, 83]. Podobný jav bol pozorovaný aj pri raste fázy Tl-2212. Tenké vrstvy fázy Tl-2212 boli pripravované na LaAlO_3 podložke pomocou ex-situ talinácie pri teplote 720 a 740 °C v argónovej atmosfére [84]. Tl-2212 tenké vrstvy pripravené po oboch stranách podložky LaAlO_3 pomocou pulznej laserovej ablácie s následnou talináciou pri teplote 730 ± 10 °C po dobu 5 hodín v atmosfére argónu dosahovali hodnoty $J_c = 2 - 4 \times 10^6$ A/cm² pri 77 K, $T_c = 105 - 108.5$ K a $R_s = 300 - 600$ $\mu\Omega$ pri 77 K a 10 GHz [72]. Chrzanowski a kol. [85] takisto študovali vplyv určitých podmienok talinácie na rast Tl-2212 vrstiev na LaAlO_3 podložkách. Zistilo sa, že najlepšie podmienky pre rast čistej fázy Tl-2212 s najvyššími hodnotami T_c (> 100 K) a J_c ($> 10^6$ A/cm²) boli nasledovné: teplota talinačného žihania v rozmedzí 840 – 870 °C, čas talinácie 10 min, tlak $p(\text{O}_2) = 150 - 370$ Torr a hmotnosť zdroja Tl bola 0.26 g. Najvyššie hodnoty $T_c = 104 - 106.5$ K sa dosiahli u vrstiev, ktoré boli pripravené pri teplote 850 °C a $p(\text{O}_2) = 350$ Torr, hodnota kritickej teploty bola rovná 1.2×10^6 A/cm². Vrstvy rastúce pri teplote 870 °C a $p(\text{O}_2) = 370$ Torr vykazovali nižšie hodnoty

$T_c = 98 - 101$ K, avšak tieto vrstvy mali vyššie hodnoty $J_c = (2.7 - 3.5) \times 10^6$ A/cm². Vysoké hodnoty J_c sú pravdepodobne spôsobené existenciou veľkého počtu piningových centier obsahujúcich štruktúrne defekty vo vrstve, a táto porucha znižuje hodnoty kritickej teploty.

Čas talinácie závisí od typu použitej talinácie. V prípade uzavretého systému a dvojzónového usporiadania je možné presne kontrolovať parciálny tlak tália a kyslíka počas talinácie a rovnovážny stav môže byť udržiavaný niekoľko hodín bez straty Tl. Avšak, ak pri talinácii využívame otvorený systém, dlhší čas podporuje formovanie fáz s jednou TlO vrstvou, pretože dochádza k vyššiemu úniku tália. Zvýšená strata Tl počas talinácie však vedie k zvyšovaniu koncentrácie dier nad optimálnu hodnotu, a následne k znižovaniu hodnoty T_c . Štúdiom vplyvu talinačného času na hodnotu T_c u fázy Tl-2223 sa zistilo, že maximálna hodnota T_c sa dosahuje po určitom čase (~ 30 min) pri danom $p(\text{O}_2) \geq 100$ Torr, vtedy vlastné dopovanie (proces charakteristický pre skupinu s dvomi TlO vrstvami) dosahuje optimálnu hranicu vzhľadom na koncentráciu dier v CuO₂ vrstve [80]. Odchýlka od optimálnej koncentrácie dier vedie k zníženiu T_c , rovnaký jav bol pozorovaný aj u bulkov fázy Tl-2223 [86]. V prípade vrstiev fázy Tl-2212 pripravených využitím polootevoreného systému (semi-closed system) sa zistilo, že zvyšovanie času talinácie z 10 min na 30 min má za následok zníženie kritickej teploty o 7 K. Toto zníženie kritickej teploty spôsobuje fakt, že pri množstve zdroja tália $m = 0.26$ g je potrebný kratší čas talinácie (10 min) kvôli vysokej prchavosti Tl, teda pri dlhšom čase talinácie (40 min) je potrebné vyššie množstvo zdroja Tl (~ 1 g) [85].

Schneidewind a kol. študovali vplyv hrúbky oddeľovacej vrstvy CeO₂ rastenej na podložke R-zafíru na rast tenkej vrstvy fázy Tl-2212 [87]. Mriežkové neprispôsobenie R-zafíru a CeO₂ medzivrstvy a rozdielne koeficienty tepelnej rozťažnosti podložky, oddeľovacej vrstvy a supravodivej vrstvy spôsobujú limitáciu maximálnej hrúbky CeO₂ a na nej vznikajúcej vrstve fázy Tl-2212. Interakcia medzi R-zafírom a CeO₂ vrstvou je zanedbateľná pod teplotou 900 °C, preto sa talinácie uskutočňujú pri nižších teplotách a dlhších časoch. Tenké vrstvy fázy Tl-2212 boli pripravované pomocou dvojkrokovej metódy. Ako optimálnu teplotu talinácie si zvolili 860 °C, pretože táto teplota je dostatočná na to, aby zabezpečovala kryštalizáciu vznikajúcej vrstvy Tl-2212 a nedegradovala ochrannú vrstvu (Tl-2212 vrstva, ktorá vzniká na CeO₂ vrstve a zabraňuje nežiadúcemu taveniu). Zistili, že na 30 – 100 nm hrubú CeO₂ oddeľovaciu vrstvu bolo možné pripraviť 400 nm Tl-2212 vrstvu bez vzniku trhlín na povrchu. Pripravené vrstvy vykazovali najlepší štruktúrne a elektrické vlastnosti ($J_c = 10^6$ A/cm² pri 77 K, $R_s < 100$ $\mu\Omega$ pri

5.6 GHz a 77 K). Taktiež sa im podarilo pripraviť vrstvy fázy Tl-2212 aj o hrúbke 600 nm procesom rýchleho chladenia po talinácii. Pripravené vrstvy nevykazovali vznik trhlín, avšak drsnosť vrstiev v smere osi c bola zreteľná, čo malo za následok zväčšenie povrchového odporu R_s [87].

3.2.4 Aplikácie supravodivých vrstiev na báze Tl

Vďaka vysokým hodnotám kritických teplôt (100 – 133.5 K) ponúkajú supravodiče na báze Tl lepšie možnosti aplikácie nad teplotou varu kvapalného dusíka (77 K). Najlepšie praktické využitie majú hlavne tieto fázy: $TlBa_2Ca_2Cu_3O_{8.5}$ (Tl-1223), $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ (Tl-2223) a $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ (Tl-2212). Fáza Tl-2212 je veľmi sľubným materiálom vďaka vyššej kritickej teplote, väčšej odolnosti voči vzdušnej vlhkosti, vyššej stability pripravenej štruktúry, nižšiemu povrchovému odporu R_s a dlhšej aplikačnej životnosti [88].

Vrstvy pripravené pomocou vákuových techník sú vďaka vysokej hodnote J_c a vysokej kvalite povrchu vrstvy vhodnými kandidátmi pre aplikácie v oblasti mikroelektroniky (SQUIDy, mikrovlnné pasívne zariadenia a RF kavity). Pre aplikácie v oblasti elektrotechniky (magnety, motory, supravodivé prenosové vedenia) sa supravodiče pripravujú pomocou menej náročných techník, teda bezvákuových, pretože tieto supravodiče je potrebné pripravovať vo veľkých množstvách.

Všetky použiteľné mikrovlnné zariadenia boli pripravené na podložke $LaAlO_3$ kvôli výbornej epitaxii deponovanej vrstvy a z toho vyplývajúcej vysokej hodnoty kritickej prúdovej hustoty. Avšak, dvojčatenie $LaAlO_3$ podložky spôsobuje, že dielektrické vlastnosti nie sú rovnaké, teda presné nastavenie mikrovlnného zariadenia je zložité [89]. Podložky ako MgO alebo R-zafir majú dielektrické vlastnosti takmer ideálne pre vysokofrekvenčné aplikácie, avšak tieto podložky majú vysoké mriežkové neprispôsobenie voči rastu supravodivej vrstvy, čo spôsobuje zhoršenie supravodivých vlastností pripravených vrstiev a nepodporujú rast vysokokvalitných, epitaxných Tl-2212 vrstiev. Na takéto podložky sa preto nanášajú tenké

oddel'ovacie vrstvy, ktoré zlepšujú mriežkové neprispôsobenie a zabraňujú vzájomnej interakcii medzi vznikajúcou vrstvou a podložkou [23].

Prvé komerčné využitie tenkých vysokoteplotných supravodivých vrstiev systému Tl-Ba-Ca-Cu-O našlo uplatnenie v oblasti pasívnych mikrovlnných zariadení. Pracovná teplota, pri ktorej pracujú, sa pohybuje v oblasti 80 K. Tieto relatívne jednoduché zariadenia majú výborné využitie hlavne vďaka nízkym hodnotám výkonu, avšak pre praktické využitie je potrebné zlepšenie rozsahu spracovateľnosti tak, aby ich bolo možné využívať nielen na príjem (malý výkon), ale aj na prenos (veľký výkon) signálu. Taktiež je potrebné zlepšenie kvality pripravených vrstiev (rastu a usporiadania zŕn), ako aj zvýšenie hodnôt prúdovej hustoty J_c pomocou rastúceho pinningu [23]. Potenciálne využitie našli aj ako filtre pre pozemné alebo satelitné komunikačné systémy, taktiež ako oscilátory pre digitálne a radarové systémy, rezonátory, oneskorovacie linky, a ako prijímacie cievky pre medicínske diagnostické zariadenia [23]. Ďalšou možnosťou aplikácie je príprava slaboväzobných štruktúr (slabá väzba je oblasť v materiáli so zníženou hodnotou J_c , do ktorej môže prenikať vonkajšie magnetické pole), ktorých pracovná teplota sa pohybuje nad teplotou varu kvapalného dusíka.

Úspešne boli realizované pásmové filtre (band-pass filters) na LaAlO_3 podložkách [90], neskôr boli pripravené pásmové filtre aj na R-zafíre s CeO_2 oddeľovacou vrstvou [87]. Tenké vrstvy fázy Tl-2212 našli uplatnenie ako dc SQUIDy pripravené na dvojkryštálových (bicrystal) podložkách LaAlO_3 , a tiež ako supravodivé rezonátory. V oboch prípadoch dosiahli pripravené súčiastky porovnateľné, resp. lepšie vlastnosti v porovnaní s YBCO vrstvami [91].

Nedávny vývoj v oblasti magnetických metamateriálov (syntetický materiál s efektívnymi elektromagnetickými vlastnosťami) ukazuje, že spojené štruktúry rezonátora môžu ovplyvňovať magnetické pole na kratšie vzdialenosti, ako je vlnová dĺžka elektromagnetického žiarenia. Zlepšenie citlivosti takéhoto zariadenia môže byť dosiahnuté prípravou vysokoteplotných supravodivých rezonovacích prvkov na dielektrických podložkách. V súčasnosti sa výskum v oblasti aplikácie metamateriálov zameriava hlavne na Tl-2212 supravodivé tenké vrstvy [92].

IV. CIELE DIZERTAČNEJ PRÁCE

V predkladanej dizertačnej práci sme sa venovali optimalizácii určitých krokov prípravy tenkých vrstiev vysokoteplotných supravodičov systému Tl(Re)-Ba-Ca-Cu-O, charakterizácii štruktúrnych a elektrických vlastností s cieľom nájsť najoptimálnejšie podmienky prípravy pre realizáciu rôznych typov štruktúr s perspektívou pre aplikácie v oblasti kryoelektroniky. Ciele dizertačnej práce môžeme rozdeliť do nasledujúcich krokov:

1. Zvládnutie sól-gélovej metódy a jej použitie pri príprave naprašovacích terčov, z ktorých sa pripravujú požadované prekurzorové vrstvy a pri príprave talinačných peliet, ktoré slúžia ako zdroj tália.
2. Optimalizácia reakčných podmienok prípravy tenkých vysokoteplotných supravodivých vrstiev na báze tália s cieľom získania rôznych supravodivých fáz (Tl-2212, Tl-2223...).
3. Štúdium vplyvu prítomnosti rénia v prekurzorovej vrstve na štruktúrne a elektrické vlastnosti tenkých supravodivých vrstiev na báze Tl pripravených na rôznych typoch podložiek.
4. Realizácia a štúdium vlastností rôznych typov modelových supravodivých štruktúr s perspektívou pre aplikácie v oblasti kryoelektroniky (napr. limitéry, detektory, filtre, ...).

V. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

5.1 Príprava tenkých supravodivých vrstiev na báze tália

5.1.1 Príprava prekurzorového prášku

Prekurzorové prášky, ktoré sú potrebné pre prípravu naprašovacích terčov, ako aj pre prípravu zdroja tália, sme pripravovali pomocou akrylamidovej [93] a močovinej [94] sól-gélovej metódy. Pripravené prekurzorové prášky mali nasledovné stechiometrické zloženie: $\text{Re}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.35}$, $\text{Re}_{0.15}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.525}$, BaCuO_2 a Ca_2CuO_3 .

Pri príprave prekurzorových práškov sme ako východiskové látky použili práškové rénium (Alfa Aesar, čistota 99.99 %), uhličitan bárnatý (mikroChem, p.a.), uhličitan vápenatý (Merck, p.a.), oxid meďnatý (mikroChem, p.a.), 65 % kyselinu dusičnú (Centralchem, p.a.), amoniak (mikroChem, p.a.), močovinu (AFT s.r.o., p.a.), EDTA = kyselinu etyléndiamintetraoctovú (Aldrich, 99 %), akrylamid (Merck, 99 %), *N, N'* – metylénbisakrylamid (Merck, 98 %) a AIBN = α, α' – azoizobutyronitril (Fluka, 98 %).

V prípade použitia akrylamidovej sól-gélovej metódy sme postupovali nasledovne. Najskôr sme rozpustili stechiometrické množstvá jednotlivých reaktantov BaCO_3 , CaCO_3 , CuO a Re v kyseline dusičnej. Katióny Cu^{2+} a Re^{7+} sme jednotlivo zmiešali s EDTA v pomere 1:1. Prídavok EDTA tvorí s jednotlivými kationmi cheláty, čím sa zabráni reakcii medzi týmito kationmi a akrylamidom. Hodnota pH bola upravená prídavkom amoniaku na hodnotu približne rovnú 3 kvôli lepšej komplexotvornosti jednotlivých kationov. Nakoniec sme jednotlivé roztoky zmiešali spolu. Na 150 ml pripraveného roztoku sme použili 10 g akrylamidu (polymerizátor), 1 g *N, N'* – metylénbisakrylamidu (zakončovateľ reťazcov) a 100 mg AIBN (iniciátor) na uskutočnenie polymerizácie, ktorá je ľahšie dosiahnuteľná zahrievaním roztoku na 80 °C. Výsledkom zahrievania je stabilný gél. Gél bol následne žiháný v muflovej peci pri teplote 350 °C 12 hodín. Získaný xerogél, mimoriadne porézny materiál, bol zhomogenizovaný v keramickej trecej miske a žiháný pri teplote 600 °C 12 hodín. Výsledný prášok bol žiháný pri teplote 840 °C 18 hodín, znova zhomogenizovaný a prežiháný pri teplote 840 °C 36 hodín.

Močovínová metóda bola uskutočňovaná nasledovným spôsobom. Stechiometrické množstvá jednotlivých reaktantov BaCO_3 , CaCO_3 , CuO a Re sme rozpustili v kyseline dusičnej. Jednotlivé roztoky sme zmiešali spolu za vzniku svetlomodrého roztoku obsahujúceho potrebné katióny. Do roztoku sme potom pridali stechiometrické množstvo močoviny v pomere 1 : 3 ($n_{\text{katióny}} : n_{\text{močovina}}$), kde n vyjadruje látkové množstvo danej látky. Hodnota pH roztoku bola upravená prídavkom amoniaku na hodnotu približne rovnú 3. Prídavok močoviny podporuje väzbovosť medzi jednotlivými katiónmi v roztoku. Takto pripravený roztok sme za stáleho miešania zahrievali na teplotu 200 °C, pokiaľ nám nevznikla hustá pena. Vznik peny je sprevádzaný únikom hnedých pár oxidov dusíka. Výsledkom ďalšieho zahrievania bol vznik čierneho prášku. Pripravený prášok bol zhomogenizovaný a žíhaný pri teplote 600 °C 12 hodín. A nakoniec bol získaný prášok znova zhomogenizovaný a prežíhaný pri teplote 840 °C 36 hodín.

Homogenizácia a žihanie sú dôležité z hľadiska úplného prereagovania a kryštalizácie prášku. Pripravené prášky sú jemnozrnné (0.1 – 0.3 μm), vysokej čistoty a homogenity bez prítomnosti kryštalických fáz.

5.1.2 Príprava naprašovacích terčov

Polykryštalické naprašovacie terče stechiometrických zložení $\text{Re}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ a $\text{Re}_{0.15}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ sme pripravovali z prekursorových práškov rovnakých stechiometrických zložení. Naprašovací terč zloženia $\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ bol pripravený zmiešaním stechiometrických množstiev prekursorových práškov zloženia BaCuO_2 a Ca_2CuO_3 . Prekursorové prášky boli syntetizované pomocou akrylamidovej a močovínovej sál-gélovej metódy (viď podkapitola 5.1.1). Pripravené prášky boli následne zlisované do formy pelety pomocou matrice s priemerom 48 mm pri tlaku 64 MPa na plochu vyrobenej pelety. Po zlisovaní boli pelety žíhané pri teplote 910 °C počas 33 hodín na vzduchu.

5.1.3 Príprava CeO_2 oddeľovacích vrstiev

Na zlepšenie vlastností podložky R-zařiru bolo potrebné jeho prežihanie pri teplote 1000 °C počas 3 hodín na vzduchu. Vrstvy CeO₂ boli pripravené pomocou on-axis vysokofrekvenčného (vf) magnetronového naprašovania [95, 96]. Depozícia CeO₂ vrstvy o hrúbke 60 nm sa uskutočňovala v atmosfére Ar a O₂ v pomere 4 : 1 pri celkovom tlaku 50 Pa a teplote podložky 750 °C. Vysokofrekvenčný výkon pôsobiaci na terč bol 80 W. Podepozičné žihanie CeO₂ vrstiev (3 hodín pri teplote 1000 °C) je potrebné kvôli zlepšeniu $\Delta\omega$ hodnoty ω -krivky z (002) píku CeO₂. Pripravené vrstvy CeO₂ boli charakterizované difrakčnou analýzou (θ - 2θ spektrum, ω -krivky, ϕ -krivky). Hrúbka pripravených vrstiev bola získaná meraním zmeny stupňa výšky na povrchu vrstvy využitím Hobson Talystep profilometra a pomocou interferenčnej metódy (viď podkapitola 5.2.7).

Oddeľovacie vrstvy CeO₂ boli pripravované vo vákuovom zariadení Leybold-Heraus Vacumatic 2PS.

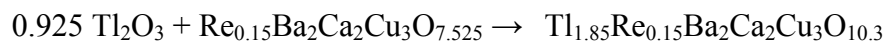
5.1.4 Príprava prekurzorových vrstiev

Prekurzorové vrstvy zloženia Re_{0.1}Ba₂Ca₂Cu₃O_y, Re_{0.15}Ba₂Ca₂Cu₃O_y a Ba₂Ca₂Cu₃O_y boli pripravované vo vákuovom zariadení Leybold-Heraus Vacumatic 2PS.

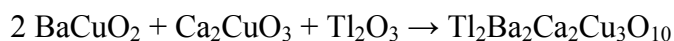
Na jednotlivé podložky sme deponovali amorfné prekurzorové vrstvy pomocou vysokofrekvenčného (vf) magnetronového naprašovania z polykryštalických terčov zloženia, Re_{0.1}Ba₂Ca₂Cu₃O_y, Re_{0.15}Ba₂Ca₂Cu₃O_y a Ba₂Ca₂Cu₃O_y. Depozícia sa uskutočňovala v argónovej atmosfére pri tlaku 20 Pa s naprašovacou rýchlosťou ~ 0.3 nm/s pri vysokofrekvenčnom výkone 80 W pri izbovej teplote. Čas naprašovania bol volený tak, aby sme získali vrstvy s hrúbkou približne 300 nm. Pri naprašovaní sme využívali on-axis usporiadanie. Hrúbka pripravených vrstiev bola meraná využitím Hobson Talystep profilometra a pomocou interferenčnej metódy (viď podkapitola 5.2.7). Pripravené prekurzorové vrstvy boli následne použité na prípravu tenkých supravodivých vrstiev na báze tália.

5.1.5 Príprava talinačných peliet

Talinačné pelety sme pripravovali zmiešaním stechiometrických množstiev prekursorového prášku a oxidu tálitého v daných pomeroch:



a

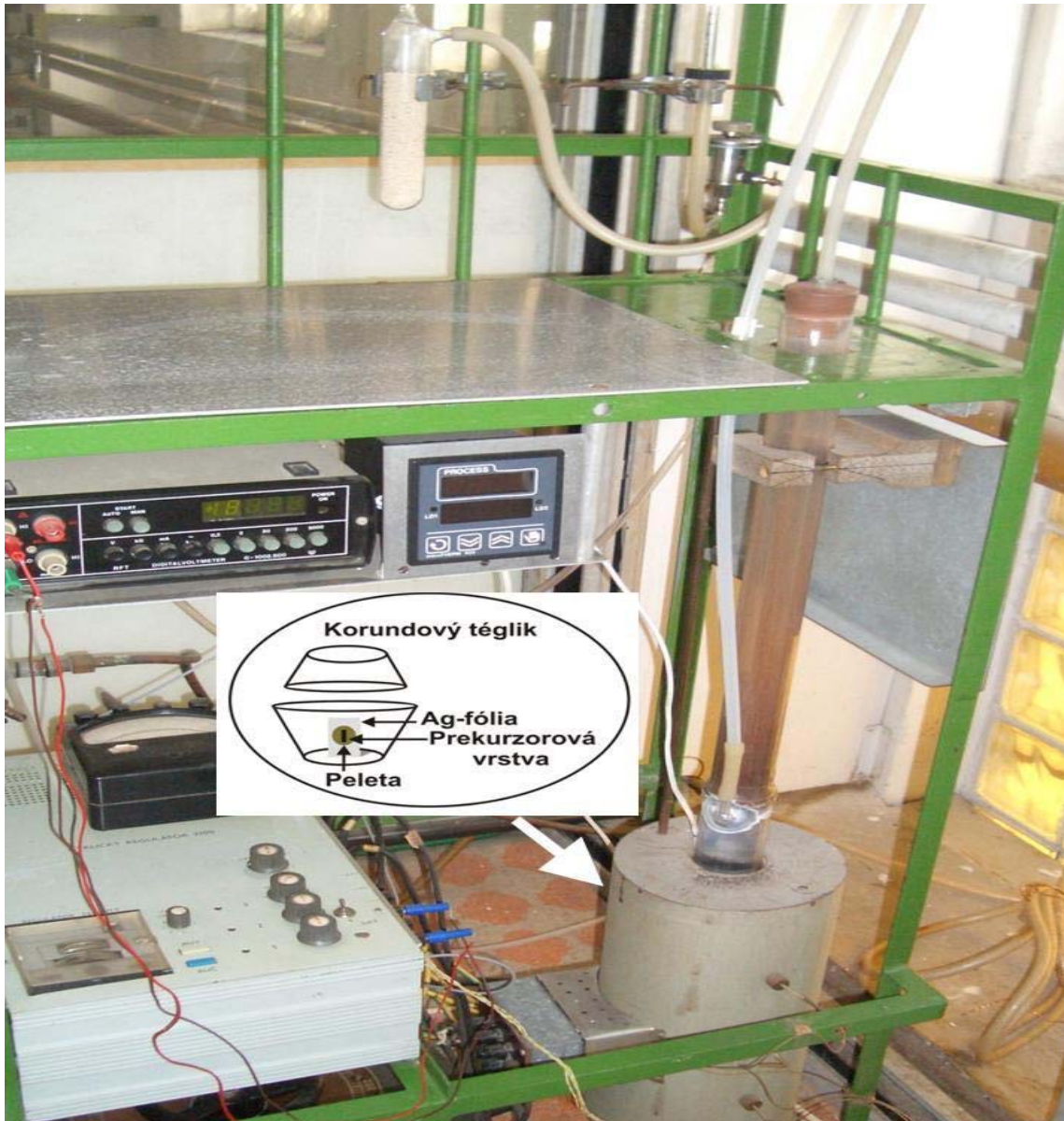


Prášky sme následne zhomogenizovali v achátovej miske. Pripravený prášok sme zlisovali pomocou matric s priemerom 10 a 20 mm pri tlaku 2.5 tony na plochu vyrobenej pelety. Pelety sme potom používali pri talinácii prekursorových vrstiev ako zdroj tália.

5.1.6 Talinácia prekursorových vrstiev

Pripravené prekursorové vrstvy $\text{Re}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, $\text{Re}_{0.15}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ a $\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ sme talinovali v atmosfére kyslíka s využitím talinačných peliet zloženia $\text{Tl}_{1.85}\text{Re}_{0.15}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10.3}$ a $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$.

Pri talinácii sme využívali dvojkrokovú (ex-situ) metódu s jednozónovým usporiadaním v otvorenom systéme. Talinačná peleta spolu s prekursorovou vrstvou boli umiestnené v striebornej fólii a vložené do korundového kelímka s vrchnákom. Pri teplote nad 700 °C je striebro priepustné pre kyslík, čím je umožnená talinácia v atmosfére kyslíka. Prekursorová vrstva bola umiestnená na pelete obsahujúcej tálium tak, aby sa jej dotýkala celým svojím povrchom. Prekursorová vrstva a zdrojová peleta boli žihané vo vertikálnej kremennej trúbkovej peci (obr. č. 13). Talinácie sa uskutočňovali pri teplotách 850, 860 a 880 °C a časoch talinácie 30, 45 a 60 minút.

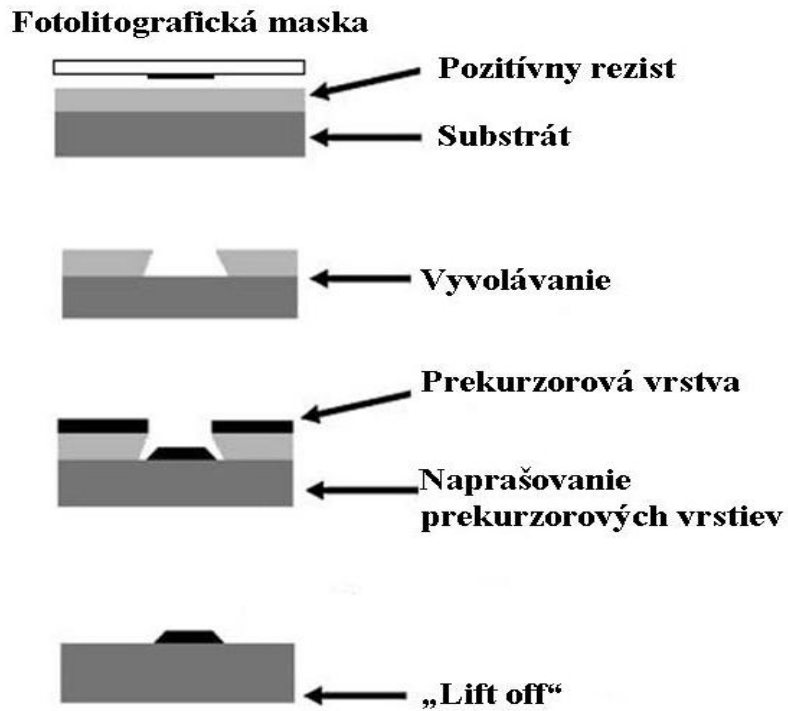


Obr. č. 13: Schéma aparatury talinačného žihania.

5.1.7 Tvarovanie tenkých supravodivých vrstiev na báze Tl

Pri tvarovaní vysokoteplotných supravodivých vrstiev na báze Tl sme využívali fotolitografickú techniku lift off (obr. č. 14). Najprv sme si na podložku naniesli vrstvu pozitívneho rezistu o hrúbke $\sim 1.5 \mu\text{m}$. Pripravená rezistová vrstva bola následne modifikovaná použitím chlórbenzénu, ktorý umožňuje podsekávanie vrstvy rezistu. Oblasť s rezistom je potom

ožiarená UV svetlom, tento proces sa nazýva expozícia. Na definované štruktúry v reziste bola deponovaná prekurzorová vrstva pomocou vŕ magnetronového naprašovania pri izbovej teplote. Po naprašovaní bola vzorka ponorená do acetónu, čím dochádza k zdvihnutiu rezistovej vrstvy a získaniu požadovanej štruktúry.



Obr. č. 14: Základné kroky lift off techniky tvarovania.

5.2 Charakterizácia pripravených tenkých supravodivých vrstiev na báze tália

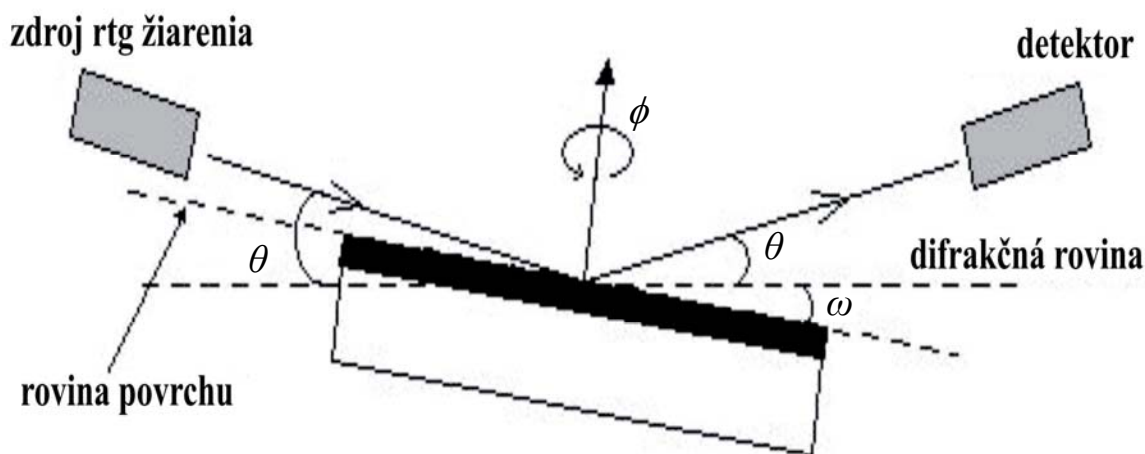
5.2.1 Röntgenová difrakčná analýza

Difrakčná (RTG) analýza je metóda, ktorá sa používa na určenie fázového zloženia, kryštálovej štruktúry a kryštalografickej orientácie supravodivých materiálov.

Difrakcia je jedným z javov, ktoré sa prejavujú pri interferencii žiarenia s látkou. Ak ožarujeme kryštál monochromatickým žiarením s vlnovou dĺžkou λ , odraz na osnove mriežkových rovín s medzirovinnou vzdialenosťou d_{hkl} nastane len pri vhodnej orientácii kryštálu a primárneho žiarenia, a to je vtedy, keď primárne žiarenie dopadá na kryštál pod uhlom θ splňujúcim Braggovu rovnicu:

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda, \quad (12)$$

kde: d_{hkl} – medzirovinná vzdialenosť osnove mriežkových rovín, θ – uhol, ktorý zvierajú dopadajúci lúč a roviny vzorky, λ – vlnová dĺžka dopadajúceho žiarenia, n – difrakčné maximum (vždy je to celé číslo). V tejto konfigurácii sa uhol ω rovná nule (obr. č. 15).



Obr. č. 15: Schematické znázornenie rtg difraktometra v Bragg-Brentanovom usporiadaní (uhol $\omega = 0$) a v ω geometrii a ϕ geometrii.

Na identifikáciu jednotlivých fáz v talinovaných vrstvách sme využívali meranie pomocou difrakcie röntgenových lúčov v Bragg-Brentanovom usporiadaní. Pri tejto metóde difraktujú len tie roviny, ktoré sú rovnobežné s povrchom podložky a umožňuje nám to určiť c orientáciu vrstvy. Ak má vzorka os c orientovanú kolmo k povrchu, v difrakčnom zázname sa objavujú len píky ($00l$). Toto usporiadanie však nedáva dostatočnú informáciu o miere usporiadanosti, odklonu osi c od normály k povrchu podložky v jednotlivých kryštáloch a o orientácii materiálu v rovine podložky. Kvôli tomu sa využíva meranie v ω geometrii (ω -krivka), kde sa mení uhol ω , teda vzorku naklápame a uhol θ spĺňa Braggovu podmienku pre difrakciu. Mierou usporiadanosti vrstvy v smere kolmom k podložke je šírka ω -krivky v polovičnej výške maximálnej intenzity, tzv. polšírka ($\Delta\omega$, FWHM), na základe čoho získavame informáciu o rozorientácii vrstvy v smere osi c .

Otáčaním vzorky okolo osi kolmej na povrch vrstvy (ϕ -krivky) je možné získať informáciu o orientácii vrstvy v a - b rovine. V tomto prípade sú kryštalografické roviny rovnobežné s povrchom vzorky a neposkytujú tak požadované informácie. Avšak, kombináciou difrakcie od naklonených rovín vzhľadom na povrch vrstvy a otáčania okolo osi rovnobežnej s povrchom vrstvy získavame informáciu o orientácii vrstvy v a - b rovine.

Na určovanie kryštalickej štruktúry pripravených prekurzorových práškov, oddeľovacej vrstvy CeO₂ a pripravených táliových fáz sme použili röntgenovú difrakčnú analýzu. Difrakčné merania boli robené na HZG4 difraktometri so štandardným θ - 2θ snímaním pri Bragg-Brentanovom usporiadaní so žiarením CuK _{α} ($\lambda = 0.15406$ nm) a na difraktometri BRUKER AXS D8 DISCOVER s rotačnou Cu anódou.

5.2.2 Snímanie povrchu vzoriek elektrónovým mikroskopom

Skenovacia elektrónová mikroskopia (scanning electron microscopy – SEM) patrí k štandardným analytickým metódam, ktoré sa využívajú na štúdium rôznych druhov materiálov, teda aj supravodivých materiálov, čím sa získavajú dôležité informácie o mikroštruktúre, homogenite, porozite a drsnosti pripravených vrstiev, ako aj o spojitosti jednotlivých zŕn. Touto metódou je možné zobrazovanie povrchu vzoriek pri zväčšení do 100 000.

Elektrónový mikroskop využíva na emisiu primárneho lúča elektrónov autoemisnú katódu. Elektróny sú fokusované systémom šošoviek, čím sa dosiahne teoretické rozlíšenie 2 nm.

V skutočnosti je táto hodnota väčšia v dôsledku rušenia elektromagnetickým poľom a podobne. Elektróny sú urýchľované napätím 10 kV. Dopadajúce primárne elektróny vyžarujú zo vzorky sekundárne elektróny, ktorých energia je okolo 50 eV. Tie dopadajú na detektor, kde registrujeme impulz. Elektrónov vyrazených z priehlbín na povrchu vzorky je registrovaných menej, preto sa zobrazujú ako tmavšie miesta na fotografii. Z vyvýšených častí sa registruje viac emitovaných elektrónov, teda sú zobrazované ako svetlejšie miesta.

Na vyhodnotenie povrchu vzoriek sme použili fotografie získané pomocou elektrónového skenovacieho mikroskopu (SEM) HITACHI S-800.

5.2.3 Meranie $R(T)$ charakteristík

Meranie teplotnej závislosti odporu supravodiča $R(T)$ poskytuje primárnu informáciu o pripravenej supravodivej vrstve. Z dôvodu vylúčenia vplyvu termonapätia a kontaktných potenciálov sa meranie odporu uskutočňuje štvorbodovou metódou a väčšinou pre obidve polarít prúdu, pričom odpor vzorky sa určuje z rozdielov napätí obidvoch meraní. Na kontaktovanie sa používajú materiály s čo najnižším prechodovým odporom, napr. strieborné pasty a indiové kontakty. Presnosť snímania teploty v experimentálnej aparatúre je ovplyvňovaná stabilitou teploty, tepelným kontaktom medzi vzorkou a teplomerom, kvalitou a citlivosťou teplomeru v danom rozsahu teplôt. Ako teplomery sa používajú termočlánky alebo odporové teplomery.

Priebeh teplotnej závislosti odporu vzorky do supravodivého stavu nie je skokový. Dochádza ku vzniku prechodovej oblasti v závislosti od čistoty a homogenity pripravenej vrstvy a môže dosahovať aj niekoľko Kelvinov. Preto je potrebné definovať viaceré kritické teploty charakterizujúce prechod.

Závislosť odporu od teploty je charakterizovaná nasledujúcimi parametrami (obr. č. 16):

→ teplota T_{on} (onset) – začiatok prechodu z normálneho stavu do supravodivého stavu, kedy prichádza k odklonu od lineárneho alebo linearizovaného priebehu v normálnom stave, pretože v dôsledku prechodu zín do supravodivého stavu sa zrná vo vrstve stávajú supravodivými. Tomuto bodu prináleží aj hodnota odporu R_{on} .

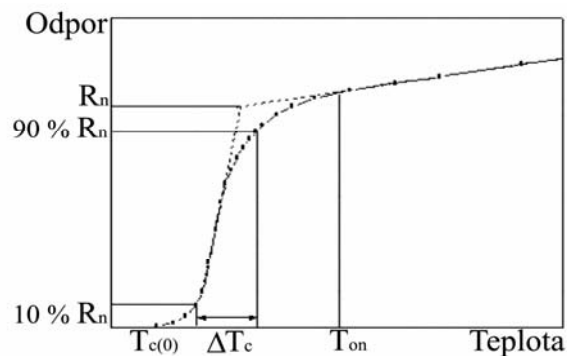
→ teplota T_{cm} – teplota, pri ktorej $R = 0.5 R_{\text{on}}$.

→ teplota $T_{c(0)}$ – teplota, pri ktorej odpor pripravenej vrstvy klesne na nemerateľne malú (nulovú) hodnotu. Pri tejto teplote prechádza do supravodivého stavu aj materiál medzi zrnami vrstvy.

→ odpor R_{300} (resp. merný odpor φ_{300}) vrstvy v normálnom stave pri teplote 300 K.

Šírka odporového prechodu ΔT_c je definovaná ako teplotný rozdiel medzi 10 % a 90 % odporu R_n , ktorý je definovaný ako priesečník extrapolácie normálneho stavu vrstvy a časti prudkého poklesu odporu pri prechode do supravodivého stavu.

Pri teplote T_{on} začína prechádzať do supravodivého stavu čoraz väčší počet zrn a odpor klesá postupne strmo k nule. Celá vrstva vrátane materiálu medzi zrnami sa pri teplote $T_{c(0)}$ začína správať supravodivo. Materiál medzi zrnami nie je vždy supravodivý, vtedy sa to na zázname prejaví ako dlhý nízkoodporový chvost v oblasti nulového odporu.



Obr. č. 16: Modelová $R(T)$ charakteristika supravodivej vzorky s vyznačenými parametrami.

Závislosti odporu od teploty pripravených tenkých vrstiev na báze Tl boli merané jednosmernou štvorbodovou metódou. Vzorky boli umiestnené na špeciálnej meracej hlavici so zabudovaným okulibrovaným termometrom (varikap s presnosťou ± 0.25 K). Na meraciu hlavicu bola možnosť pripojenia elektromagnetu v prípade merania charakteristík ovplyvňovaných magnetickým poľom.

Meracia hlavica so vzorkou sa vkladala do Dewarovej nádoby s kvapalným héliom a nameraná závislosť odporu od teploty bola snímaná a spracovaná automatickým meracím systémom pomocou počítača. Zo závislostí sme určovali nasledovné parametre prechodu: T_{on} , T_{cm} , $T_{c(0)}$.

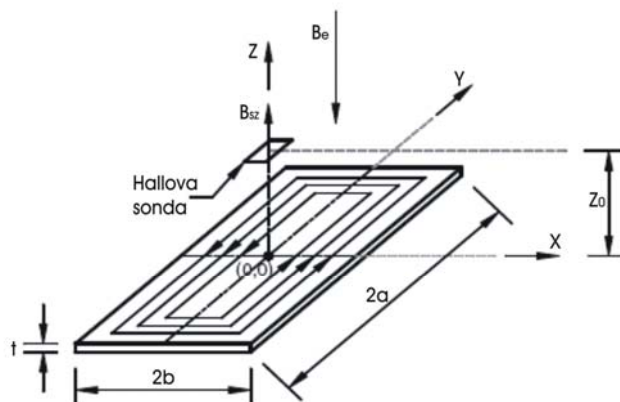
5.2.4 Magnetické merania s využitím Hallovej sondy

Magnetické meranie s využitím Hallovej sondy patrí k bezkontaktným metódam merania magnetického poľa vyvolaného zamrazenými prúdmi vo vzorke. Na základe tohto merania je možné získať informáciu o kritickej prúdovej hustote J_c supravodiča, o závislosti prúdu od napätia (E - J) a o homogenite pripravenej vzorky. Táto metóda tiež umožňuje zistiť, aký druh prúdu tečie v meranej vzorke (či ide o vnútrozrnové, resp. medzizrnové prúdy), čím získavame veľmi dôležitú informáciu z hľadiska technológie prípravy vysokoteplotných supravodivých vrstiev.

Táto metóda je v porovnaní s transportnými meraniami schopná detekovať veľmi nízke hodnoty elektrického poľa. Pri meraní je vzorka umiestená v strede medeného magnetu, ktorý produkuje magnetické pole orientované kolmo na rovinu vzorky a umožňuje meniť rýchlosť zmeny poľa dB_e/dt . Využívali sme dva typy meraní:

1. Meranie v statickom režime:

Vonkajšie magnetické pole sa mení v rozmedzí od $0 \rightarrow B_e \sim 0.2 \text{ T} \rightarrow 0$, čím sa vo vzorke indukujú perzistentné magnetické prúdy, ktoré vytvárajú vo vzorke a jej okolí magnetické pole. Toto magnetické pole je merané pomocou Hallovej sondy s aktívnou plochou o veľkosti približne $100 \times 100 \text{ }\mu\text{m}$. Hallova sonda sa pohybuje v blízkosti vzorky (vo vzdialenosti z_0 od vzorky) a sníma sa magnetické pole (obr. č. 17). Tvar profilu magnetického poľa vzorky nám určuje, či sú prúdy indukované v zrnách, alebo v medzizrnnom prostredí. Detaily merania sú opísané v [97]. Je dôležité uviesť, že elektrické pole E v statickom režime je veľmi malé ($E \ll 1 \text{ }\mu\text{V/cm}$) a je regulované zánikom magnetického toku, ktorý je vyvolaný magnetizačnými prúdmi. Kritické prúdy namerané touto metódou sú zvyčajne menšie ako tie, ktoré sú získané pomocou transportných meraní.



Obr. č. 17: Schéma merania: z_0 – vzdialenosť medzi vzorkou a sondou, $2a$ – dĺžka vzorky, $2b$ – šírka vzorky, t – hrúbka vrstvy, B_e – vonkajšie magnetické pole, B_{sz} – kolmá zložka meraného magnetického poľa vyvolaného magnetizačnými prúdmi.

2. Meranie v dynamickom režime:

Týmto meraním sa získavajú E - J charakteristiky a hodnoty kritickej prúdovej hustoty J_c . Medený magnet produkuje magnetické pole vo forme trojuholníkových impulzov $0 \rightarrow B_{em} \rightarrow 0 \rightarrow -B_{em} \rightarrow 0$ s konštantou dB_e/dt (kde B_{em} je amplitúda vonkajšieho magnetického poľa B_e). Signál meraný pomocou Hallovej sondy je úmerný magnetickému poľu nad stredom vzorky B_{sz} a je zaznamenávaný ako funkcia B_e .

Hysterézne slučky $B_{sz} = f(B_e)$ sú merané pri rôznych hodnotách dB_e/dt . Zo súboru slučiek $B_{sz} = f(B_e)$ môžeme získať závislosť prúdovej hustoty od elektrického poľa [98].

Merania môžu byť uskutočňované v rôznych miestach pozdĺž vzorky, na základe čoho získavame informáciu o homogenite vrstvy v jednotlivých oblastiach vzorky.

Magnetické merania v statickom aj dynamickom režime boli robené pri teplote kvapalného dusíka (77 K) a atmosferickom tlaku.

5.2.5 Magnetooptické merania

Magnetooptické zobrazovanie (magneto-optical imaging) sa využíva na študovanie vplyvu spojitosti zŕn na mikroskopickú kritickú prúdovú hustotu tenkých vysokoteplotných supravodivých vrstiev s priestorovým rozlíšením približne 5 μm a rozlíšením magnetického poľa 10 μT . Týmto meraním sa získava korelácia medzi lokálnou spojitosťou zŕn a zmenou makroskopickej kritickej prúdovej hustoty. Táto metóda je založená na jave magnetooptického zobrazovania, na základe ktorého je možné zobrazit' prenikanie magnetického toku v závislosti od štruktúrnych a elektrických vlastností pripravených vysokoteplotných supravodičov [99].

Aplikáciou pozdĺžneho pnútia na vzorku dochádza k zmene vo vnútri štruktúry zrna, a následne je možné skúmať vplyv tejto zmeny na kritickú prúdovú hustotu v reálnom čase s magnetooptickým zobrazovaním. Meranie distribúcie magnetického poľa v supravodivej vrstve bolo uskutočňované pomocou magnetooptickej metódy. Indikátor (železo-granátový) s rovinnou magnetizáciou sa otáča v rovine polarizácie lineárne polarizovaného svetla úmerne k lokálnemu magnetickému poľu (Faradayov efekt). Tento indikátor je umiestnený na povrchu supravodivej vrstvy v kryostate, ktorý je chladený kvapalných héliom. Zobrazenie intenzity polarizovaného svetla zodpovedajúcej distribúcii magnetického poľa bolo získané pomocou optického polarizovaného mikroskopu, digitálnej CCD kamery a počítača. Merania boli uskutočnené pri magnetickom poli v rozmedzí 0 – 0.05 T a v intervale teplôt od 6 do 80 K.

5.2.6 Mikrovlnné absorpčné merania

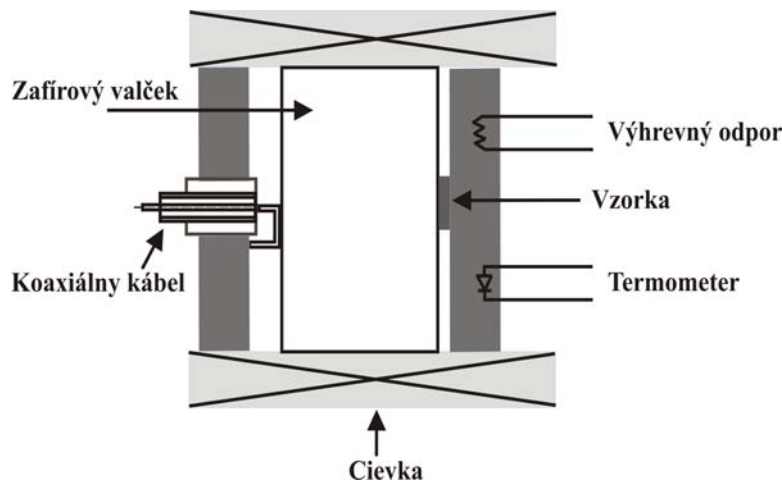
Mikrovlnná charakterizácia tenkých vysokoteplotných supravodivých vrstiev bola uskutočňovaná v rezonátore typu TE_{011} , kde vrstva tvorí časť povrchu steny rezonátora (pri tomto móde nie je potrebný galvanický kontakt, pretože prúdy sú vo vrstve indukované vysokofrekvenčným magnetickým poľom).

Pomerné meranie kvality rezonátora (so vzorkou a bez vzorky) v nulovom magnetickom poli dáva závislosť relatívnej zmeny kvality Q/Q_0 od teploty. Informácia doplňuje $R(T)$ meranie (jednosmerné) v oblasti $R = 0$.

Meranie premagnetovávaním v jednosmernom magnetickom poli $B_a \leq 4$ mT modulovanom nízkofrekvenčnou zložkou (330 Hz), $B_{\text{mod}} < 0.2$ mT dáva absorpčnú zložku

$\delta P(B_a)$ meranú rezonátorovou metódou, ktorá je silne závislá od B_a v oblasti $B_a \leq 0.1$ mT pre prípad josephsonovských spojov (JS) medzi zrnami a hysteréznou závislosť v prípade, že prúdy medzi zrnami sú supravodivé a straty sú vírového charakteru (VS).

Prvý typ (JS) strát je obyčajne v oblasti $T \approx T_{c(0)}$ a straty vírového charakteru sú v oblasti $T \ll T_{c(0)}$.



Obr. č. 18: Schéma prevedenia meracieho rezonátora na meranie vrstiev.

5.2.7 Meranie hrúbky pripravených vrstiev

Hrúbka pripravených vrstiev bola meraná pomocou stylus profilometrie a interferenčnej metódy. Stylus profilometria je metóda zameraná na meranie nerovností pomocou hrota, ktoré sú spôsobené zmenou stupňa výšky na povrchu vzorky. Toto meranie môže byť rozdelené na dva typy, a to na meranie povrchových tvarov vrstvy, alebo na meranie nerovnosti povrchu vytvarovaním vrstvy do ideálneho vzoru. Meraná nerovnosť má menšiu periódu ako meraná zmena spôsobená vytvorením vzoru na povrchu, z tohto dôvodu meranie nerovností vyžaduje vysoké kolmé a postranné rozlíšenie. Toto meranie je ideálne na meranie hrúbky vrstiev využitím určitého schodu vytvarovanej štruktúry.

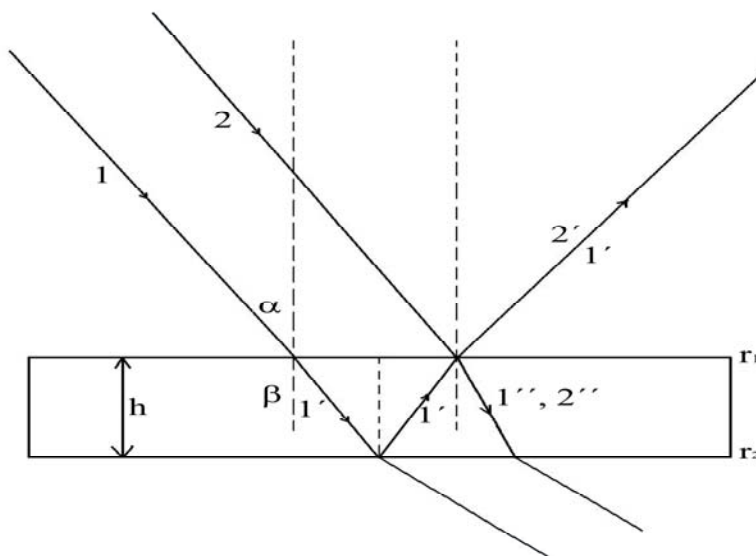
Interferenčné metódy sú založené na interferencii svetla pri dopade na tenkú vrstvu. Elektromagnetické žiarenie sa na fázovom rozhraní sčasti odráža, sčasti ním prechádza, pričom sa láme a v prostredí sa sčasti absorbuje. V zásade je možné interferenciu pozorovať pri odrazenom svetle, ako aj pri prechádzajúcom svetle. Pri interferencii pomocou odrazeného svetla

sa lúč 1 (obr. č. 19), ktorý sa po lome do vrstvy a odraze na dolnom rozhraní odrazí späť a interferuje s lúčom 2, ktorý sa iba odrazil od rozhrania r_1 . Interferencia nastáva aj v prípade prechádzajúceho svetla. Lúč $1''$, ktorý sa opäť odrazil od horného rozhrania r_1 a po lome vystúpil z vrstvy dolným rozhraním r_2 , interferuje s lomeným lúčom $2''$. Podmienkou zosilnenia žiarenia je, aby dráhový rozdiel oboch interferujúcich lúčov sa rovnal celistvému násobku vlnovej dĺžky (monochromatického) žiarenia. Dráhový rozdiel interferujúcich lúčov sa dá vyjadriť výrazom:

$$\delta = 2nh \cos \beta, \quad (13)$$

kde n je indexom lomu materiálu tenkej vrstvy a h je hrúbka vrstvy. Ak na vrstvu dopadá monochromatické svetlo vlnovej dĺžky λ_0 , maximálne zosilnené žiarenie bude vznikať vtedy, keď bude splnená podmienka:

$$2nh \cos \beta = k \lambda_0. \quad (14)$$



Obr. č. 19: Interferencia na tenkej vrstve.

Pri meraní hrúbky vrstiev sa často používa polychromatické biele svetlo. V takom prípade sa sfarbenie vrstvy javí podľa toho, ktoré vlnové dĺžky sa zosilnili, a ktoré zoslabili pri interferencii a podľa farby je možné priamo určovať hrúbku vrstvy.

Meranie hrúbky pripravených vrstiev bolo uskutočnené využitím merania zmeny stupňa výšky pomocou prístroja Hobson Talystep profilometer a pomocou mikroskopu Interphako Carl Zeiss Jena, na ktorom sa uskutočňovali interferenčné merania.

VI. VÝSLEDKY A DISKUSIA

6.1 Príprava a porovnanie prekursorových práškov vhodných pre realizáciu supravodivých vrstiev na báze Tl

Prekursorové prášky sú veľmi dôležité z hľadiska prípravy tenkých supravodivých vrstiev na báze tália. Využívajú sa ako na prípravu naprašovacích terčov, z ktorých sa deponujú prekursorové vrstvy, tak na prípravu talinačných peliet, ktoré slúžia ako zdroj Tl pri samotnej talinácii.

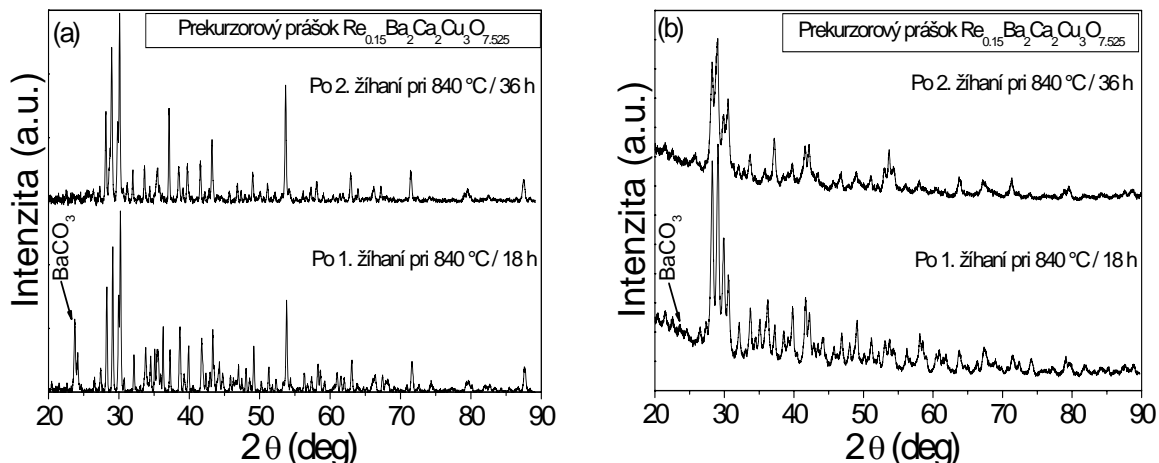
Pod pojmom prekursor sa rozumie materiál, ktorý vzniká prereagovaním jednotlivých reaktantov potrebných pre prípravu daného supravodiča, v našom prípade obsahuje prekursor tieto prvky (Re)-Ba-Ca-Cu-O. Príprava prekursora sa uskutočňuje zlúčením jednotlivých zložiek vo forme oxidov, uhličitanov alebo dusičnanov. Metódy, ktoré sa používajú pri syntéze prekursorov, môžeme rozdeliť na reakcie v pevnej fáze a na sól-gélové metódy.

V našich experimentoch sme sa zamerali na sól-gélovú metódu prípravy prekursorových práškov, pretože umožňuje dosiahnutie homogénnej zmesi všetkých potrebných zložiek na atómovej úrovni pri nižších reakčných teplotách a kratších časoch žihania. Základom sól-gélovej metódy je rozpustenie jednotlivých kationov a ich následná gelifikácia využitím polymerizačného procesu. Práca s takto pripraveným gélom je jednoduchá. Jeho sušením vzniká xerogél, ktorý sa pomocou žihania mení na zmes oxidov (Re₂O₇)-BaO-CaO-CuO. Výsledný prášok je jemnozrný, homogénny a vysokej čistoty. Detailnejší postup prípravy je opísaný v časti 5.1.1.

Prekursorový prášok zloženia Re_{0.15}Ba₂Ca₂Cu₃O_{7.525} sme pripravovali využitím dvoch typov sól-gélových metód, a to akrylamidovej [93] a močovínovej [94] sól-gélovej metódy. V oboch prípadoch sa nám podarilo pripraviť jemnozrné a homogénne prášky.

Pripravené prekursorové prášky sme kontrolovali pomocou difrakčnej práškovej analýzy. Kvalita pripravených práškov je závislá od prítomnosti uhličitanov (hlavne BaCO₃), ktoré zhoršujú vlastnosti finálnych supravodivých vrstiev. Pokiaľ sa v zázname nachádzali takéto difrakcie, bolo potrebné prášok znova zhomogenizovať a prežehať až do ich úplného vymiznutia.

Na obrázku č. 20a a 20b sú znázornené difrakčné záznamy vyžíhaných prekurzorových práškov zloženia $\text{Re}_{0.15}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.525}$ pripravených použitím akrylamidovej a močovinevej sól-gélovej metódy.



Obr. č. 20: Difrakčné záznamy prekurzorových práškov zloženia $\text{Re}_{0.15}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.525}$ pripravených pomocou akrylamidovej (a) a močovinevej sól-gélovej metódy (b).

Na RTG záznamoch môžeme vidieť, že prekurzorový prášok pripravený použitím akrylamidovej metódy obsahoval difrakciu patriacu BaCO_3 ($2\theta = 24^\circ$) po prvom žíhaní (840 °C, 18 h), druhým žíhaním sa podarilo odstrániť nežiadúci uhličitan (obr. č. 20a). V prípade prekurzorového prášku pripraveného močovinou metódou sa v difrakčnom zázname nenachádzali takéto reflexie už po prvom žíhaní (obr. č. 20b).

Použitie akrylamidovej a močovinevej sól-gélovej metódy vykazuje vysokú reprodukovateľnosť prípravy prekurzorových práškov, ktoré sú vhodné pre realizáciu ako naprašovacích terčov, tak aj talinačných peliet. V oboch prípadoch sme pripravili jemnozrnné prášky (veľkosť častíc 0.1 – 0.3 μm) vysokej čistoty a homogenity. Avšak, močovinová metóda sa zdá byť výhodnejšou alternatívou, pretože umožňuje pripraviť stabilné prášky už po kratšej dobe žíhania. Táto metóda je teda rýchlejšou a lacnejšou možnosťou prípravy prekurzorov neobsahujúcich nežiadúce uhličitan.

6.2 Vplyv reakčných podmienok na vznik tenkých supravodivých vrstiev zloženia $Tl(Re)-Ba-Ca-Cu-O$

Kvôli vysokej toxicite tália a jej oxidov je príprava tenkých supravodivých vrstiev veľmi zložitá, a preto sa najčastejšie pripravujú dvojkrokovou metódou. Prvý krok zahŕňa depozíciu prekursorovej vrstvy s obsahom, alebo bez obsahu tália na vybraný typ podložky. Druhý krok sa nazýva talinácia, ide o žihanie pripravených prekursorových vrstiev v prítomnosti zdroja tália (talinačnej pelety).

Oddelenie kryoelektroniky na EIÚ SAV sa príprave a štúdiu vlastností TBCCO materiálov venuje už niekoľko rokov. Štandardne sa na prípravu tenkých vrstiev používa talinácia v otvorenom systéme pri $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ / 45 min / O_2 . Takto pripravené vrstvy obsahujú spravidla Tl-2212 fázu. Ako podložka sa najčastejšie používa R-zafír s CeO_2 oddeľovacou vrstvou.

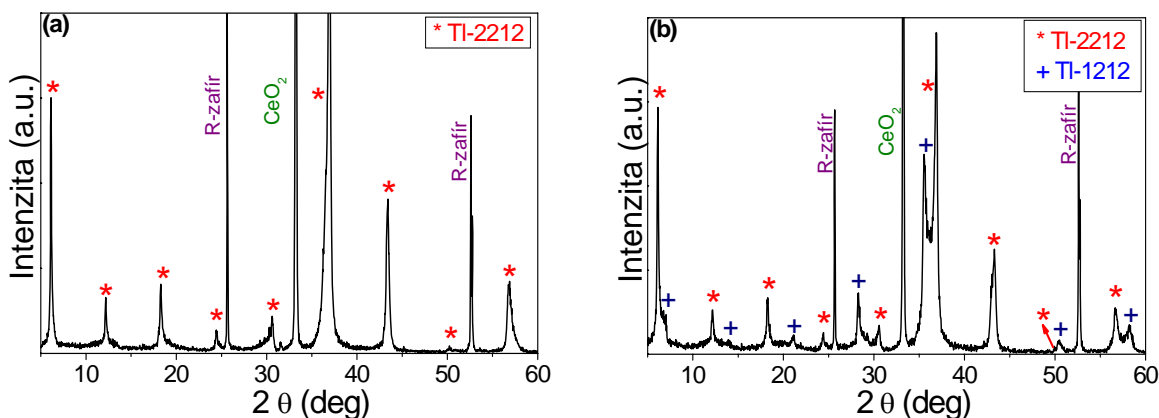
Tenké vrstvy obsahujúce fázu Tl-2212 je oveľa jednoduchšie pripraviť v otvorenom systéme talinácie, ako fázy Tl-2223 a Tl-1223. Následkom fázovej transformácie, ako aj štruktúrnej podobnosti týchto fáz môžu počas prípravy tenkých vrstiev fázy Tl-2223 vznikajú zrastové štruktúry typu 2212/2223 alebo 1223/2223. Pripraviť vrstvu obsahujúcu čistú fázu Tl-2223 je bez dopovania veľmi zložitá [80]. Syntéza tenkých vrstiev vysokoteplotných supravodičov na báze Tl si preto vyžaduje presnú rovnováhu medzi vysokou teplotou, ktorá je potrebná pre vznik supravodivej fázy a vysokou prchavosťou tália pri tejto teplote.

V tejto podkapitole sa venujeme sledovaniu vplyvu reakčných podmienok (teplota, čas talinácie a parciálny tlak Tl, ktorý ovplyvňujeme obsahom Tl_2O_3 v talinačnej pelete) na finálne vlastnosti pripravených supravodivých vrstiev na báze Tl s cieľom pripraviť vrstvu obsahujúcu fázu Tl-2223.

Prekursorové vrstvy zloženia $Re_{0.1}Ba_2Ca_2Cu_3O_y$ deponované na podložku R-zafíru s CeO_2 oddeľovacou vrstvou sme talinovali v prítomnosti talinačných peliet zloženia $Tl_{1.85}Re_{0.15}Ba_2Ca_2Cu_3O_z$ (peleta A) a $Tl_{0.925}Re_{0.15}Ba_2Ca_2Cu_3O_z$ (peleta B). Talinácia sa uskutočňovala pri teplote 850 a $880\text{ }^{\circ}\text{C}$ počas 30, 45 a 60 minút v atmosfére kyslíka v otvorenom systéme talinácie. Prídavok rénia sme používali na zlepšenie chemickej stability naprašovacieho terča a prekursorových práškov potrebných pre prípravu vysokoteplotných supravodivých vrstiev

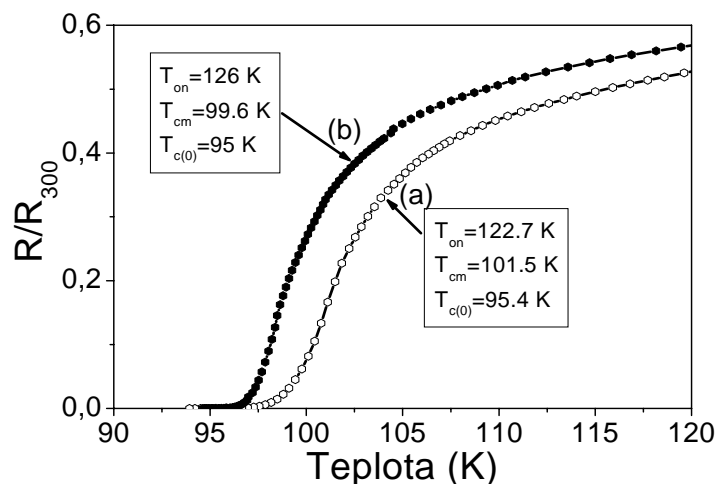
na báze Tl. Bližšie sa vplyvu Re budeme venovať v podkapitole 6.3. Pripravené vrstvy boli vo všetkých prípadoch čierne, homogénne, bez viditeľných defektov.

Najprv sme sledovali vplyv parciálneho tlaku Tl na fázové zloženie a supravodivé vlastnosti finálnych vrstiev. Parciálny tlak Tl bol ovplyvňovaný zmenou obsahu Tl v peletách. Prekursorové vrstvy sme talinovali použitím talinačných peliet A a B pri teplote 850 °C po dobu 45 minút. Na difrakčnom zázname (obr. č. 21a) môžeme vidieť, že v prípade použitia pelety zloženia A obsahuje pripravená vrstva iba *c*-orientovanú Tl-2212 fázu. Použitím pelety B s nižším obsahom Tl sa okrem Tl-2212 fázy formovala aj Tl-1212 fáza (obr. č. 21b), čo potvrdzuje, že Tl-1212 fáza vzniká žiňaním pri nižších parciálnych tlakoch Tl [23].



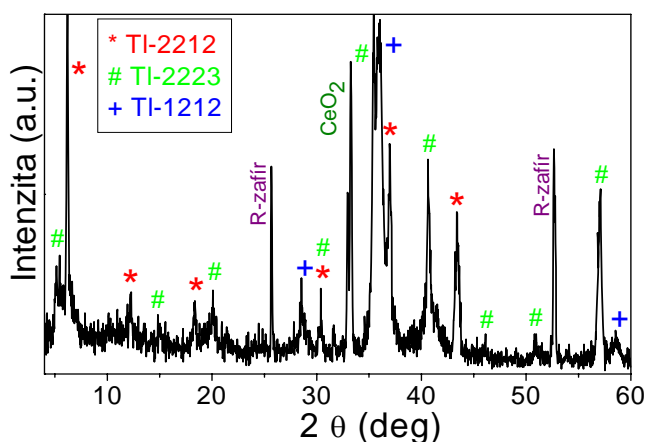
Obr. č. 21: Difrakčné záznamy tenkých supravodivých vrstiev pripravených talináciou pri teplote 850 °C / 45 min použitím pelety A (a) a pelety B (b).

Namerané hodnoty kritických teplôt pripravených vzoriek boli porovnateľné (obr. č. 22). Z toho môžeme usudzovať, že nižší obsah Tl v reakčnom systéme pri podmienkach talinácie 850 °C / 45 min vedie k formovaniu prímеси Tl-1212 v Tl-2212 fáze. Avšak, z meranie $R(T)$ závislosti vyplýva, že vznik tejto prímеси vo vrstve značne neovplyvňuje hodnoty kritických teplôt a nameraná charakteristika je pravdepodobne ovplyvňovaná hlavnou fázou Tl-2212 vznikajúcou vo vrstve.



Obr. č. 22: $R(T)$ závislosti tenkých supravodivých vrstiev pripravených talináciou pri teplote $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ / 45 min použitím pelety A (a) a pelety B (b).

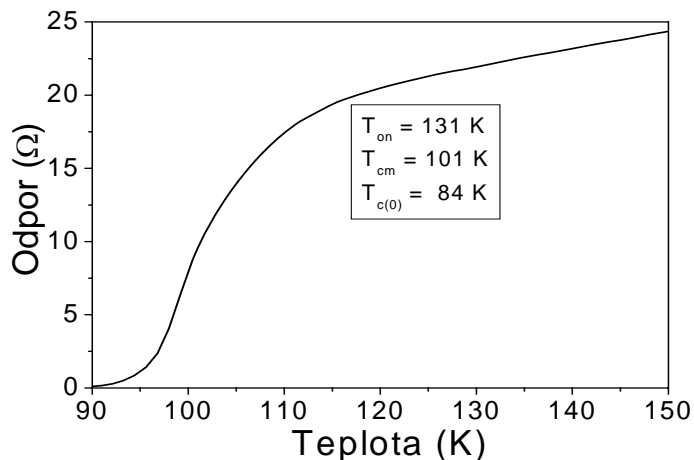
Reakčná cesta vzniku Tl-2223 fázy v otvorenom systéme zahŕňa Tl-2201 a Tl-2212 medzistupňové fázy nasledovne: prekursor \rightarrow Tl-2201 \rightarrow Tl-2212 \rightarrow Tl-2223 [33, 69]. Pre rast Tl-2223 fázy je potrebné žihanie pri vyšších teplotách a nižších obsahoch Tl v peletách [23].



Obr. č. 23: Difrakčný záznam tenkej supravodivej vrstvy pripravenej talináciou pri teplote $880\text{ }^{\circ}\text{C}$ / 45 min použitím pelety B.

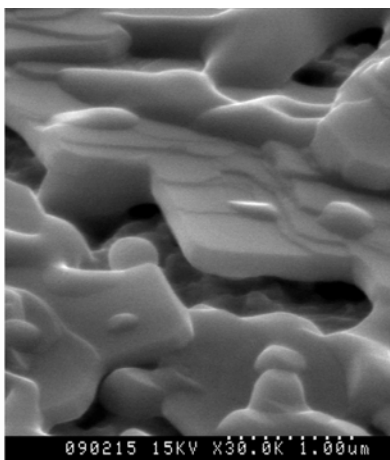
Talináciou prekursorovej vrstvy zloženia $\text{Re}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ v prítomnosti pelety A pri zvýšenej teplote ($880\text{ }^{\circ}\text{C}$) počas 45 minút došlo k vzniku iba Tl-2212 fázy rovnako, ako v prípade žihania pri teplote $850\text{ }^{\circ}\text{C}$. Avšak, v prípade talinácie vrstvy s peletou B sa podarilo pripraviť už

zmes fáz: Tl-2223, Tl-2212 a Tl-1212. Z difrakčného záznamu (obr. č. 23) vidíme, že najväčšie zastúpenie z prítomných fáz mala Tl-2223 fáza.



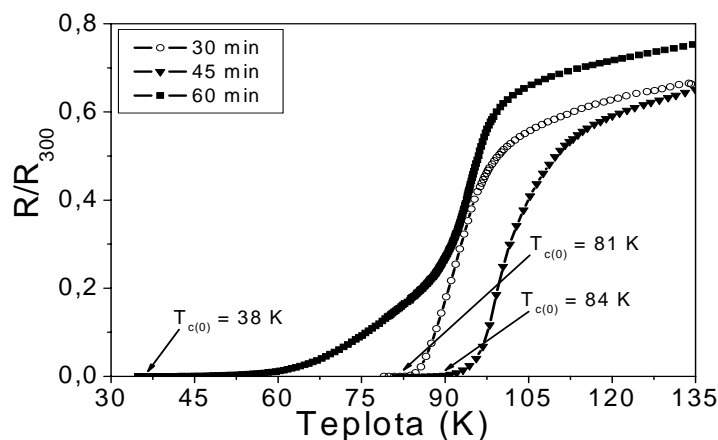
Obr. č. 24: $R(T)$ závislosť tenkej supravodivej vrstvy pripravenej talináciou pri teplote 880 °C / 45 min použitím pelety B.

$R(T)$ charakteristika (obr. č. 24) pripravenej vrstvy vykazuje teplotu $T_{on} = 131$ K, ktorá zodpovedá Tl-2223 fáze. Avšak, kritická teplota $T_{c(0)}$ vykazuje zníženú hodnotu (84 K) v dôsledku prítomnosti ďalších fáz s nižšou hodnotou T_c prevažne v medzizrnnom prostredí vrstvy. Na obrázku č. 25 môžeme vidieť morfológiu povrchu vrstvy obsahujúcej hlavne Tl-2223 fázou.



Obr. č. 25: Morfológia povrchu vrstvy s dominantnou Tl-2223 fázou.

Ďalej sme študovali vplyv zmeny času talinácie na vlastnosti finálnych vrstiev. Talinácia sa uskutočňovala pri teplote 880 °C a rôznych časoch talinácie (30, 45 a 60 minút). V prípade pelety zloženia B sme pozorovali silný vplyv talinačného času na fázové zloženie a hodnoty kritických teplôt pripravených vrstiev. Po 30 minútovom žíhaní sa formovala zmes Tl-2212 a Tl-1212 fázy ($T_{c(0)} = 81$ K). Talinácia po dobu 45 minút viedla k vzniku vrstvy obsahujúcej zmes Tl-2223, Tl-2212 a Tl-1212 fázy, pripravená vrstva vykazovala $T_{on} = 131$ K. Na druhej strane 60 minútové žíhanie spôsobilo nežiadúcu stratu Tl a formovanie fázy Tl-1212 s $T_{c(0)} = 38$ K (obr. č. 26).



Obr. č. 26: $R(T)$ závislosti tenkých supravodivých vrstiev pripravených použitím pelety B pri teplote 880 °C a rôznych časoch talinácie.

Vplyv teploty a času talinácie na fázové zloženie a supravodivé vlastnosti pripravených vrstiev bol výraznejší v prípade talinačnej pelety s nižším obsahom tália. Použitím pelety s vyšším obsahom Tl sa formovala iba Tl-2212 fáza bez ohľadu na teplotu a čas talinácie. Reakčné podmienky, pri ktorých sa prednostne formovala fáza Tl-2223, boli 880 °C / 45 minút v prítomnosti pelety s nižším obsahom Tl. V tomto prípade sme získali vrstvu obsahujúcu zmes supravodivých fáz Tl-2223, Tl-2212 a Tl-1212. Meranie $R(T)$ závislosti ukázalo, že hodnota kritickej teploty $T_{on} = 131$ K je charakteristická pre fázu Tl-2223. Na druhej strane, hodnota $T_{c(0)} = 84$ K bola potlačená hlavne prítomnosťou fáz s nižšími hodnotami T_c v medzizrnnom prostredí pripravenej vrstvy.

Tieto výsledky boli publikované v A. Dujavová a kol., *Central European Journal of Physics* **5** (2007) 229-235.

6.3 Vplyv obsahu rénia v prekurzorovej vrstve na vlastnosti tenkých supravodivých vrstiev na báze tália

Prvým krokom prípravy vysokoteplotných supravodivých vrstiev na báze Tl je depozícia prekurzorových vrstiev. Prekurzorové vrstvy sme naprašovali pomocou vysokofrekvenčného magnetronového naprašovania z terča, ktorý mal rovnaké stechiometrické zloženie ako požadovaná prekurzorová vrstva. Pre prípravu Tl-Ba-Ca-Cu-O vrstiev využívame terče zloženia $\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$. Kvôli vysokej citlivosti prvkov bária a vápnika voči CO_2 a vzdušnej vlhkosti je potrebné pripraviť prekurzorové prášky BaCuO_2 a Ca_2CuO_3 , ktoré sa vyznačujú väčšou stabilitou voči okolitej atmosfére ako $\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ prekurzor [64].

Ďalšou alternatívou chemickej stability prekurzorových práškov je použitie rénia. Prídavok Re účinne zabraňuje degradácii bária na uhličitan bárnatý v $\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ prekurzoroch [100, 101]. Je známe, že prekurzory a pelety dopované réniom zlepšujú formovanie a stabilitu supravodičov na báze ortuti. Hg-Ba-Ca-Cu-O vrstvy substituované réniom dosahujú vysoké hodnoty kritických prúdových hustôt. Zistilo sa, že réniom zlepšuje supravodivé vlastnosti aj morfológiu vrstiev [102]. Dopĺňaním presného obsahu kyslíka optimalizuje dopovanie supravodiča kladnými nosičmi náboja (dierami) [103]. Réniom vo forme Re^{6+} čiastočne nahrádza Hg a pravdepodobne sa nachádza oktaedricky koordinované vo forme ReO_6 . Táto substitúcia zväčšuje O-Hg-O väzby a znižuje medzirovinné vzdialenosti v CuO_2 rovinách [103]. Rozpustnosť rénia v Hg(Re)-Ba-Ca-Cu-O supravodičoch sa mení v rozmedzí $z = 0.1 - 0.15$ (kde z vyjadruje stechiometrické množstvo Re), so zvyšujúcou sa hodnotou z sa znižuje rozpustnosť Re a vzniká $\text{Ba}_4\text{Re}_2\text{CaO}_{12}$ fáza [104]. Prvé experimenty v prípade supravodičov na báze Tl ukázali, že prídavok Re zlepšuje chemickú stabilitu naprašovacích terčov a nemá vplyv na hodnoty kritických teplôt [105].

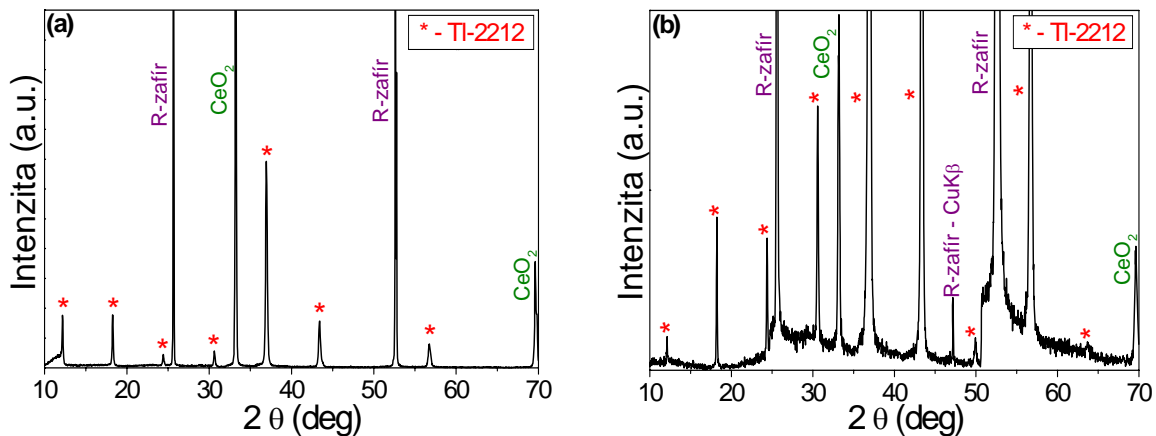
Pre štúdium vplyvu obsahu Re v prekurzorových vrstvách bolo potrebné pripraviť si dva rôzne prekurzoré prášky ($\text{Re}_{0.15}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.525}$ a $\text{BaCuO}_2 + \text{Ca}_2\text{CuO}_3$), ktoré sa používajú ako na prípravu naprašovacích terčov, z ktorých deponujeme požadované vrstvy, tak pre prípravu talinačných peliet, ktoré slúžia ako zdroj Tl.

Prekurzorové vrstvy s obsahom a bez obsahu Re ($\text{Re}_{0.15}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ a $\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$) sme nanášali na podložky CeO_2/R -zařír a LaAlO_3 . Naprašovanie sa uskutočňovalo pri vf výkone 80 W a tlaku 20 Pa v atmosfére argónu pri izbovej teplote. Hrúbka pripravených vrstiev bola

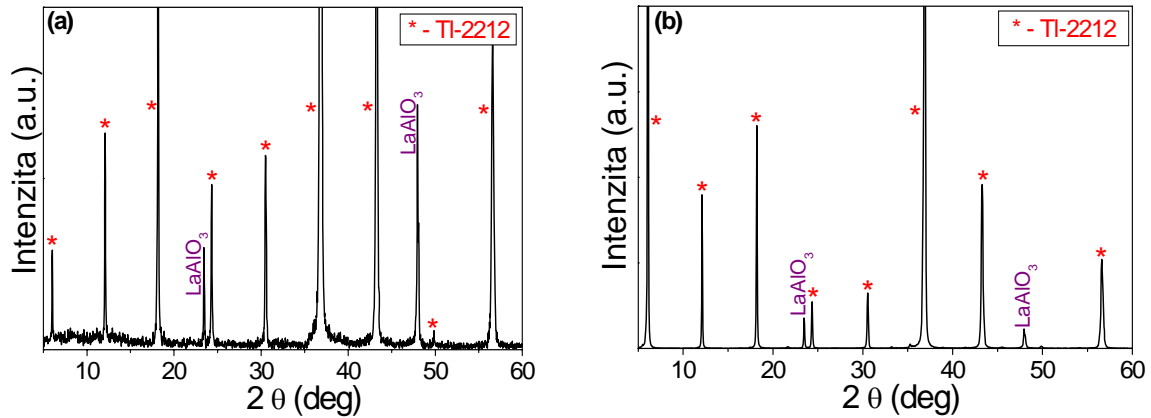
približne 300 nm. Pripravené prekursorové vrstvy sme následne talinovali pri teplote 860 °C počas 45 min v atmosfére kyslíka. Finálne vrstvy boli vo všetkých prípadoch čierne, homogénne a bez viditeľných defektov.

Najprv sme študovali vplyv zloženia zdroja obsahujúceho Tl na vlastnosti pripravených vrstiev. Použili sme dve rôzne zloženia talinačných peliet – $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ a $Tl_{1.85}Re_{0.15}Ba_2Ca_2Cu_3O_{10.3}$. Zistili sme, že obsah rénia v talinačnej pelete nemá vplyv na vlastnosti finálnych vrstiev, lebo v oboch prípadoch sme získali vrstvy rovnakých vlastností. Na základe toho sme sa rozhodli, že budeme používať iba pelety zloženia $Tl_{1.85}Re_{0.15}Ba_2Ca_2Cu_3O_{10.3}$, ktoré sú pripravované použitím stabilného prekursorového prášku ($Re_{0.15}Ba_2Ca_2Cu_3O_y$), aby sa zabránilo nožnej degradácii prášku.

Fázové zloženie pripravených supravodivých vrstiev sme kontrolovali pomocou difrakčnej analýzy. Na obrázkoch č. 27 a 28 môžeme vidieť θ - 2θ záznamy vrstiev pripravených na dvoch typoch podložiek (R-zafír s oddeľovacou vrstvou CeO_2 a $LaAlO_3$) s obsahom a bez obsahu Re v prekursorovej vrstve. Zistili sme, že všetky pripravené supravodivé vrstvy obsahujú okrem reflexií prislúchajúcich podložkám R-zafíru/ CeO_2 a $LaAlO_3$ iba *c*-orientovanú Tl-2212 supravodivú fázu.



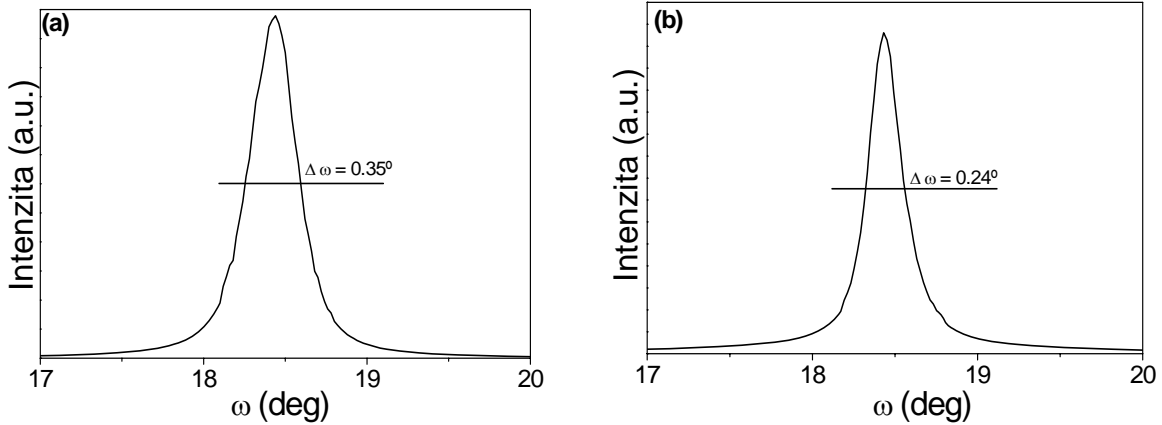
Obr. č. 27: RTG záznamy vrstiev na báze Tl pripravených na R-zafíre s CeO_2 oddeľovacou vrstvou s obsahom (a) a bez obsahu rénia (b).



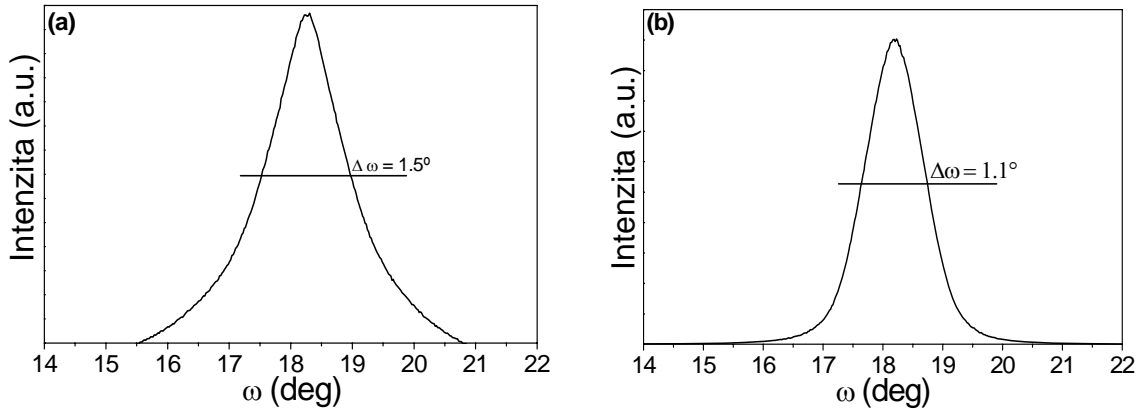
Obr. č. 28: RTG záznamy vrstiev na báze TI pripravených na LaAlO₃ podložke s obsahom (a) a bez obsahu rénia (b).

Pomocou θ - 2θ analýzy nebola zistená prítomnosť rénia vo vrstvách. Predpokladáme, že fázy rénia sa v pripravených vrstvách nevyskytujú v kryštalickej forme, ale pravdepodobne v amorfnej forme v medzizrnnom prostredí.

Mieru usporiadanosti vrstvy v smere kolmom na podložku sme určovali z tzv. polšírky ω -krivky ($\Delta\omega$), na základe čoho získavame informáciu o rozorientácii vrstvy v smere osi c . Z tvaru ω -kriviek vyplýva, že vo vrstve existujú oblasti s vysokým stupňom prispôsobenia sa voči podložke (úzka ω -krivka) a oblasti, kde je rozorientácia kryštalitov väčšia (široká ω -krivka). Tvar ω -krivky pripravených vrstiev sme určovali z difrakčnej čiary (0012) patriacej fáze TI-2212. V prípade vrstiev pripravených na podložke R-zafíru s CeO₂ oddeľovacou vrstvou bola zistená hodnota $\Delta\omega = 0.35^\circ$ pre vrstvy obsahujúce Re (obr. č. 29a) a $\Delta\omega = 0.24^\circ$ pre vrstvy bez obsahu Re (obr. č. 29b). Tieto hodnoty sú v dobrej zhode s publikovanými hodnotami ($\Delta\omega = 0.35^\circ$) [106]. Vrstva neobsahujúca Re vykazuje vyšší stupeň usporiadanosti oproti vrstve s obsahom Re. Rovnaký efekt sme pozorovali aj v prípade vrstiev pripravených na podložke LaAlO₃. Vrstva s obsahom Re mala hodnotu $\Delta\omega = 1.5^\circ$ (obr. č. 30a) a pre vrstvu neobsahujúcu Re bola hodnota $\Delta\omega = 1.1^\circ$ (obr. č. 30b). Tieto hodnoty indikujú miernu rozorientáciu kryštalitov v porovnaní s publikovanou hodnotou $\Delta\omega = 0.93^\circ$ [87]. Vrstvy pripravené na LaAlO₃ podložke majú mierne vyššie hodnoty $\Delta\omega$ v dôsledku väčšieho mriežkového neprispôsobenia podložky voči vznikajúcej vrstve ($\varepsilon = 1.5\%$) v porovnaní s vrstvami, ktoré rastú na CeO₂ oddeľovacej vrstve ($\varepsilon = 0.52\%$).



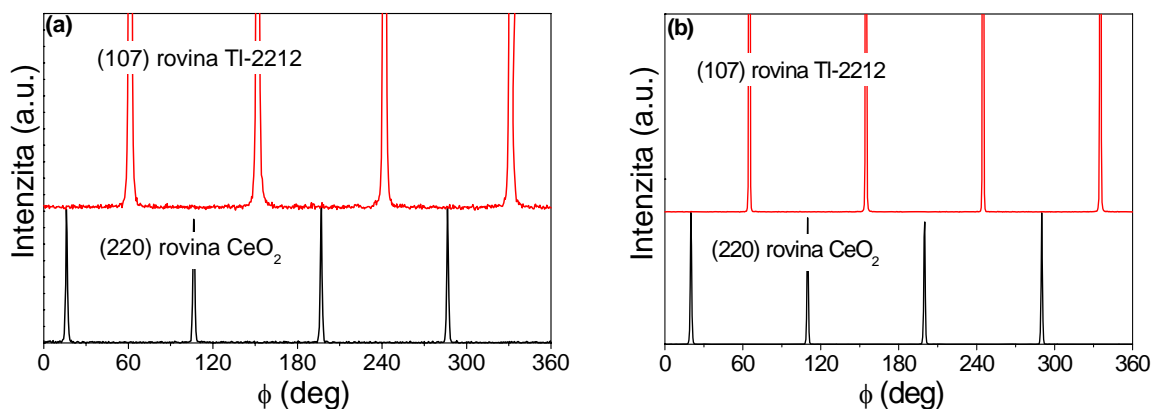
Obr. č. 29: ω -krivky čiar (0012) vrstiev na báze Tl pripravených na R-zafíre s CeO_2 oddeľovacou vrstvou s obsahom (a) a bez obsahu rénia (b).



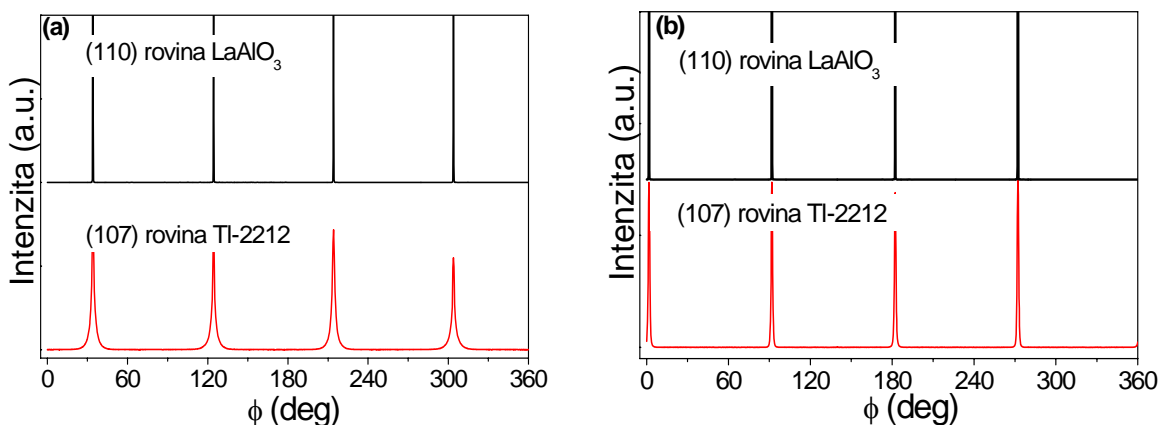
Obr. č. 30: ω -krivky čiar (0012) vrstiev na báze Tl pripravených na LaAlO_3 podložke s obsahom (a) a bez obsahu rénia (b).

Orientácia vrstiev v a - b rovine bola študovaná pomocou Φ -kriviek (107) rovín od Tl-2212 fázy a porovnávaná s Φ -krivkami (220) rovín od oddeľovacej vrstvy CeO_2 a Φ -krivkami (110) rovín od podložky LaAlO_3 . Získané Φ -krivky potvrdzujú usporiadosť supravodivých vrstiev v a - b rovine. Vrstvy pripravené na podložke CeO_2/R -zafír vykazujú 4 píky supravodivej fázy Tl-2212, ktoré sú pootočené o 45° voči CeO_2 píkom (obr. č. 31). Avšak, vrstvy neobsahujúce Re mali nižšiu hodnotu $\Delta\Phi \sim 0.7^\circ$ (stredná hodnota polšírky Φ -kriviek) ako vrstvy s obsahom Re ($\Delta\Phi \sim 0.93^\circ$). V prípade supravodivých vrstiev pripravených na podložke LaAlO_3 sme takisto získali 4 píky supravodivej fázy Tl-2212 (obr. č. 32), ktoré majú

rovnakú pozíciu ako píky patriace podložke. Zistili sme, že rovnako ako v prípade vrstiev pripravených na podložke CeO₂/R-zafír mali vrstvy neobsahujúce Re nižšiu hodnotu ($\Delta\Phi \sim 1.2^\circ$) ako vrstvy s obsahom Re ($\Delta\Phi \sim 2.15^\circ$). Predpokladáme, že horšie usporiadanie v rovine môže byť spôsobené prítomnosťou možnej amorfnej Re fázy nachádzajúcej sa medzi supravodivými zrnami.



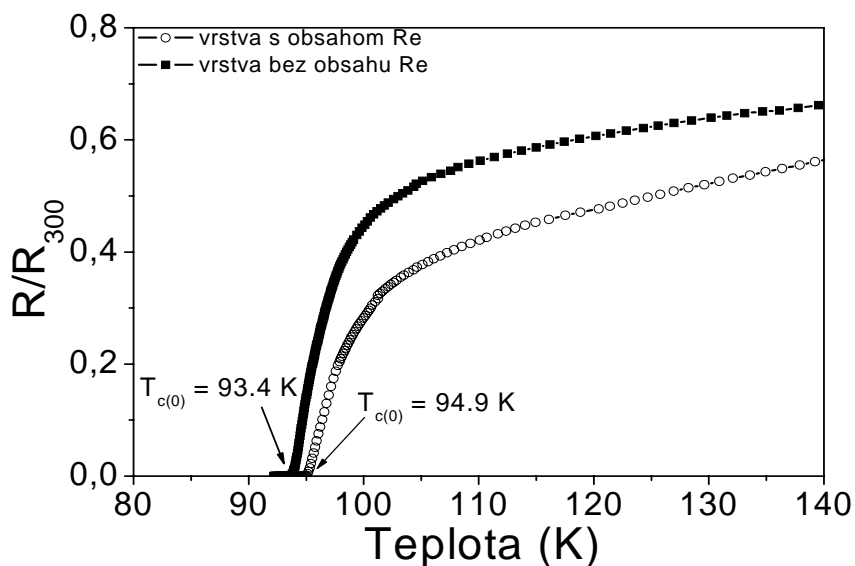
Obr. č. 31: Φ -krivky (107) roviny Tl-2212 fázy a (220) roviny oddeľovacej vrstvy CeO₂ supravodivých vrstiev na báze Tl pripravených s obsahom (a) a bez obsahu rénia (b).



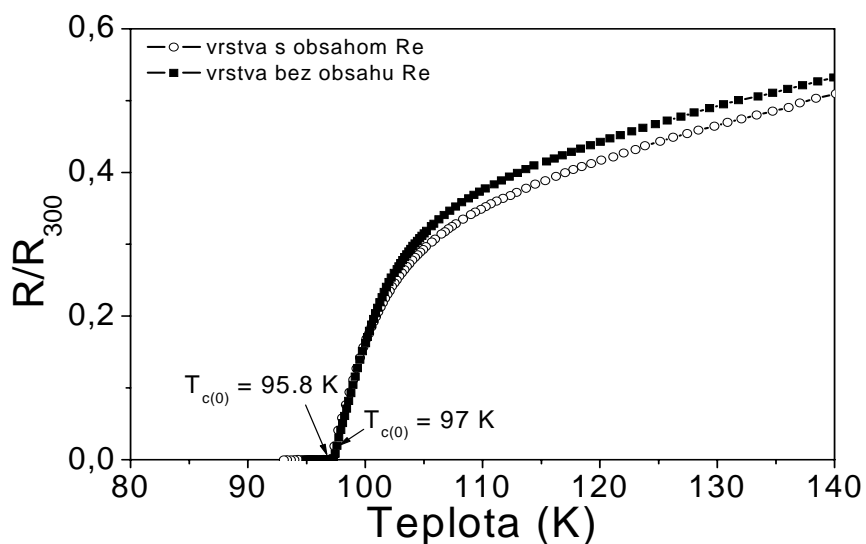
Obr. č. 32: Φ -krivky (107) roviny Tl-2212 fázy a (110) roviny podložky LaAlO₃ supravodivých vrstiev na báze Tl pripravených s obsahom (a) a bez obsahu rénia (b).

Transportné merania $R(T)$ charakteristík potvrdili prítomnosť supravodivých fáz vo všetkých pripravených vrstvách. Hodnoty kritických teplôt T_{on} a $T_{c(0)}$ pre všetky pripravené

vzorky boli porovnateľné v rozmedzí $T_{\text{on}} = 127 - 125 \text{ K}$ a $T_{\text{c}(0)} = 93 - 97 \text{ K}$ (obr. č. 33 a 34). Tieto výsledky naznačujú, že rénum nachádzajúce sa pravdepodobne v medzizrnnom prostredí neovplyvňuje supravodivosť v zrnách.



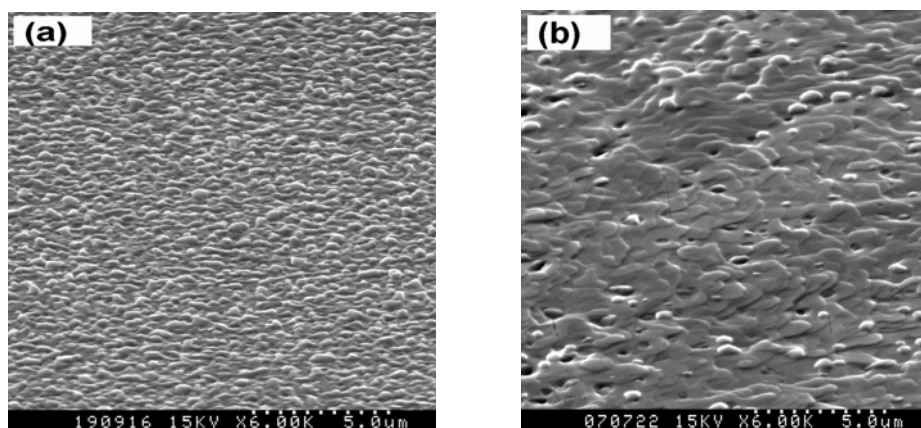
Obr. č. 33: $R(T)$ závislosti vrstiev na báze Tl pripravených na R-zafíre s CeO_2 oddeľovacou vrstvou s obsahom a bez obsahu rénia.



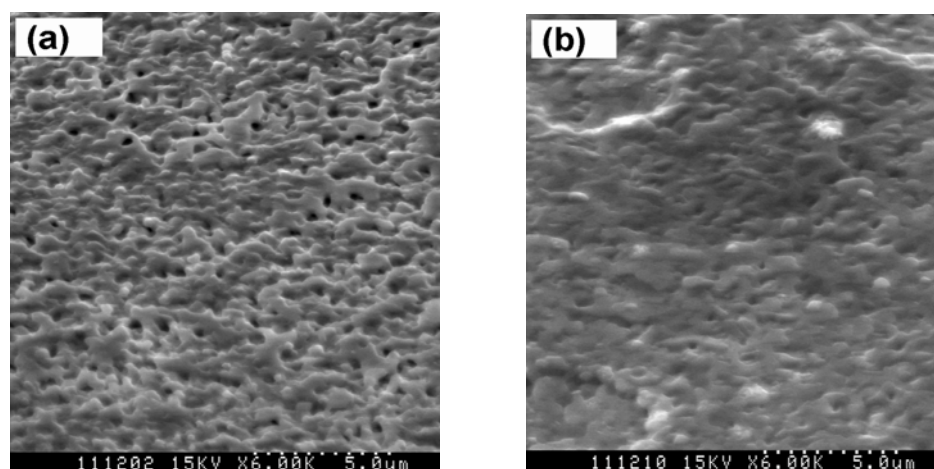
Obr. č. 34: $R(T)$ závislosti vrstiev na báze Tl pripravených na LaAlO_3 podložke s obsahom a bez obsahu rénia.

Hoci vplyv rénia na fázové zloženie a na hodnoty kritických teplôt nie je významný, jeho vplyv na mikroštruktúru pripravených vrstiev je evidentný. Na obr. č. 35 môžeme vidieť morfológiu vrstiev s obsahom a bez obsahu Re pripravených na podložke R-zafíru s CeO_2 oddeľovacou vrstvou.

Vrstvy s obsahom Re pozostávajú z menších zŕn, priemerná veľkosť zrna je približne $0.5 \mu\text{m}$. Tieto zrná sú formované z Tl-2212 supravodivej fázy. Na druhej strane, vrstvy bez obsahu Re obsahujú veľké epitaxné bloky ($3 - 5 \mu\text{m}$) pozostávajúce z Tl-2212 supravodivej fázy. Rovnaký efekt sme pozorovali aj v prípade vrstiev pripravených na LaAlO_3 podložke (obr. č. 36).



Obr. č. 35: Morfológia povrchu vrstiev na báze Tl pripravených na R-zafíre s CeO_2 oddeľovacou vrstvou s obsahom (a) a bez obsahu rénia (b).



Obr. č. 36: Morfológia povrchu vrstiev na báze Tl pripravených na LaAlO_3 podložke s obsahom (a) a bez obsahu rénia (b).

Dopovanie Re v prípade tenkých supravodivých vrstiev na báze ortuti [102] a Hg vrstiev pripravených procesom Tl-Hg kationovej výmeny [107] vedie k tvorbe vrstiev, ktorých morfológia pozostáva z veľkých blokov. Avšak prídavok Re v našich supravodivých vrstvách na báze Tl spôsobuje zmenšenie veľkosti zrna a zvýšenie počtu hraníc zrn. Predpokladáme preto, že prítomnosť Re mení termodynamiku rastu fázy Tl-2212. Z toho vyplýva, že pre zlepšenie povrchovej morfológie vrstiev s obsahom Re je potrebné nájsť optimálne reakčné podmienky.

Záverom možno zhrnúť, že Re nemá značný vplyv na fázové zloženie a hodnoty kritických teplôt pripravených vrstiev. Avšak mierna rozorientácia kryštálov a horšie usporiadanie v *a-b* rovine u vrstiev obsahujúcich Re môže byť spôsobené prítomnosťou pravdepodobne amorfnej Re fázy nachádzajúcej sa medzi supravodivými zrnami, čo môže byť dôsledok zreteľného rozdielu vo veľkosti zrn vrstiev s obsahom Re v porovnaní s vrstvami neobsahujúcimi Re. Na druhej strane Re chemicky stabilizuje naprašovacie terče, čím sa značne uľahčuje proces prípravy a reprodukovateľnosť supravodivých vrstiev na báze Tl.

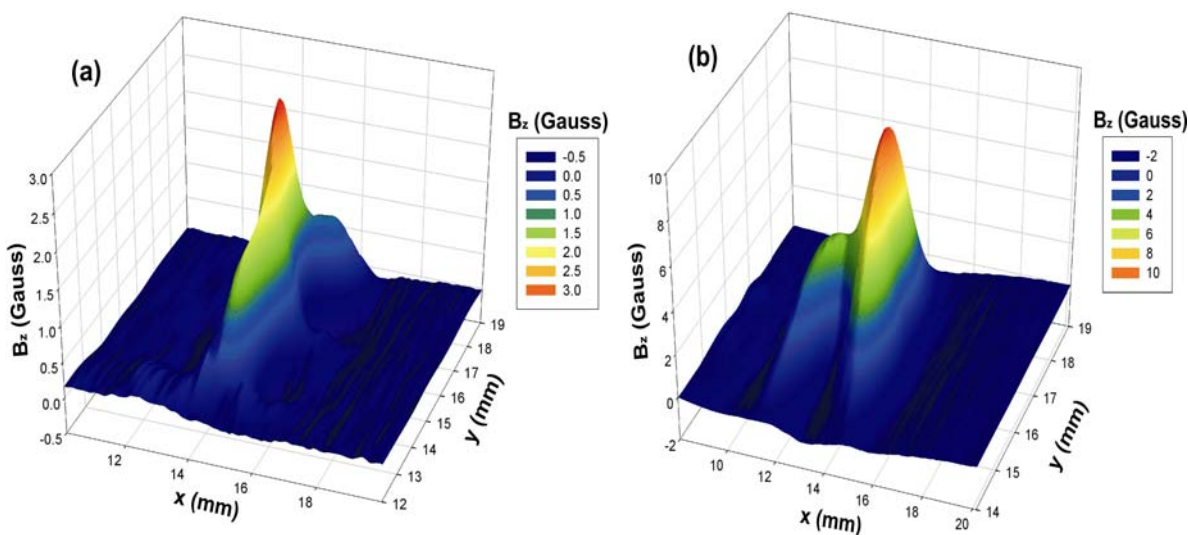
Tieto výsledky boli publikované v A. Dujavová a kol., *Physica C* **469** (2009) 308 – 311.

6.4 Charakterizácia magnetických a mikrovlnných vlastností tenkých supravodivých vrstiev zloženia Tl(Re)-Ba-Ca-Cu-O

6.4.1 Magnetické merania s využitím Hallovej sondy

Magnetické vlastnosti tenkých supravodivých vrstiev na báze Tl pripravených s obsahom a bez obsahu rénia boli študované pomocou meraní magnetického poľa v ich blízkosti Hallovou sondou. Pôsobením vonkajšieho magnetického poľa sa vo vzorke indukujú perzistentné prúdy, ktoré v jej okolí vytvárajú magnetické pole, a ktoré je následne merané Hallovou sondou. Tieto merania umožňujú určiť J - E krivky, kritickú prúdovú hustotu a jej závislosť od vonkajšieho magnetického poľa, ako aj homogenitu pripravených vrstiev. Všetky merania boli robené pri teplote kvapalného dusíka (77 K). Merané vrstvy mali hrúbku približne 300 nm.

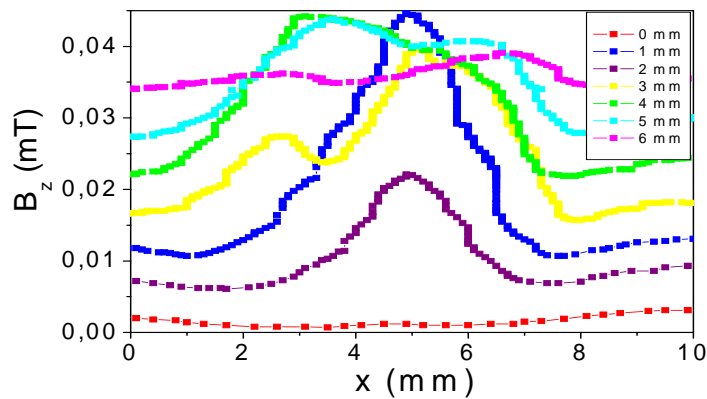
Profil statického magnetického poľa B_{sz} (zložka kolmá na rovinu meranej vrstvy) meraného nad vzorkou v rôznych pozdĺžnych pozíciách y je zobrazená na obr. č. 37. Takáto charakteristika má dávať informáciu o homogenite a charaktere prúdu tečúceho v pripravenej vrstve.



Obr. č. 37: Mapa magnetického poľa B_{sz} nad vrstvou na báze Tl pripravenou na LaAlO_3 podložke s obsahom Re (a) a bez obsahu Re (b). Vzorky boli merané vo vzdialenosti 0.4 mm (a) a 0.8 mm (b) od vrstvy.

V oboch prípadoch sme zaznamenali určité nehomogenity rozloženia magnetického poľa, avšak maximálna hodnota magnetického poľa sa nachádza nad stredom vzorky. V prípade vzorky obsahujúcej Re (obr. č. 37a) je maximálna hodnota magnetického poľa nad stredom vzorky $B_{sz} = 0.23$ mT. Tvar profilu indikuje, že prúdy tečúce vo vzorke majú intergranulárny charakter. Rovnaké meranie bolo robené aj na vrstve pripravenej bez obsahu Re. Charakteristika magnetického poľa nad vzorkou pripravenou bez obsahu Re (obr. č. 37b) ukazuje, že v tejto vrstve sú takisto dominantné intergranulárne prúdy, avšak vrstva vykazuje vyššiu hodnotu magnetického poľa nad stredom vzorky (0.81 mT).

Tvar profilu magnetického poľa v prípade vrstiev pripravených na podložke R-zafír s CeO_2 oddeľovacou vrstvou s obsahom Re (obr. č. 38) vykazuje rovnaké správanie ako u vrstiev pripravených na LaAlO_3 podložke, avšak hodnota magnetického poľa je značne nižšia ($B_{sz} \sim 0.04$ mT).



Obr. č. 38: Charakteristika magnetického poľa nad vrstvou pripravenou s obsahom Re na podložke $\text{CeO}_2/\text{R-zafír}$.

Z maximálnej hodnoty poľa $B_{sz} = f(x)$ v závislosti od perzistentných magnetizačných prúdov môžeme zistiť hodnotu kritickej prúdovej hustoty J_c . Pre vzorky obdĺžnikového tvaru, kde $a > b$, môžeme hodnotu J_c vypočítať podľa nasledujúceho vzťahu [98]:

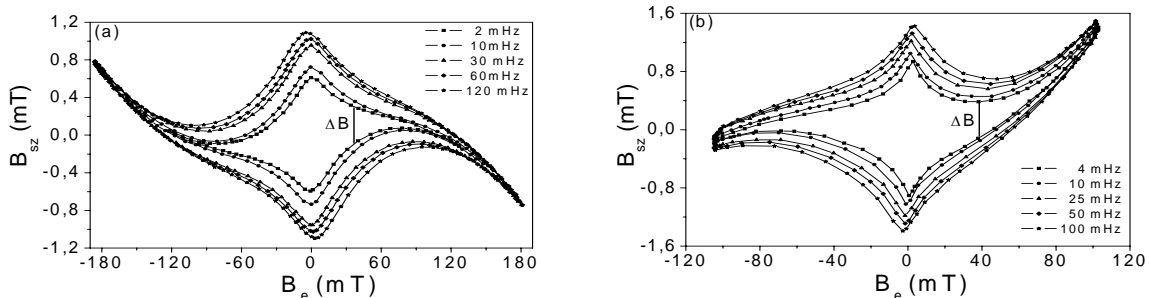
$$J_c = \frac{2\pi B_{sz}}{\mu_0 t \ln(1 + b^2 / z_0^2)}, \quad (15)$$

kde t – hrúbka vrstvy, z_0 – vzdialenosť sondy od vzorky, $2b$ – šírka vzorky.

Hodnoty kritickej prúdovej hustoty v prípade vrstiev pripravených na LaAlO_3 podložke s obsahom Re sú $4.1 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ pri 77 K, kým vrstvy pripravené bez obsahu Re na LaAlO_3 dosahujú $J_c \sim 10^6 \text{ A/cm}^2$ pri 77 K. Vrstvy pripravené na podložke CeO_2/R -zafír s obsahom Re dosahujú maximálne $J_c \sim 10^5 \text{ A/cm}^2$ pri 77 K. Predpokladáme, že hodnota J_c vrstiev pripravených s obsahom Re je znížená v dôsledku prítomnosti možných Re fáz v medzivrstvom prostredí a väčším množstvom hraníc zŕn, kde k vyššie uvedeným efektom sa pridáva ešte aj mozaicita oddeľovacej CeO_2 vrstvy [95, 96].

Publikované hodnoty J_c tenkých vrstiev fázy Tl-2212 pripravených na podložke LaAlO_3 sa pohybujú v rozmedzí $2 - 5 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ pri 77 K [87, 108]. Tieto hodnoty sú porovnateľné s tými, ktoré sme získali v prípade vrstiev pripravených bez obsahu Re. V prípade vrstiev fázy Tl-2212 pripravených na R-zafíre s CeO_2 oddeľovacou vrstvou dosahujú publikované hodnoty kritickej prúdovej hustoty $2.8 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ pri 75 K [109], čo je takisto porovnateľná hodnota s tou, ktorú sme získali v našom prípade.

Magnetické merania v dynamickom režime v prípade vrstiev pripravených s obsahom a bez obsahu Re na LaAlO_3 podložke môžeme vidieť na obr. č. 39. Hysterézne krivky $B_{sz(\max)} = f(B_e)$ sú v prípade vrstvy s obsahom Re merané pri frekvenciách magnetického poľa v rozmedzí od 2 mHz do 120 mHz (obr. č. 39a) a pre vrstvu neobsahujúcu Re sú merané pri frekvenciách magnetického poľa v rozmedzí od 4 mHz do 100 mHz (obr. č. 39b). Pri týchto meraniach bola Hallova sonda lokalizovaná v mieste najsilnejšieho signálu. Indukované magnetizačné prúdy sú úmerné frekvencii vonkajšieho poľa, ktoré vlastne určuje veľkosť elektrického poľa E vo vzorke. V obidvoch prípadoch môžeme vidieť, že šírka hysteréznych kriviek vzrastá so zvyšujúcou sa frekvenciou.

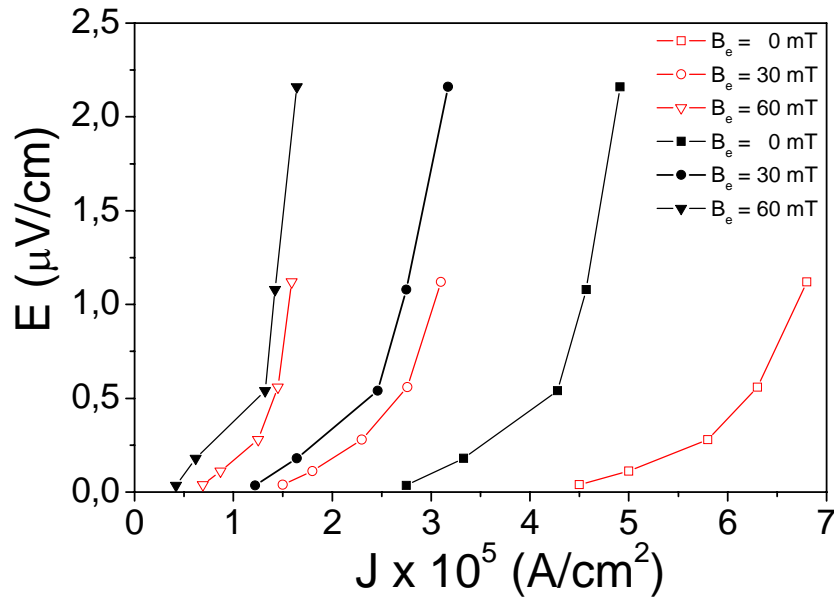


Obr. č. 39: Magnetizačné slučky $B_{sz(\max)} = f(B_e)$ vrstvy pripravenej s obsahom (a) a bez obsahu Re (b) na LaAlO_3 podložke pri rôznych frekvenciách trojuholníkového vonkajšieho magnetického poľa. ΔB je šírka magnetizačnej slučky

Indukovanú prúdovú hustotu môžeme vypočítať zo vzťahu (15) nahradením B_{sz} za $\Delta B/2$. Odpovedajúce elektrické pole E vo vzorke je určené pomocou frekvencie f vonkajšieho magnetického poľa [98]:

$$E = 4fbB_{\max}. \quad (16)$$

Zvolením rôznych hodnôt B_e (napr. 0, 30, 60 mT) z obr. č. 39 a určením šírky magnetizačnej krivky ΔB pri týchto magnetických poliach môžeme určiť prúdovú hustotu J . Z vypočítaných hodnôt J a E získame $E = f(J)$ charakteristiku pri rôznych hodnotách vonkajšieho poľa B_e (obr. č. 40). V obidvoch prípadoch sme pozorovali (vrstvy s obsahom a bez obsahu Re pripravené na LaAlO_3 podložke) odporové časti na jednotlivých krivkách pri daných hodnotách vonkajšieho magnetického poľa (0, 30, 60 mT), pričom u vrstiev bez obsahu Re pozorujeme vyššie hodnoty prúdovej hustoty J . Takéto správanie môže byť spôsobené existenciou rezistívnych spojov medzi zrnami v závislosti od elektrického poľa, resp. prítomnosťou defektov.

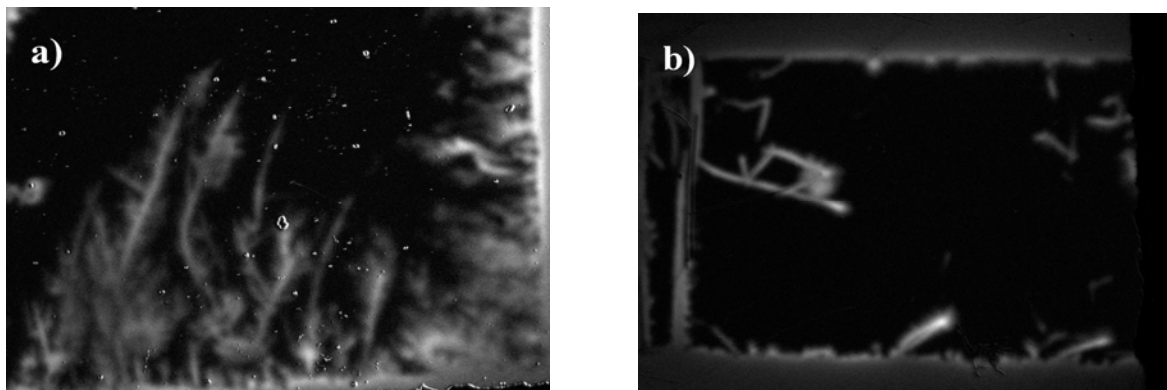


Obr. č. 40: J - E charakteristiky vrstiev pripravených s obsahom (plné čierne symboly) a bez obsahu Re (prázdne červené symboly) na LaAlO_3 podložke získané z merania hysteréznych kriviek pre hodnoty vonkajšieho poľa B_e 0, 30 a 60 mT pri 77 K.

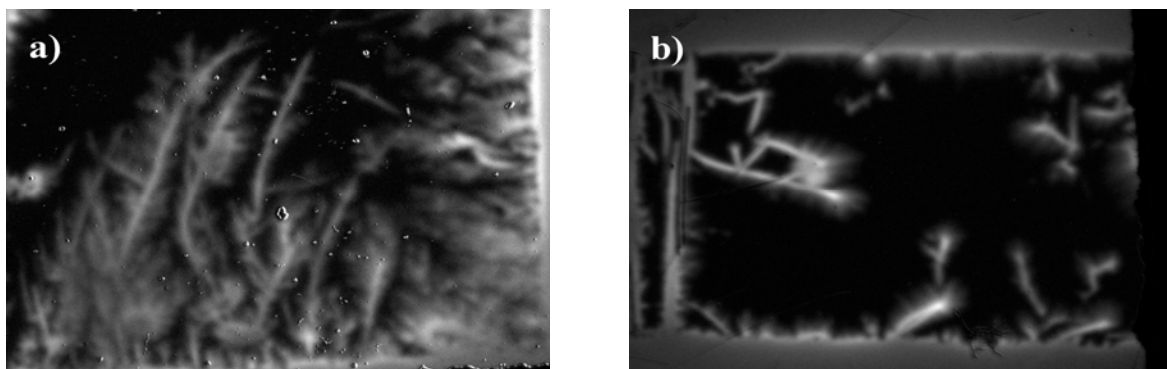
6.4.2 Magnetooptické merania

Pripravené tenké supravodivé vrstvy na báze Tl s obsahom a bez obsahu rénia boli ďalej charakterizované pomocou metódy magnetooptického zobrazovania. Táto metóda je založená na jave magnetooptického zobrazovania preniknutého magnetického poľa v závislosti od štruktúrnych a elektrických vlastností pripravených vysokoteplotných supravodičov.

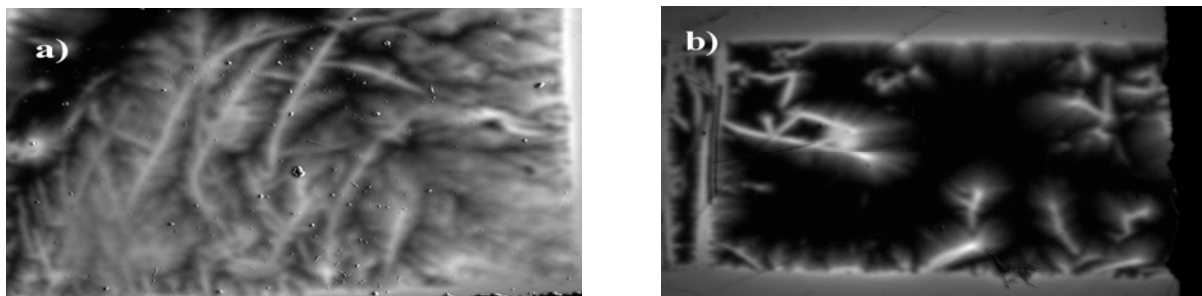
Na pripravené vrstvy s obsahom a bez obsahu Re bolo aplikované vonkajšie magnetické pole rôznych hodnôt (10, 20 a 30 mT). Tieto merania boli robené pri nízkych teplotách (v rozmedzí 8 – 10 K). Na obr. č. 41 – 43 môžeme vidieť magnetooptické obrázky pripravených vrstiev. Tieto obrázky ukazujú prenikanie vonkajšieho magnetického poľa vo vrstve. Svetlé a tmavé miesta odpovedajú oblastiam s väčším a menším prenikaním magnetického poľa.



Obr. č. 41: Magnetooptické obrázky vrstiev na báze Tl pripravených na LaAlO_3 podložke s obsahom (a) a bez obsahu Re (b) merané pri 10 mT a 9 K.



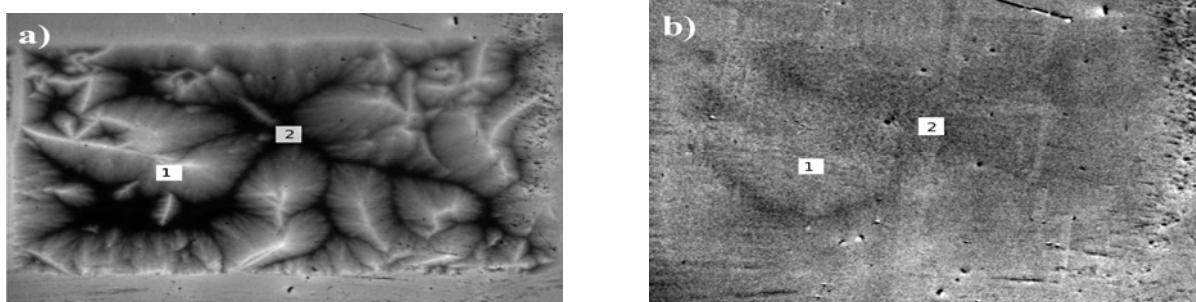
Obr. č. 42: Magnetooptické obrázky vrstiev na báze Tl pripravených na LaAlO_3 podložke s obsahom (a) a bez obsahu Re (b) merané pri 20 mT a 9 K.



Obr. č. 43: Magnetooptické obrázky vrstiev na báze Tl pripravených na LaAlO_3 podložke s obsahom (a) a bez obsahu Re (b) merané pri 30 mT a 9 K.

V prípade supravodivých vrstiev obsahujúcich Re môžeme vidieť, že vykazujú väčšie prenikanie magnetického poľa. Predpokladáme, že je to spôsobené prítomnosťou fáz obsahujúcich Re v medzizrnnom prostredí, kde sú supravodivé vlastnosti vrstvy zoslabené. Supravodivé vrstvy neobsahujúce Re vykazujú väčšiu odolnosť voči prenikaniu vonkajšieho magnetického poľa v porovnaní s vrstvami s obsahom Re, čoho dôkazom je aj vyššia kritická prúdová hustota vrstiev neobsahujúcich Re [99]. Na obr. č. 41b môžeme vidieť, že na okraji vzorky sa nachádzajú svetlé čiary, ktoré poukazujú na existenciu škrabancov v dôsledku mechanického poškodenia vrstvy.

Z magnetooptických meraní je možné určiť lokálnu kritickú prúdovú hustotu pomocou Biot-Savartovho zákona [110]. Pre výpočet kritickej prúdovej hustoty je potrebný obrázok distribúcie magnetického toku v celej vzorke, pretože Biot-Savartov zákon je nelokálny zákon. Na základe toho kritickú prúdovú hustotu môžeme vyrátať iba pre vrstvy, pre ktoré je možné takéto magnetooptické obrázky získať. V našom prípade sa nám podarilo takýto obrázok získať iba pre vrstvy neobsahujúce Re pri teplote 7 K a magnetickom poli 50 mT (obr. č. 44a) a pri 77 K a 10 mT (obr. č. 44b).



Obr. č. 44: Magnetooptické obrázky vrstiev na báze Tl pripravených na LaAlO_3 podložke bez obsahu Re merané pri 50 mT, 7 K (a) a pri 10 mT, 77 K (b).

Určovali sme kritickú prúdovú hustotu v dvoch rôznych miestach (bod 1 a 2) a získali sme nasledovné hodnoty J_c : 2.2×10^8 A/cm² (bod 1) a 2.6×10^8 A/cm² (bod 2) pri teplote 7 K (obr. č. 44a) a 7.5×10^6 A/cm² (bod 1) a 2.5×10^7 A/cm² (bod 2) pri teplote 77 K (obr. č. 44b). Výsledky meraní pri 77 K (bod 1) sú veľmi blízke hodnote, ktorá bola nameraná použitím Hallovej sondy v statickom režime.

6.4.3 Magnetická susceptibilita

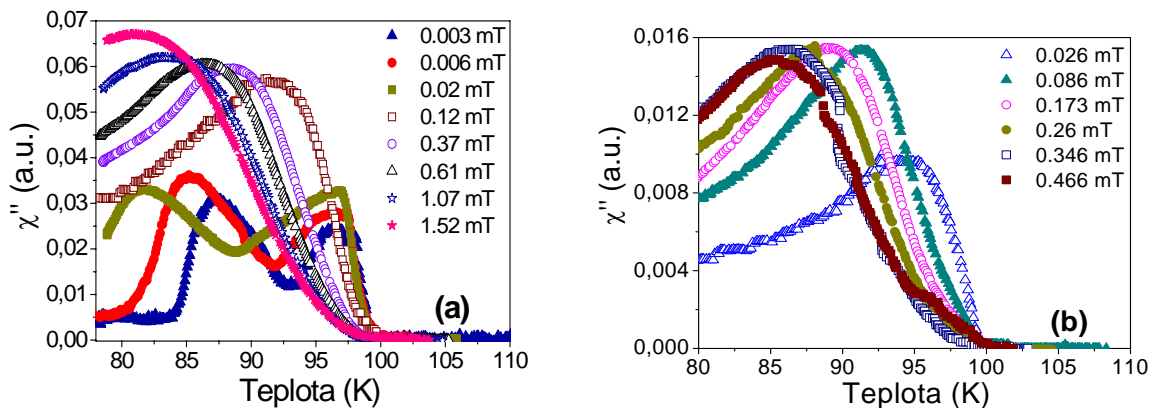
Na pripravených tenkých supravodivých vrstvách s obsahom a bez obsahu rénia v prekurzorovej vrstve boli urobené aj merania magnetickej susceptibility. Magnetická susceptibilita opisuje správanie materiálu vo vonkajšom magnetickom poli. Na vzorkách bola meraná reálna (rozptyl - χ') a imaginárna (absorpcia - χ'') zložka magnetickej susceptibility ako funkcia teploty pre rôzne striedavé (*ac*) magnetické polia. Pri meraní sa využíval štandardný indukčný mostík pracujúci pri frekvencii 189 Hz. Lock-in nanovoltmeter Stanford SR 830 bol použitý ako zdroj striedavého prúdu do cievok vytvárajúcich striedavé magnetické pole, a súčasne aj ako voltmeter mostíka.

Z reálnej časti *ac* susceptibility je možné získať hodnoty kritických teplôt. Hodnoty kritických teplôt sú tu definované ako začiatok prechodu do supravodivého stavu. Kritická teplota intergranulárnych spojov bola určená ako začiatok druhého píku absorpčnej časti *ac* susceptibility. Získané hodnoty kritických teplôt sú zhrnuté v tabuľke č. 2.

Vzorka	T_c (K)
Vrstva bez obsahu Re pripravená na podložke CeO ₂ /R-zafír	99.5±0.3
Vrstva s obsahom Re pripravená na podložke CeO ₂ /R-zafír	intra - 99.9±0.3
	inter - 93±1
Vrstva bez obsahu Re pripravená na podložke LaAlO ₃	102.9±0.4
Vrstva s obsahom Re pripravená na podložke LaAlO ₃	102.7±0.4

Tabuľka č. 2: Hodnoty kritických teplôt tenkých supravodivých vrstiev pripravených s obsahom a bez obsahu Re v prekurzorovej vrstve na dvoch typoch podložiek.

Na obr. č. 45 je zobrazená absorpčná zložka (χ'') *ac* susceptability vrstiev s obsahom a bez obsahu Re v prekursorovej vrstve pripravených na podložke R-zafíru s CeO_2 oddeľovacou vrstvou. V prípade vrstvy obsahujúcej Re vykazuje χ'' dve maximá pri nízkych hodnotách magnetického poľa. Maximum objavujúce sa pri vyšších teplotách odpovedá absorpcii v zrnách, zatiaľ čo pri nižších teplotách odpovedá absorpcii v medzizrných spojoch (obr. č. 45a). V momente, keď magnetické pole presiahne hodnotu $H = 0.06$ mT, maximá odpovedajúce absorpcii v medzizrnových spojoch sa v teplotnom rozmedzí pod 77 K už neobjavujú. V prípade vzorky neobsahujúcej Re sa v zázname nachádzajú iba maximá patriace absorpcii v zrnách (obr. č. 45b).



Obr. č. 45: Absorpčná zložka *ac* magnetickej susceptability vrstiev s obsahom (a) a bez obsahu (b) Re pripravených na podložke R-zafír s CeO_2 oddeľovacou vrstvou.

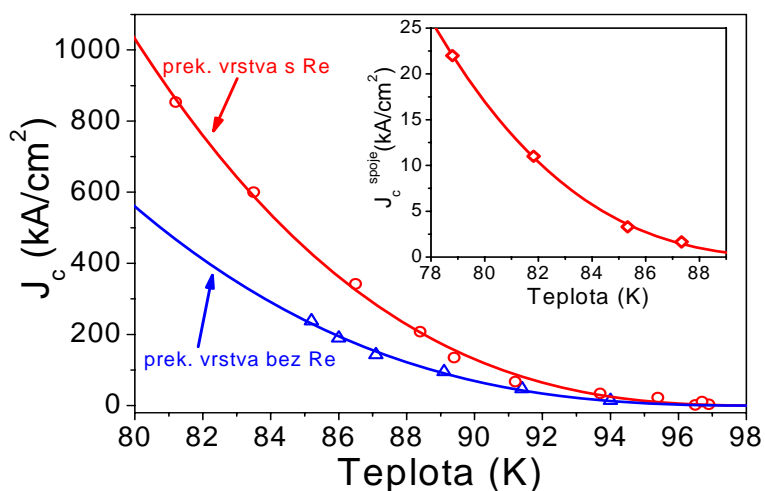
Absorpčná zložka (χ'') *ac* susceptability vrstiev pripravených na podložke LaAlO_3 s obsahom a bez obsahu Re má rovnaký charakter ako v prípade vrstiev pripravených bez obsahu Re na podložke $\text{CeO}_2/\text{R-zafír}$ (obr. č. 45b).

Kritické prúdy ako funkcia teploty boli vypočítané použitím Beanovho modelu kritického stavu, ktorý je vyjadrený nasledovne [111]:

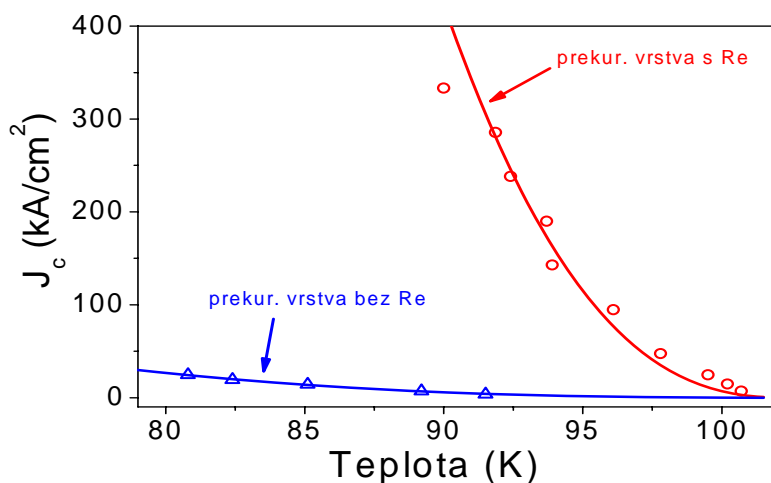
$$J_c = \frac{2H_{ac}}{d}, \quad (17)$$

kde H_{ac} je *ac* magnetické pole, pri ktorom absorpčná zložka (χ'') dosahuje maximum a d je rozmer vzorky v smere kolmom k *ac* magnetickému poľu.

Hodnoty kritickej prúdovej hustoty v závislosti od teploty pre intragranulárne oblasti sú vypočítané pomocou Beanovho modelu (tab. č. 3) a môžeme ich vidieť na obr. č. 46 a 47. Vo vnútri obr. č. 46 je vložený graf teplotnej závislosti kritickej prúdovej hustoty v medzizrnej oblasti v prípade vrstvy dopovanej Re pripravenej na podložke R-zafír s CeO₂ oddeľovacou vrstvou.



Obr. č. 46: Teplotná závislosť kritickej prúdovej hustoty v intragranulárnej oblasti vrstiev na báze Tl pripravených na R-zafíre s CeO₂ oddeľovacou vrstvou s obsahom a bez obsahu rénia, vo vnútri obrázka: teplotná závislosť kritickej prúdovej hustoty v intergranulárnej oblasti v prípade vrstvy s obsahom Re.



Obr. č. 47: Teplotná závislosť kritickej prúdovej hustoty v intragranulárnej oblasti vrstiev na báze Tl pripravených na podložke LaAlO₃.

Teplotné závislosti týchto kritických prúdových hustôt vyhovujú Ginzburg-Landauovmu vzťahu:

$$J_c = J_{c(0)} \left(1 - \frac{T}{T_{c(0)}} \right)^n, \quad (18)$$

kde $T_{c(0)}$ je teplota, pri ktorej $R = 0$, $T_{c(0)}$ závisí od aplikovaného magnetického poľa a $J_{c(0)}$ je kritická prúdová hustota extrapolovaná pre $T = 0$. Fitované parametre $J_{c(0)}$ a n a kritická prúdová hustota J_c boli vypočítané zo vzťahu (18) pri teplote 77 K a jednotlivé hodnoty sa nachádzajú v tabuľke č. 3. Hodnota $T_{c(0)}$ bola získaná z experimentu.

Vzorka		$J_{c(0)}$ (MA/cm ²)	J_c (77K) (kA/cm ²)	N
Vrstva bez obsahu Re pripravená na podložke CeO ₂ /R-zafir		52 ± 12	845 ± 40	2.71 ± 0.18
Vrstva s obsahom Re pripravená na podložke CeO ₂ /R-zafir	intra	95 ± 13	1550 ± 78	2.72 ± 0.08
	inter	5.7 ± 0.9	31.4 ± 1.6	2.95 ± 0.08
Vrstva bez obsahu Re pripravená na podložke LaAlO ₃		1.4 ± 0.3	37 ± 1.8	2.62 ± 0.13
Vrstva s obsahom Re pripravená na podložke LaAlO ₃		90 ± 28	2600 ± 130	2.6 ± 0.3

Tabuľka č. 3: Parametre $J_{c(0)}$ a n pre teplotnú závislosť kritickej prúdovej hustoty boli fitované podľa vzťahu (18). Hodnoty J_c pri teplote 77 K boli vypočítané podľa vzťahu (18).

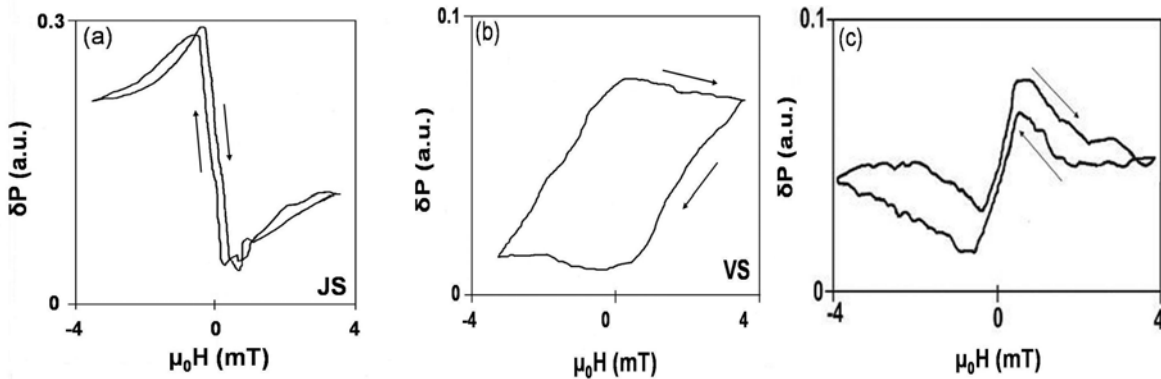
Hodnoty kritickej prúdovej hustoty v intragranulárnej oblasti u vrstiev pripravených s obsahom Re dosahujú vyššie hodnoty pri teplote 77 K ako v prípade vzoriek bez dopovania Re (tab. č. 3), rovnaké správanie sme pozorovali na oboch typoch podložiek. Na základe toho predpokladáme, že prídavok Re by mohol zvyšovať hodnoty kritickej prúdovej hustoty v zrnách pripravených vrstiev. Tento efekt je potrebné v budúcnosti bližšie preskúmať.

Exponent n dosahuje vysoké hodnoty pre všetky merané vzorky v porovnaní s ostatnými supravodičmi na báze Tl, ktorých hodnota n sa zvyčajne pohybuje v rozmedzí 1.3 – 2 [112, 113]. Z toho vyplýva, že víry sú usporiadané v tzv. sklenej štruktúre (glassy like structure) so silným pinningom.

6.4.4 Mikrovlnné absorpčné merania

Pripravené supravodivé vrstvy na báze Tl s obsahom a bez obsahu Re sme charakterizovali pomocou mikrovlnných meraní. Merali sme kvalitu mikrovlnného rezonátora obsahujúceho vzorku v závislosti od teploty. Takto je možné sledovať prechod do supravodivého stavu, pričom v hociktorom bode tejto krivky bolo možné aplikovať slabé striedavé magnetické pole a merať zmenu kvality rezonátora so vzorkou v závislosti od teploty, pri ktorej sa uskutočňovalo meranie. Z týchto meraní sme získali bezhysterézne (josephsonovské straty) a hysterézne krivky (vírové straty), ktoré charakterizujú typ strát vo vrstve.

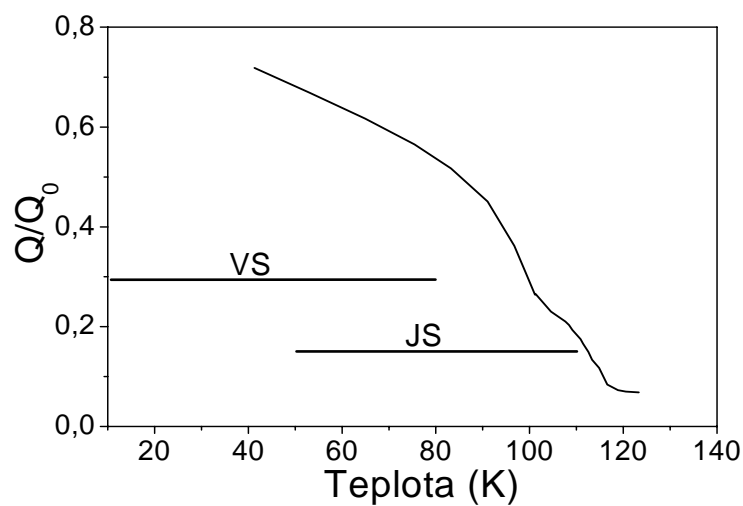
Josephsonovské typy strát (JS) (obr. č. 48a) sú bezhysterézne lineárne funkcie magnetického poľa v rozsahu ± 0.3 mT a môžu byť interpretované ako straty v medzizrnnom prostredí slabých spojov. Tento typ strát sa objavuje veľmi blízko kritickej teploty $T_{c(0)}$. Straty spôsobené vírmi (VS) (obr. č. 48b) vykazujú širokú hysteréziu, ktorá je dôsledkom viskózneho pohybu vírov. Tieto straty sa objavujú pri nižších teplotách ako josephsonovské straty.



Obr. č. 48: Teplotné oblasti charakteristík josephsonovských strát – JS (a), vírových strát – VS (b) a kombinácia VS a JS (c).

Na obr. č. 49 vidíme závislosť kvality mikrovlnného rezonátora obsahujúceho vrstvu pripravenú s obsahom Re na podložke CeO_2/R -zafír. Oblasť teploty $T \approx T_{c(0)}$ je charakterizovaná josephsonovskými stratami (obr. č. 48a). Ak sa dostaneme ku dostatočne nízkym teplotám, materiál medzi zrnami je dostatočne supravodivý a je možné pozorovať hysterézne závislosti (obr. č. 48b), čo svedčí o tečení vírov. Naša charakteristika vykazuje zlom, ktorý svedčí

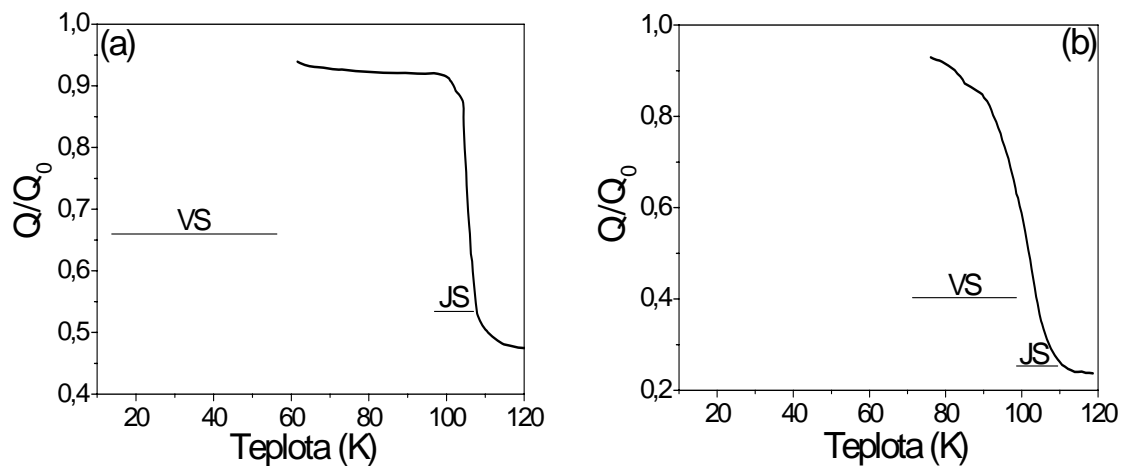
o prítomnosti inej fázy, ktorá sa nachádza v medzizrnnom prostredí a správa sa ako rezistívne zrná. Oblasť okolo 77 K vykazuje hysteréziu, ktorá je kombináciou josephsonovských strát a strát (obr. č. 48c), ktoré sú spôsobené pohybom vírov. Existenciu medzizrnného materiálu, ktorý môže mať pri $T = 77$ K aj rezistívny charakter, potvrdzujú takisto magnetické merania. Nameraná prúdová hustota vrstvy bola $\sim 10^5$ A/cm². Supravodivá vrstva, ktorá rastie na R-zafire s CeO₂ oddeľovacou vrstvou nevykazuje vhodné vlastnosti pre mikrovlnné aplikácie, čo môže byť pravdepodobne spôsobené mozaičnosťou medzivrstvy CeO₂, ktorá rastie na povrchu podložky R-zafiru vo forme epitaxných blokov.



Obr. č. 49: Závislosť kvality mikrovlnného rezonátora obsahujúceho vrstvu pripravenú s obsahom Re na podložke CeO₂/R-zafír. JS – josephsonovské straty, VS – vírové straty.

Závislosť kvality mikrovlnného rezonátora obsahujúceho supravodivú vrstvu na báze Tl s obsahom (a) a bez obsahu (b) Re pripravené na podložke LaAlO₃ môžeme vidieť na obr. č. 50. Oblasť, kde sa nachádzajú josephsonovské straty je v oboch prípadoch rovnaká ($\sim 97 - 109$ K). Avšak, vo vzorke obsahujúcej Re sa vírové straty objavujú iba pod 60 K. Vo vrstve bez obsahu Re pozorujeme VS hneď za oblasťou JS (~ 97 K). Vrstvy pripravené z terčov obsahujúcich Re vykazujú v teplotnom rozmedzí 60 – 97 K určité nestability počas mikrovlnných meraní. Tieto nestability môžu byť spôsobené existenciou akéhosi zmiešaného stavu, kde sa ešte čiastočne prejavuje slaboväzobný charakter väzby medzi zrnami, ale už aj zlepšená supravodivosť medzizrnného materiálu. Z týchto výsledkov vyplýva, že vrstvy neobsahujúce Re sú vhodnejšími kandidátmi pre mikrovlnné aplikácie, pretože pri teplote

77 K (pracovná teplota vysokoteplotných supravodičov na báze Tl) sa neobjavujú žiadne šумы spôsobené existenciou medzizrnných slabých spojov.



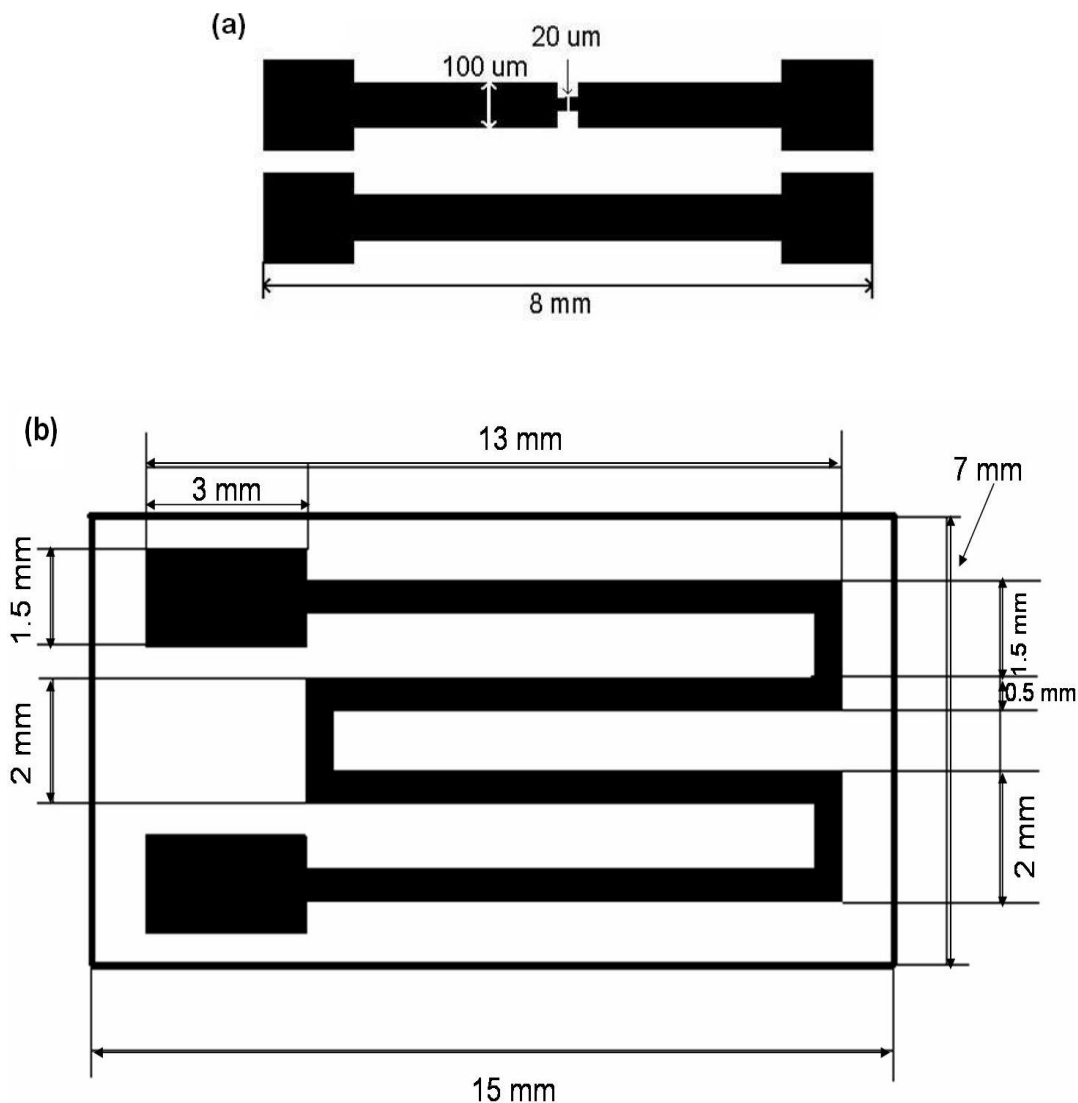
Obr. č. 50: Závislosť kvality mikrovlnného rezonátora obsahujúceho vrstvu pripravenú na LaAlO_3 s obsahom (a) a bez obsahu (b) Re. JS – josephsonovské straty, VS – vírové straty.

6.5 Supravodivé štruktúry

Príprava vysokoteplotných supravodivých štruktúr je veľmi komplikovaný proces a pre získanie funkčných štruktúr je potrebné vyriešiť niektoré problémy. Hlavným problémom je citlivosť týchto supravodičov voči vode, resp. voči zlúčeninám obsahujúcim vodu, ktoré sa používajú pri štandardnej fotolitografii. Tento proces zvyčajne zahŕňa fotolitografické tvarovanie, pri ktorom využívame nanášanie fotorezistu na vrstvu, zahrievanie, exponovanie, vývojku a chemické leptadlá (často obsahujúce vodu). Všetky tieto kroky majú nežiadúci vplyv na vlastnosti vysokoteplotných supravodivých materiálov [114]. Ďalšou metódou často používanou pri tvarovaní supravodivých vrstiev je leptanie iónovým zväzkom. Táto metóda je však vhodná len pre tenšie vrstvy v dôsledku vysokej rýchlosti leptania fotorezistovej masky a počas leptania sa často stáva, že dochádza k úniku kyslíka z vysokoteplotných supravodivých vrstiev. Priame tvarovanie supravodivých vrstiev na báze Tl je značne komplikovaný proces kvôli viaczóžkovému zloženiu vrstiev. Avšak, použitie lift off techniky tvarovania prekurzorov rieši tento problém a je veľmi dôležitým krokom pri vývoji supravodivých štruktúr na báze Tl. Tento proces je založený na tvarovaní fotorezistu a následnej depozícii prekurzorovej vrstvy na vytvarovaný rezist.

Supravodivé vrstvy fázy Tl-2212 sú vďaka relatívne vysokej kritickej teplote ($T_c \approx 110$ K) [115], väčšej odolnosti voči okolitej atmosfére a vyššej štruktúrnej stabilite vhodnými kandidátmi pre aplikácie [88]. Navyše, Tl-2212 fázu je možné oproti ostatným Tl fázam ľahšie syntetizovať vo forme jednofázových vrstiev a pripravené vrstvy vykazujú dobrú stabilitu [72]. Pre aplikácie tenkých Tl-2212 supravodivých vrstiev v oblasti kryoelektroniky sú zaujímavé dva typy štruktúr: koplánrna štruktúra a modelová štruktúra prúdového limitéra. V oboch prípadoch sme na tvarovanie prekurzorových vrstiev používali lift off techniku. Najprv sme podložky pokryli vrstvou fotorezistu, a následne sme nanosený fotorezist vytvarovali na požadovanú štruktúru. Na takto upravené podložky sme deponovali prekurzorové vrstvy zloženia $\text{Re}_{0.15}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ a $\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ o hrúbke 300 nm pomocou vf magnetronového naprašovania z terča rovnakého stechiometrického zloženia, ako majú prekurzorové vrstvy. Po naprašovaní boli pripravené vrstvy ponorené do acetónu, čím došlo k zdvihnutiu vrstvy na reziste a k jej odstráneniu, na základe čoho sme získali finálne štruktúry. Pripravené štruktúry boli talinované v prítomnosti talinačnej pelety pri teplote 860 °C počas 45 minút. Po talinácii mali pripravené

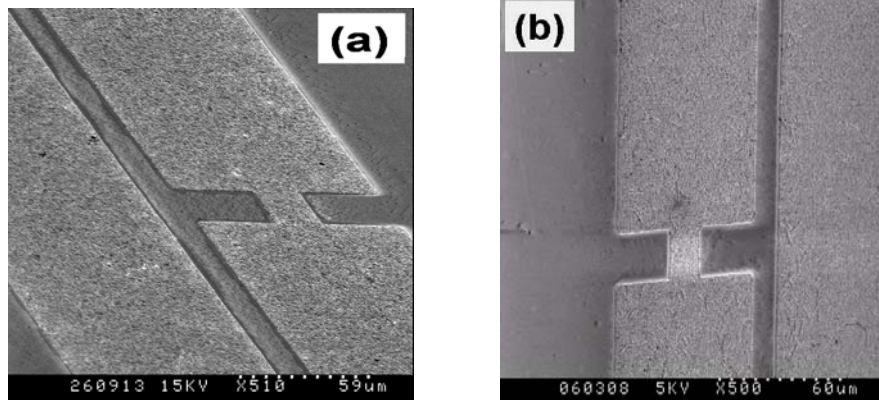
supravodivé vrstvy takisto hrúbku 300 nm. Pripravené štruktúry boli čierne, homogénne a bez viditeľných defektov. Schematické znázornenie koplánarnej štruktúry a modelovej štruktúry prúdového limitéra môžeme vidieť na obr. č. 51.



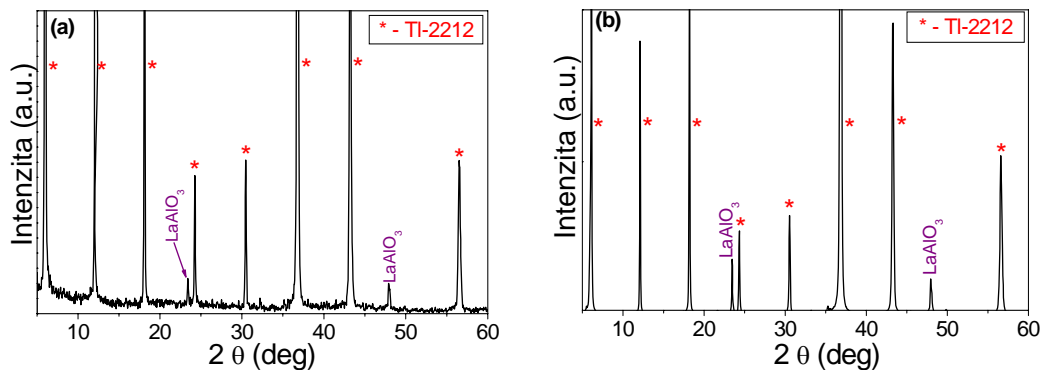
Obr. č. 51: Tvar koplánarnej štruktúry (a) a modelovej štruktúry limitéra (b).

Na monokryštalickej LaAlO_3 podložke sme pripravovali supravodivé koplánarne štruktúry s obsahom a bez obsahu rénia v prekurzorovej vrstve. Morfológiu pripravených supravodivých koplánarných štruktúr môžeme vidieť na obr. č. 52. V oboch prípadoch vidíme, že pripravené štruktúry sú homogénne a spojité bez viditeľných defektov. Je dôležité pripomenúť, že nečistoty sa hlavne nenachádzajú v medzere medzi dvoma koplánárnymi

pásikmi, ktoré sú od seba vzdialené o 10 – 20 μm po dĺžke 8 mm, kde by spôsobovali skraty medzi jednotlivými páskami. SEM obrázky takisto ukazujú ostré okraje pripravených koplanárnych štruktúr potvrdzujúc tak vhodnosť aplikovanej metódy tvarovania. V oboch prípadoch rástla na povrchu podložky LaAlO_3 iba *c*-orientovaná Tl-2212 supravodivá fáza (obr. č. 53).



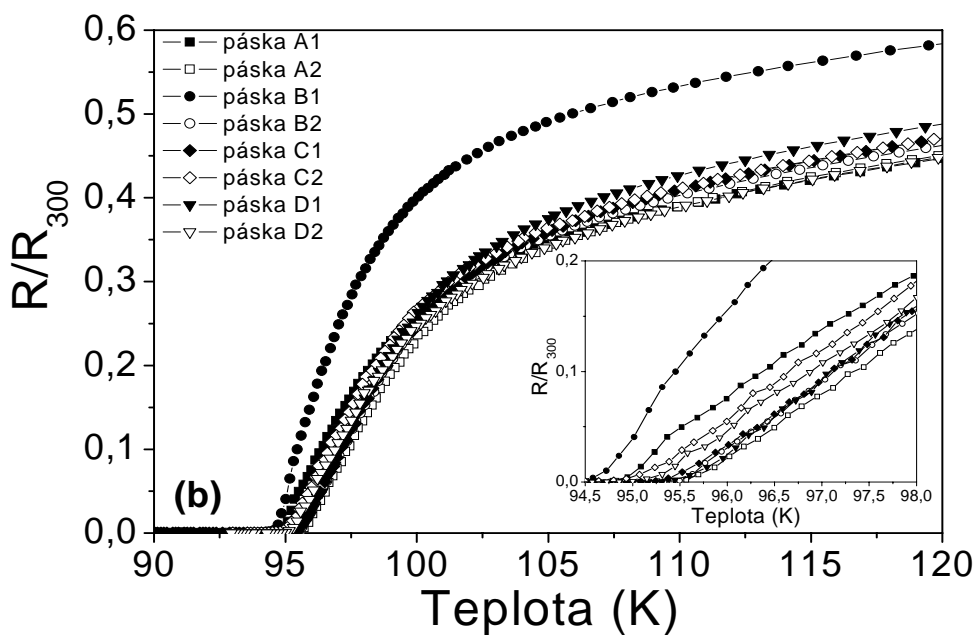
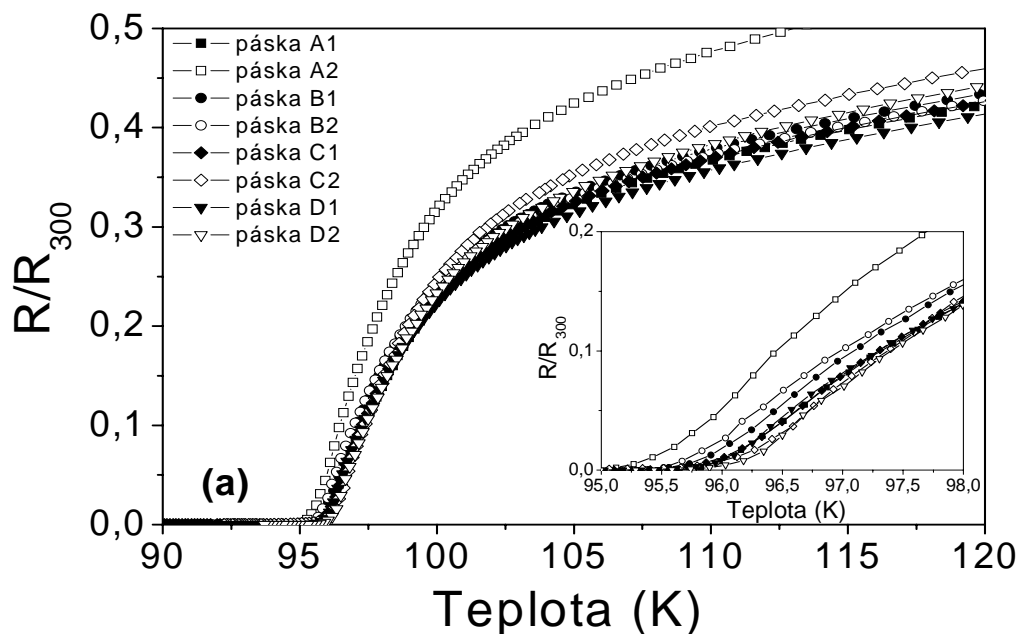
Obr. č. 52: Morfológia povrchu koplanárnej štruktúry pripravenej s obsahom (a) a bez obsahu (b).



Obr. č. 53: RTG záznamy koplanárnej štruktúry pripravenej s Re (a) a bez obsahu Re (b).

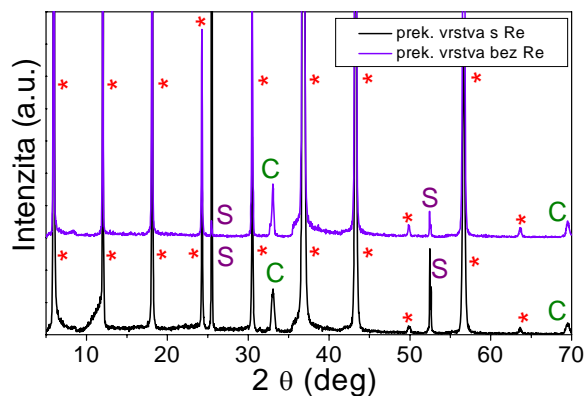
Ďalej sa na pripravených štruktúrach uskutočňovali $R(T)$ merania jednotlivých koplanárnych pásov. Pre aplikácie týchto štruktúr vo forme detektorov je potrebné mať maximálny počet supravodivých pásov s porovnateľnými hodnotami kritickej teploty. Hodnoty kritickej teploty $T_{c(0)}$ jednotlivých pásov typickej koplanárnej štruktúry sú v oboch prípadoch blízke ($\sim 92 - 95$ K) (obr. č. 54). Rovnako aj pásiky obsahujúce mikromostíky (pásiky s číslom 2) majú blízke hodnoty $T_{c(0)}$. Pripravené štruktúry sú vhodné pre testovanie ako veľmi

rýchle supravodivé fotodetektory a v rámci spolupráce s partnerským pracoviskom (Univerzita v Rochesteri) budú skúšané pomocou optickej „pump-probe“ spektroskopie [116].



Obr. č. 54: $R(T)$ závislosti jednotlivých páskov typickej koplánarnej štruktúry pripravenej s obsahom (a) a bez obsahu rénia (b).

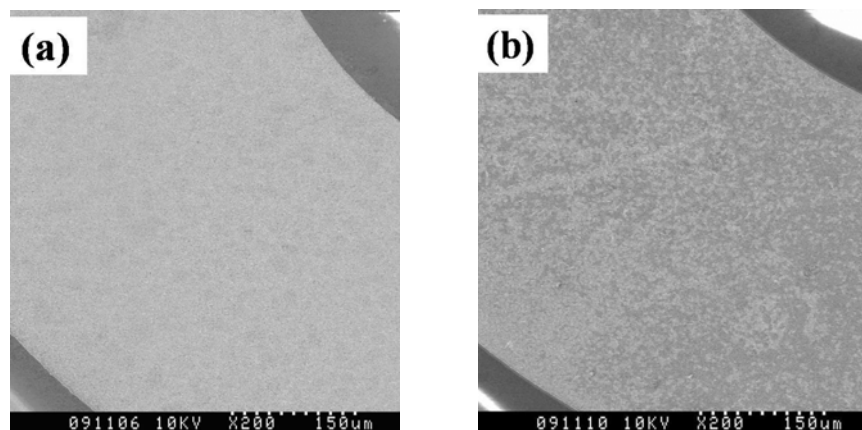
Ďalšou aktivitou, ktorej sme sa venovali, bola príprava modelovej štruktúry supravodivého prúdového limitéra na báze Tl. Pre ich uskutočnenie bola potrebná realizácia matrice, ktorou by bolo možné pripraviť talinačné pelety o rozmere 20 mm, na základe čoho by sme mohli pripravovať vzorky väčších rozmerov. Štruktúry limitéra boli pripravené na podložke CeO₂/R-zafír s obsahom a bez obsahu Re v prekursorovej vrstve. Pomocou RTG analýzy sme identifikovali v oboch prípadoch iba *c*-orientovanú Tl-2212 fázu (obr. č. 55).



Obr. č. 55: Difrakčné záznamy štruktúr limitéra pripravených s obsahom a bez obsahu rénia.

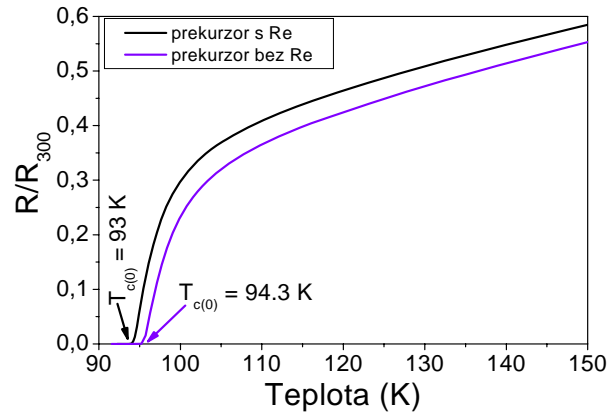
S – R-zafír, C – CeO₂, * - Tl-2212 fáza.

Rovnako ako v predchádzajúcom prípade sme morfológiu pripravených štruktúr supravodivého prúdového limitéra pozorovali pomocou skenovacieho elektrónového mikroskopu. Na jednotlivých obrázkoch (obr. č. 56) môžeme vidieť, že pripravené štruktúry neobsahujú žiadne viditeľné defekty, ktoré by degradovali ich supravodivé vlastnosti.



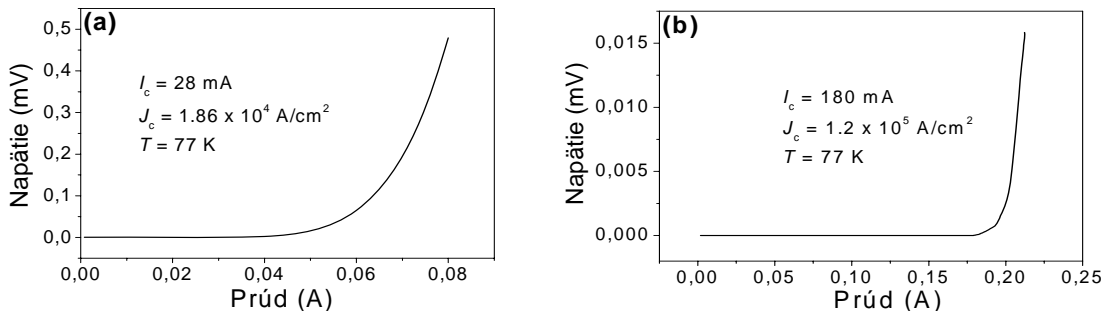
Obr. č. 56: Morfológia povrchu štruktúr limitéra pripravených na podložke CeO₂/R-zafír s obsahom (a) a bez obsahu rénia (b).

Kritická teplota pripravených modelových štruktúr supravodivého prúdového limitéra bola takisto meraná. Hodnoty kritických teplôt $T_{c(0)}$ boli v oboch prípadoch porovnateľné (obr. č. 57). Tieto hodnoty boli veľmi blízke $T_{c(0)}$ supravodivých vrstiev pripravených na podložkách CeO₂/R-zafír, čo nám tiež potvrdzuje, že tvarovanie prekursorových vrstiev nemá nežiadúci vplyv na vlastnosti finálnych vrstiev.



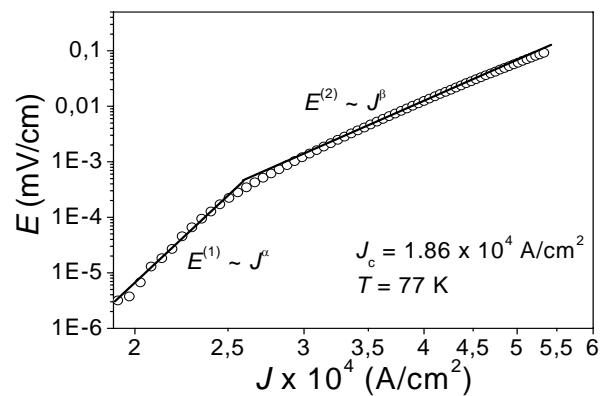
Obr. č. 57: $R(T)$ závislosti štruktúr limitéra pripravených s obsahom (a) a bez obsahu Re (b).

Voltampérové charakteristiky (obr. č. 58) boli získané z transportných meraní pri teplote 77 K kvôli určení kritickej prúdovej hustoty. V prípade supravodivej štruktúry limitéra pripravenej s obsahom Re bola určená hodnota $J_c = 1.86 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$. Kritická prúdová hustota supravodivej štruktúry limitéra neobsahujúcej Re dosahovala vyššiu hodnotu ($1.2 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ pri 77 K). Táto hodnota J_c však charakterizuje len jeden úsek meandra, nie celú štruktúru. Štruktúry neobsahujúce Re, aj keď vykazujú vyššie hodnoty J_c , je veľmi zložitá pripraviť homogénne po celom úseku meandra tak, aby neobsahovali nejaké slabé miesta, kde dochádza ku skratom. Ďalšia optimalizácia reakčných podmienok je preto nutná.



Obr. č. 58: Voltampérové charakteristiky štruktúry limitéra pripravenej s Re (a) a bez Re (b).

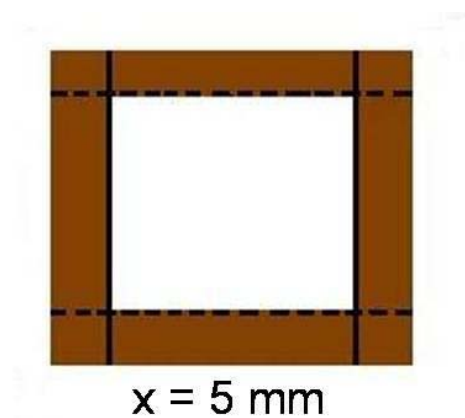
Ďalej sme určovali tvar charakteristiky elektrického poľa v závislosti od prúdovej hustoty v prípade štruktúry limitéra obsahujúcej Re. Tvar takejto charakteristiky je potrebné vedieť z hľadiska určenia správania supravodivých prúdových limitérov. Na obrázku č. 59 môžeme vidieť voltampérovú charakteristiku vo forme $E(J)$. Zdá sa, že $E(J)$ závislosť v logaritmickej mierke môže byť zhruba znázorňovaná dvomi rôznymi mocninovými vzťahmi (plná čiara v obr. č. 59). Prvá časť tejto závislosti, ktorá sa nachádza tesne nad hodnotou J_c , môže byť vyjadrená použitím vzťahu $E^{(1)} = a J^\alpha$ (kde $a = -77$, $\alpha = 16$) a druhá časť charakteristiky je vyjadrením vzťahu $E^{(2)} = b J^\beta$ (kde $b = -37$, $\beta = 7.6$). Rôzne časti v $E(J)$ charakteristike odpovedajú rôznym disipatívnym procesom (mechanizmom), ktoré v súčasnosti nevieme podrobnejšie špecifikovať. Meandre štruktúry limitéra nevykazujú vyššiu kritickú prúdovú hustotu ako $5.5 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$. Podobné správanie $E(J)$ závislosti bolo pozorované aj u prúdových limitérov objemových vzoriek zloženia Bi-2212 [117].



Obr. č. 59: Voltampérová charakteristika vo forme $E(J)$ v logaritmickej mierke v prípade štruktúry limitéra obsahujúcej Re.

Nasledovnou aktivitou bola príprava supravodivých spojov medzi supravodivými vrstvami na báze Tl. Pri realizácii aplikácií vysokoteplotných supravodičov najmä v prípade YBCO supravodičov sa často vyskytujú problémy pri prepájovaní dvoch individuálnych supravodivých pásov, kedy tento spoj nie je supravodivý [118]. Preto nás zaujímalo, aká je situácia v prípade prepájaných pásov vysokoteplotných supravodivých vrstiev na báze Tl. Tieto supravodivé spoje môžu byť perspektívne z hľadiska tvarovania rôznych typov štruktúr, u ktorých je potrebné vytvoriť takú štruktúru, kde sa vyžaduje napojenie dvoch alebo viacerých tenkovrstvových pásov.

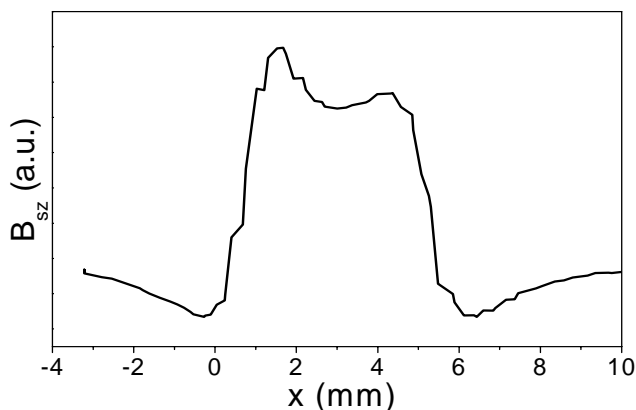
Príprava takýchto supravodivých prepojení bola nasledovná. V prvom kroku sme si pomocou vŕ naprašovania pripravili systém pozostávajúci z dvoch paralelných pásov zloženia $\text{Re}_{0.15}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (obr. č. 60). Tento systém pásov bol potom žiháný v prítomnosti talinačnej pelety ($\text{Tl}_{1.85}\text{Re}_{0.15}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10.3}$) pri teplote $860\text{ }^\circ\text{C}$ počas 45 minút za vzniku supravodivých pásov. Rovnaký postup bol volený aj v druhom kroku, pri ktorom sme naprášili dve nové paralelné úzke pásy kolmo na pôvodný systém. Nový systém pásov bol takisto talinovaný v prítomnosti zdroja Tl pri teplote $860\text{ }^\circ\text{C}$ počas 45 minút. Tento spôsob prípravy vyžaduje, aby sme po nanesení prvej sady pásov vybrali vzorku z aparatury, a potom začali s nanášaním ďalšej sady, ktoré prekrývajú prvý systém. Hrúbka pripravených pásov je 300 nm , v miestach, kde sa nachádzajú spoje medzi jednotlivými páskami, je dvojnásobná hrúbka (600 nm). Vrstvy obsahujú supravodivú *c*-orientovanú Tl-2212 fázu s $T_{c(0)} \sim 95\text{ K}$.



Obr. č. 60: Tvar prepojených supravodivých pásov.

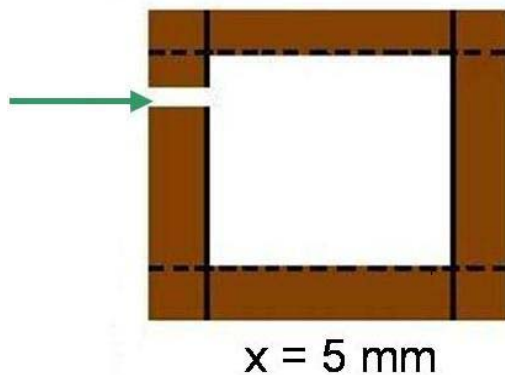
Pre potvrdenie existencie supravodivých spojov v rohoch pripravenej vzorky bolo potrebné zistiť, či vo vzorke tečie tzv. slučkový (obvodový) prúd, ktorý by potvrdil ich prítomnosť. Meranie sa uskutočňovalo v statickom režime s využitím Hallovej sondy, merali sme profil magnetického poľa nad vzorkou pozdĺž osi *x*.

Merané magnetické pole nad vzorkou je superpozíciou príspevku od magnetizačných prúdov tečúcich v páskach a poľa od slučkového prúdu (obr. č. 61). Tvar profilu potvrdil existenciu slučkového prúdu ($I_{\text{slučkový}}$), z toho vyplýva, že sa nám podarilo pripraviť supravodivé spoje prekrížených supravodivých pásov.

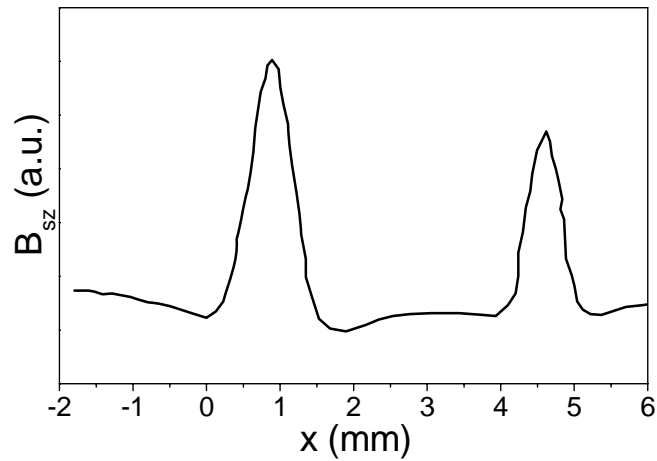


Obr. č. 61: Meranie profilu magnetického poľa nad vzorkou s využitím Hallovej sondy.

Možnosťou, vďaka ktorej je možné potvrdiť existenciu supravodivých spojov, je prerušenie prúdovej dráhy, čím by sa zamedzilo pretekaniu slučkového prúdu. Po prerušení obvodovej dráhy pomocou diamantovej ihly (obr. č. 62) sme rovnako, ako v prvom prípade, merali profil magnetického poľa nad vzorkou. Na obr. č. 63 je jasne vidno, že vo vzorke tečú už iba magnetizačné prúdy v jednotlivých pásiokoch.



Obr. č. 62: Prerušenie obvodovej dráhy



Obr. č. 63: Meranie profilu magnetického poľa nad vzorkou s využitím Hallovej sondy po prerušení obvodovej dráhy.

Výsledky z tejto podkapitoly, ktoré patria štruktúram pripraveným s obsahom Re (modelová štruktúra prúdového limitéra a koplanárna štruktúra), boli publikované v A. Dujavová a kol., *Superconducting Science and Technology* **23** (2010) 045007 (5pp).

VII. ZÁVER

V rámci mojej dizertačnej práce sme sa venovali optimalizácii určitých krokov prípravy tenkých supravodivých vrstiev zloženia Tl(Re)-Ba-Ca-Cu-O a štúdiu štruktúrnych a supravodivých vlastností finálnych vrstiev s cieľom nájsť najoptimálnejšie podmienky prípravy pre realizáciu rôznych typov štruktúr s perspektívou pre aplikácie v oblasti kryoelektroniky.

Výsledky dizertačnej práce možno zhrnúť nasledovne:

1. Pri realizácii sól-gélovej metódy prípravy prekursorových práškov sme sa zaoberali aj porovnávaním dvoch typov metód (akrylamidovej a močovínovej). Zistili sme, že obe použité metódy vykazujú reprodukovateľnosť prípravy jemnozrnných, homogénnych prekursorových práškov neobsahujúcich nežiaduce uhličitany. Avšak, močovínová metóda sa zdá byť výhodnejšou alternatívou, pretože umožňuje pripraviť stabilné prášky už po kratšej dobe žihania, je teda rýchlejšou a lacnejšou možnosťou prípravy požadovaných prekursorov.

2. Študovali sme vplyv určitých reakčných podmienok (teplota, čas talinácie a parciálny tlak Tl, ktorý bol ovplyvňovaný obsahom Tl_2O_3 v talinačnej pelety) na finálne vlastnosti pripravených supravodivých vrstiev na báze Tl. Zistili sme, že vplyv teploty a času talinácie na fázové zloženie a supravodivé vlastnosti pripravených vrstiev bol výraznejší v prípade talinačnej pelety s nižším obsahom tália ($Tl_{0.925}Re_{0.15}Ba_2Ca_2Cu_3O_z$). Použitím pelety s vyšším obsahom Tl ($Tl_{1.85}Re_{0.15}Ba_2Ca_2Cu_3O_z$) sa formovala iba Tl-2212 fáza bez ohľadu na teplotu a čas talinácie. Fáza Tl-2223 sa prednostne formovala pri reakčných podmienkach 880 °C / 45 minút v prítomnosti pelety s nižším obsahom Tl. V tomto prípade sme získali vrstvu obsahujúcu už zmes supravodivých fáz Tl-2223, Tl-2212 a Tl-1212. Meranie $R(T)$ závislosti ukázalo, že hodnota teploty $T_{on} = 131$ K je charakteristická pre fázu Tl-2223. Avšak, kritická teplota $T_{c(0)} = 84$ K bola potlačená hlavne prítomnosťou fáz s nižšími hodnotami T_c v medzizrnnom prostredí pripravenej vrstvy.

3. Študovali sme vplyv prítomnosti rénia v prekursorovej vrstve na finálne vlastnosti tenkých supravodivých vrstiev na báze Tl. Pripravené vrstvy (s obsahom a bez obsahu Re) vykazujú rast iba *c*-orientovanej Tl-2212 fázy bez ohľadu na typ použitej podložky. $R(T)$

merania potvrdili, že rérium nachádzajúce sa pravdepodobne v medzizrnnom prostredí neovplyvňuje supravodivosť v zrnách.

Podrobnejším skúmaním pripravených vrstiev sme detekovali miernu rozorientáciu kryštalitov a horšie usporiadanie v a - b rovine u vrstiev obsahujúcich Re, čo môže byť spôsobené prítomnosťou pravdepodobne amorfnej Re fázy nachádzajúcej sa medzi supravodivými zrnami. Takisto sme zaznamenali zreteľný rozdiel vo veľkosti zrn vrstiev s obsahom Re v porovnaní s vrstvami neobsahujúcimi Re. Na druhej strane Re chemicky stabilizuje naprašovacie terče, čím sa značne uľahčuje proces prípravy a reprodukovateľnosť supravodivých vrstiev na báze Tl.

Na základe magnetických meraní s využitím Hallovej sondy sme vypočítali hodnoty kritickej prúdovej hustoty pripravených vzoriek. Zistili sme, že vrstvy obsahujúce Re dosahujú nižšie hodnoty J_c (4.1×10^5 A/cm² pri 77 K) v porovnaní s vrstvami neobsahujúcimi Re ($J_c \sim 10^6$ A/cm² pri 77 K). Z tvaru profilu meraného magnetického poľa sme zistili, že v oboch prípadoch tečú vo vrstve prevažne intergranulárne prúdy. Na jednotlivých $E(J)$ charakteristikách pripravených vrstiev s obsahom a bez obsahu Re sme pozorovali odporové časti pri daných hodnotách vonkajšieho magnetického poľa (0, 30, 60 mT) v dôsledku existencie rezistívnych spojov medzi zrnami, u vrstiev bez obsahu Re sme však pozorovali vyššie hodnoty prúdovej hustoty J .

Magnetooptické zobrazovanie nám potvrdilo, že vrstvy neobsahujúce Re vykazujú väčšiu odolnosť voči prenikaniu vonkajšieho magnetického poľa v porovnaní s vrstvami s obsahom Re, čoho dôkazom je aj vyššia kritická prúdová hustota vrstiev neobsahujúcich Re.

Pripravené vrstvy sme ďalej charakterizovali aj meraním absorpčnej zložky (χ'') ac susceptability. Vzorky neobsahujúce Re a takisto vrstvy pripravené s obsahom Re na LaAlO₃ podložke majú v zázname iba maximá zodpovedajúce absorpcii v zrnách. V prípade vrstiev pripravených s obsahom Re na podložke CeO₂/R-zafír sme pri nízkych hodnotách magnetického poľa získali dve maximá, ktoré odpovedajú pri vyšších teplotách absorpcii v zrnách a pri nižších teplotách absorpcii v medzizrnných spojoch. Na základe toho predpokladáme, že prídavok Re a prítomnosť epitaxnej mozaikovej oddeľovacej vrstvy vytvára medzizrnné spoje, ktoré degradujú hodnotu J_c . Zdá sa však, že prídavok Re by mohol zvyšovať hodnoty kritickej prúdovej hustoty v zrnách pripravených vrstiev. Tento efekt je potrebné v budúcnosti bližšie preskúmať.

Na základe mikrovlnnej charakterizácie pripravených supravodivých vrstiev sme zistili, že vrstvy neobsahujúce Re sú vhodnejšími kandidátmi pre mikrovlnné aplikácie, pretože pri teplote 77 K (pracovná teplota vysokoteplotných supravodičov na báze Tl) sa neobjavujú žiadne šumy spôsobené existenciou nestabilit v medzizrnných slabých spojoch.

4. Realizácia rôznych typov modelových supravodivých štruktúr s perspektívou pre aplikácie v oblasti kryoelektroniky vyžadovala výber najvhodnejšej metódy tvarovania tenkých vrstiev vysokoteplotných supravodičov na báze Tl. Hlavným problémom pri tvarovaní týchto typov supravodičov je ich citlivosť voči vode, resp. voči zlúčeninám obsahujúcim vodu, ktoré využíva štandardná fotolitografia. Leptanie iónovým zväzkom zase degraduje supravodivé vlastnosti vrstiev. Avšak, použitie lift off techniky tvarovania prekursorov rieši tieto problémy a je veľmi dôležitým krokom pri vývoji supravodivých štruktúr na báze Tl.

Pripravené koplánarne štruktúry mali v oboch prípadoch (štruktúry s obsahom a bez obsahu Re) blízke hodnoty $T_{c(0)}$ jednotlivých pásikov ($\sim 92 - 95$ K). Tieto štruktúry sú vhodné pre testovanie ako veľmi rýchle supravodivé fotodetektory a v rámci spolupráce s partnerským pracoviskom (Univerzita v Rochesteri) budú skúšané pomocou optickej „pump-probe“ spektroskopie.

Modelové štruktúry supravodivého limitéra s obsahom a bez obsahu Re boli takisto pripravované. V prípade limitérnej štruktúry pripravenej bez obsahu Re sme pozorovali vyššiu kritickú prúdovú hustotu (1.2×10^5 A/cm² pri 77 K) oproti štruktúram obsahujúcim Re ($J_c = 1.86 \times 10^4$ A/cm²). Avšak, táto hodnota J_c charakterizuje len jeden úsek meandra, nie celú štruktúru. Štruktúry neobsahujúce Re, aj keď vykazujú vyššie hodnoty J_c , je veľmi zložitá ich pripraviť homogénne po celom úseku meandra tak, aby neobsahovali nejaké slabé miesta, kde dochádza ku skratom. Predbežný výskum v oblasti tenkovrstvových prúdových limitérov fázy Tl-2212 vykazuje možnosť použitia týchto štruktúr pre špeciálne aplikácie (\sim niekoľko ampérov). Ďalšia optimalizácia reakčných podmienok je preto nutná.

V prípade tenkých supravodivých vrstiev na báze Tl sa nám podarilo pripraviť supravodivé spoje prekrížených supravodivých pások. Tieto supravodivé spoje môžu byť perspektívne z hľadiska tvarovania rôznych typov štruktúr, kde sa vyžaduje nadpojenie dvoch alebo viacerých tenkovrstvových pások.

VIII. ZÁVERY PRE PRAX A ĎALŠÍ ROZVOJ VEDNEJ DISCIPLÍNY

Supravodiče na báze Tl tvoria jednu z najväčších chemických skupín vysokoteplotných supravodičov. Tenké vrstvy vysokoteplotných supravodičov na báze Tl sú perspektívnym materiálom pre využitie v kryoelektronike vďaka vysokým hodnotám kritických teplôt (nad 100 K). Tenké vrstvy supravodivej fázy Tl-2212 sa využívajú hlavne ako mikrovlnné súčiastky, pretože ich pracovná teplota sa pohybuje nad 77 K, pripravené štruktúry vykazujú vyššiu stabilitu a dlhšiu životnosť. Aplikácia takýchto súčiastok v oblasti každodenného použitia je limitovaná zložitou ich prípravou. Optimalizácia určitých krokov prípravy preto otvára ďalšie možnosti ich aplikácie v oblasti kryoelektroniky.

Prídavok Re stabilizuje naprašovacie terče voči vplyvu okolitej atmosféry, čím sa zvyšuje reprodukovateľnosť prípravy prekursorových vrstiev potrebných pre realizáciu finálnych supravodičov. Dopovanie Re nemá značný vplyv na fázové zloženie a hodnoty kritických teplôt pripravených vrstiev. Avšak mierna rozorientácia kryštálov a horšie usporiadanie v rovine u vrstiev obsahujúcich Re môže byť spôsobené prítomnosťou pravdepodobne amorfnej Re fázy nachádzajúcej sa medzi supravodivými zrnami. Vrstvy obsahujúce Re dosahujú nižšie hodnoty kritickej prúdovej hustoty v porovnaní s vrstvami bez obsahu Re ($J_c \sim 10^6$ A/cm² pri 77 K), čo je spôsobené prítomnosťou možných Re fáz nachádzajúcich sa v medzizrnnom prostredí a väčším množstvom hraníc zrn. Predpokladáme, že prítomnosť Re mení termodynamiku rastu Tl-2212 fázy. Z výsledkov merania magnetickej susceptibility sa však zdá, že prídavok Re by mohol zvyšovať hodnoty kritickej prúdovej hustoty v zrnách pripravených vrstiev. V budúcnosti bude preto potrebné bližšie preskúmať tento fakt.

Pripravené koplánarne štruktúry s obsahom a bez obsahu Re dosahujú blízke hodnoty $T_{c(0)}$ jednotlivých pásikov ($\sim 92 - 95$ K), na základe toho sú tieto štruktúry vhodné pre testovanie ako veľmi rýchle supravodivé fotodetektory. Modelová štruktúra supravodivého limitéra neobsahujúca Re dosahuje vyššiu kritickú prúdovú hustotu (1.2×10^5 A/cm² pri 77 K) oproti štruktúram s obsahom Re ($J_c = 1.86 \times 10^4$ A/cm²). Predbežný výskum v oblasti tenkovrstvových prúdových limitérov fázy Tl-2212 ukazuje možnosť použitia týchto štruktúr pre špeciálne aplikácie (\sim niekoľko ampérov) a ďalšia optimalizácia reakčných podmienok je preto nutná. V prípade tenkých supravodivých vrstiev na báze Tl sme ukázali možnosť pripraviť supravodivé

spoje prekrížených supravodivých pások, ktoré môžu byť perspektívne z hľadiska tvarovania rôznych typov štruktúr, kde sa vyžaduje nadpojenie dvoch alebo viacerých tenkovrstvových pások.

V budúcom výskume bude potrebné naďalej sa venovať optimalizácii reakčných podmienok prípravy vysokoteplotných supravodivých vrstiev na báze Tl so zámerom zlepšenia homogenity vrstiev a zvýšenia hodnoty kritickej prúdovej hustoty hlavne v prípade štruktúr supravodivých prúdových limitérov, ktoré by boli potom použiteľné pre limitáciu prúdu do 10 A. V prípade supravodivých vrstiev pripravených bez obsahu Re, ktoré vykazujú rast zrn vo forme veľkých epitaxných blokov, by sme sa chceli zamerať na realizáciu a štúdium vlastností slaboväzobných štruktúr, ktoré využívajú intrizický Josephsonov jav. Záverom možno zhrnúť, že získané výsledky v tejto práci, ako aj ďalšie aktivity v tomto smere sú nevyhnutné pre ďalší rozvoj vedného odvetvia kryoelektroniky.

Na tomto mieste sa chcem poďakovať môjmu školiteľovi Ing. Štefanovi Chromikovi, DrSc. za starostlivé vedenie, cenné odborné rady a poskytnutú pomoc pri vypracovaní tejto práce. Taktiež vyslovujem vďaku Mgr. Michaele Sojkovej, PhD. za množstvo konkrétnych rád a pomoc pri experimentálnych prácach.

Ďalej sa chcem poďakovať p. Alene Seifertovej, Mgr. Michaele Sojkovej, PhD. a doc. RNDr. Edmundovi Dobročkovi, CSc. za meranie RTG záznamov pripravených vzoriek. RNDr. Vladimírovi Štrbíkovi, CSc. za pomoc pri elektrickej charakterizácii pripravených vrstiev, prom. fyz. Štefanovi Gažimu za mikrovlnné meranie, RNDr. Ivanovi Kostičovi (Ústav Informatiky SAV) za SEM analýzy, Ing. Milanovi Polákovi, DrSc. za magnetické merania, Dr. Iryne Abal'osheva (Poľská Akadémia Vied, Varšava) za magnetooptickú charakterizáciu pripravených vzoriek a Dr. Marekovi Wochovi (Katedra Fyziky tuhých látok, AGH Univerzita, Krakov) za meranie magnetickej susceptibility. Chcem sa tiež poďakovať celému oddeleniu Kryoelektroniky za príjemnú pracovnú atmosféru.

Veľká vďaka patrí aj mojej rodine a všetkým mojim blízkym za ich neustálu podporu.

IX. ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY

- [1] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108** (1957) 1175.
- [2] J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Z. Physik B* **64** (1986) 189.
- [3] M. Maheľ a kol., *Supravodivosť*, Vydavateľstvo Univerzity Komenského, Bratislava, Slovensko, **3.2** (1997) 23.
- [4] B. D. Josephson, *Phys. Lett.* **1** (1962) 251.
- [5] E. Thuries, V. D. Pham, Y. Laumond, T. Verhaege, A. Fevrier, M. Collet, M. Bekhaled, *IEEE Transactions on Power Delivery* **6** (1991) 801.
- [6] P. Tixador, Y. Brunet, J. Leveque, V. D. Pham, *IEEE Transactions on Magnetics* **28** (1992) 446.
- [7] B. Gromoll, G. Ries, W. Schmidt, H. P. Kraemer, B. Seebacher, B. Utz, R. Nies, H. W. Neumueller, E. Baltzer, S. Fischer, B. Heismann, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **9** (1999) 656.
- [8] R. Sobolewski, D. P. Butler, *Handbook of Superconducting Materials*, Institute of Physics Publishing Ltd., Bristol, UK, **E5.2** (2002) 1855.
- [9] Z. Hájek, T. Ružička; *Letní škola tenkých vrstev 1988, Sborník přednášek* (1988) 53.
- [10] R. P. Vasquez, B. D. Hunt, M. C. Foote, *Appl. Phys. Lett.* **53** (1988) 2692.
- [11] W. Eidelloth, R. L. Sandstrom, *Appl. Phys. Lett.* **59** (1991) 1632.
- [12] F. Herbstritt, T. Kemen, A. Marx, R. Gross, *J. Appl. Phys.* **91** (2002) 5411.
- [13] P. V. Komissinski, B. Högberg, A. Ya. Tzalenchuk, Z. Ivanov, *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 1022.
- [14] S. Kondoh, Y. Ando, M. Onoda, M. Sato, J. Akimitsu, *Solid State Commun.* **65** (1988) 132.
- [15] Z. Z. Sheng, A. M. Hermann, *Nature* **332** (1988) 55.
- [16] Z. Z. Sheng, A. M. Hermann, *Nature* **332** (1988) 138.
- [17] S. S. P. Parkin, V. J. Lee, A. I. Nazzal, R. Savoy, R. Beyers, S. J. La Placa, *Phys. Rev. Letters* **61** (1988) 750.
- [18] R. S. Liu, J. L. Tallon, P. P. Edwards, *Physica C* **182** (1991) 117.
- [19] T. Kaneko, H. Yamauchi, S. Tanaka, *Physica C* **178** (1991) 377.
- [20] S. N. Putilin, E. V. Antipov, O. Chmaissen, M. Marezio, *Nature* **362** (1993) 226.

-
- [21] A. Iyo, Y. Tanaka, Y. Ishiura, M. Tokumoto, K. Tokiwa, T. Watanabe, H. Ihara, *Supercond. Sci. Technol.* **14** (2001) 504.
- [22] A. Crisan, A. Iyo, Y. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003) 506.
- [23] A. P. Bramley, J. D. ÓConnor, C. R. M. Grovenor, *Supercond. Sci. Technol.* **12** (1999) R 57.
- [24] C. Martin, M. Huvé, M. Hervieu, A. Maignan, C. Michel, B. Raveau, *Physica C* **201** (1992) 362.
- [25] S. Iijima, T. Ichihashi, Y. Kubo, *Japan. J. Applied Phys.* **27** (1988) L817.
- [26] M. R. Presland, J. L. Tallon, N. E. Flower, R. G. Buckley, A. Madwdsley, M. P. Staines, M. G. Fee, *Cryogenics* **33** (1993) 502.
- [27] E. Steinbeiß, M. Manzel, V. Veizh, H. Bruchlos, T. Eick, S. Huber, K. Steenbeck, W. Brodkorb, W. Morgenroth, G. Bruchlos, H. G. Schmidt, S. Bornmann, T. Köhler, L. Redlich, H. J. Fuchs, K. Schlenga, G. Hechtfisher, P. Müller, *Vacuum* **47** (1996) 1117.
- [28] S. H. Liou, V. K. Chan, F. Foong, W. Y. Lee, Y. S. Gou, T. M. Uen, *IEEE Transactions on Magnetics* **27** (1991) 1227.
- [29] W. L. Hostein, L. A. Parisi, *J. Mater. Res.* **11** (1996) 1349.
- [30] M. P. Siegal, E. L. Venturini, D. L. Overmyer, P. P. Newcomer, *J. Supercond.* **11** (1998) 135.
- [31] A. Sundaresan, J. C. Nie, M. Hirai, A. Crisan, S. Fujiwara, H. Asada, P. Badica, Y. Ishiura, H. Kito, H. Ihara, *Physica C* **378-381** (2002) 1283.
- [32] A. P. Jenkins, L. Y. Su, K. S. Kale, M. J. Goringe, J. W. Burgoyne, D. Dew-Hughes, C. R. M. Grovenor, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* **5** (1995) 1095.
- [33] G. Gritzner, A. Buckuliakova, G. Plesch, K. Przybylski, M. Mair, *Physica C* **304** (1998) 179.
- [34] R. N. Bhattacharya, R. D. Blaugher, Z. F. Ren, W. Li, J. H. Wang, M. Paranthaman, D. T. Verebelyi, D. K. Christen, *Physica C* **304** (1998) 55.
- [35] T. Kaneko, K. Hamada, S. Adachi, H. Yamauchi, S. Tanaka, *J. Appl. Phys.* **71** (1992) 2347.
- [36] A. Iyo, Y. Tanaka, Y. Ishiura, M. Tokumoto, K. Tokiwa, T. Watanabe, H. Ihara, *Supercond. Sci. Technol.* **14** (2001) 504.
- [37] S. Fox, J. C. Moore, R. Jenkins, C. R. M. Grovenor, V. Boffa, R. Bruzzese, H. Jones, *Physica C* **257** (1996) 332.
- [38] Y. Jeong, S. M. Baek, H. K. Kim, B. J. Kim, E. Y. Lee, Y. C. Kim, *Physica C* **377** (2002) 445.

-
- [39] J. Betz, A. Piehler, E. V. Pechen, K. F. Renk, *J. Appl. Phys.* **71** (1992) 2478.
- [40] A. Piehler, R. Löw, J. Betz, R. Schrönberger, K. F. Renk, *J. Appl. Phys.* **74** (1993) 6437.
- [41] D. W. Face, J. P. Nestlerode, *Appl. Phys. Lett.* **61** (1992) 1838.
- [42] D. W. Face, J. P. Nestlerode, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **3** (1993) 1516.
- [43] N. Reschauer, U. Spreitzer, W. Brozio, A. Piehler, K. F. Renk, *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 1000.
- [44] K. E. Myers, D. W. Face, K. J. Kountz, J. P. Nestlerode, *Appl. Phys. Lett.* **65** (1994) 490.
- [45] G. Malandrino, G. G. Condorelli, I. L. Fragalà, G. F. Miletto, U. Scotti di Uccio, M. Valentino, *Supercond. Sci. Technol.* **9** (1996) 570.
- [46] M. P. Siegal, E. L. Venturini, P. P. Newcomer, D. L. Overmyer, F. Dominguez, R. Dunn, *J. Appl. Phys.* **78** (1995) 7186.
- [47] D. S. Ginley, J. F. Kwak, R. P. Hellmer, R. J. Venturini, M. A. Mitchell, B. Morosin, *Physica C* **156** (1988) 592.
- [48] G. Malandrino, D. S. Richeson, T. J. Marks, D. C. DeGroot, J. L. Schindler, C. R. Kannewurf, *Appl. Phys. Lett.* **58** (1991) 182.
- [49] L. Y. Su, C. R. M. Grovenor, M. J. Goringe, *Supercond. Sci. Technol.* **7** (1994) 133.
- [50] D. J. Kountz, P. L. Gai, C. Wilker, W. L. Holstein, F. M. Pellicone, R. J. Brainard, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **3** (1993) 1222.
- [51] W. L. Holstein, L. A. Parisi, C. Wilker, R. B. Flippen, *Appl. Phys. Lett.* **60** (1992) 2014.
- [52] S. Huber, M. Manzel, H. Bruchlos, S. Hensen, G. Müller, *Physica C* **244** (1995) 337.
- [53] M. P. Siegal, N. Missert, E. L. Venturini, P. P. Newcomer, F. Domingues, R. Dunn, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **5** (1995) 1343.
- [54] J. A. DeLuca, M. F. Garbaskas, R. B. Bolon, J. G. McMullen, W. E. Balz, P. L. Karas, *J. Mater. Res.* **6** (1991) 1415.
- [55] T. C. Pluym, R. E. Muenchausen, P. N. Arendt, X. D. Wu, F. M. Mueller, I. H. Campbell, Q. X. Jia, M. E. Hawley, E. J. Peterson, P. Tiwari, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **5** (1995) 1339.
- [56] R. T. Kampwirth, J. G. Hu, J. D. Hettinger, D. J. Miller, K. E. Gray, J. A. DeLuca, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **5** (1995) 1954.
- [57] M. P. Siegal, E. L. Venturini, D. L. Overmyer, P. P. Newcomer, *J. Supercond.* **11** (1998) 135.

-
- [58] A. P. Bramley, A. J. Wilkinson, A. P. Jenkins, C. R. M. Grovenor, *J. Supercond.* **11** (1998) 71.
- [59] S. Phok, Ph. Galez, J. L. Jorda, D. De-Barros, C. Villard, F. Weiss, *Crystal Engineering* **5** (2002) 401.
- [60] E. Andrade, M. Jergel, J. C. Cheang-Wong, A. Conde-Gallardo, C. Falcony, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **122** (1997) 677.
- [61] G. Gritzner, A. Buckuliakova, G. Plesch, K. Przybylski, M. Mair, *Physica C* **304** (1998) 179.
- [62] A. P. Bramley, J. D. O'Connor, C. R. M. Grovenor, *Supercond. Sci. Technol.* **12** (1999) R57.
- [63] C. T. Cheung, E. Ruckenstein, *J. Mater. Res* **5** (1990) 1860.
- [64] Ph. Galez, J. L. Soubeyroux, Th. Hopfinger, Ch. Opagiste, M. Lomello-Tafin, Ch. Bertrand, J. L. Jorda, *Supercond. Sci. Technology* **14** (2001) 583.
- [65] T. L. Aselage, E. L. Venturini, S. B. Van Dusen, T. J. Headley, M. O. Eatough, J. A. Vough, *Physica C* **203** (1992) 25.
- [66] J. L. Jorda, Ph. Galez, S. Phok, Th. Hopfinger, T. K. Jondo, *High Temperature Superconductivity I Materials, Editor A. V. Narlikar, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg* (2004) 29.
- [67] S. Phok, Ph. Galez, J. L. Jorda, E. Fayad, D. De Barros, F. Weiss, C. Peroz, C. Villard, *203rd meeting Paris, France, CVD XVI and EUROCV D 14, High temperature Materials / Dielectric Science and Technology / Electronics / EUROCV D* (2003).
- [68] W. L. Holstein, L. A. Parisi, *J. Mater. Res.* **11** (1996) 1349.
- [69] Ph. Galez, Th. Hopfinger, J. L. Soubeyroux, M. Lomello-Tafin, Ch. Opagiste, Ch. Bertrand, J. L. Jorda, *Physica C* **372-376** (2002) 1137.
- [70] Th. Hopfinger, M. Lomello-Tafin, J. L. Jorda, Ph. Galez, M. Couach, R. E. Gladyshevskii, J. L. Soubeyroux, *Physica C* **351** (2001) 53.
- [71] A. Sundaresan, A. Crisan, J. C. Nie, M. Hirai, H. Asada, H. Kito, Y. Tanaka, H. Ihara, *Supercond. Sci. Technol.* **15** (2002) 960.
- [72] Y. F. Chen, J. Li, X. P. Xu, R. L. Wang, S. L. Li, F. R. Hu, C. H. Yi, D. N. Zheng, *Supercond. Sci. Technol.* **21** (2008) 085005 (6pp).
- [73] Š. Chromik, M. Jergel, Š. Gaži, V. Štrbík, F. Hanic, C. Falcony, M. Vaško, Š. Beňačka, *Physica C* **354** (2001) 429.

-
- [74] R. N. Bhattacharya, H. L. Wu, Y. T. Wang, R. D. Blaugher, S. X. Yang, D. Z. Wang, Z. F. Ren, Y. Tu, D. T. Verebelyi, D. K. Christen, *Physica C* **333** (2000) 59.
- [75] A. Conde-Gallardo, T. Klein, C. Escribe-Filippini, J. Marcus, T. Lopez-Rios, M. Jergel, *Physica C* **298** (1998) 166.
- [76] M. Leskelä, H. Mölsä, L. Niinistö, *Supercond. Sci. Technol.* **6** (1993) 627.
- [77] B. T. Collins, J. A. Ladd, J. R. Mately, *J. Appl. Phys.* **70** (1991) 2458.
- [78] B. Morosin, R. J. Baughman, D. S. Ginley, J. E. Schirber, E. L. Venturini, *Physica C* **161** (1990) 115.
- [79] B. Morosin, D. S. Ginley, E. L. Venturini, R. J. Baughman, C. P. Tigges, *Physica C* **172** (1991) 413.
- [80] J. Chrzanowski, X. M. Burany, A. E. Curzon, J. C. Irwin, B. Heinrich, N. Fortier, A. Cragg, *Physica C* **207** (1993) 25.
- [81] T. L. Aselage, E. L. Venturini, J. A. Voigt, D. J. Miller, *J. Mat. Res.* **11** (1996) 1635.
- [82] L. G. Johansson, V. Langer, E. A. Stepansov, A. Livinchuck, L. Börjesson, Y. F. Chen, T. Claeson, Z. G. Ivanov, E. Olsson, A. Ya. Tzalenchuck, *Inst. Phys. Conf. Ser. No 148, Paper presented at Applied Superconductivity, Editor D. Dew-Hughes, Institute of Physics Publishing, Bristol* (1995) 797.
- [83] W. L. Holstein, L. A. Parisi, C. Wilker, R. B. Flippen, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **3** (1993) 1197.
- [84] C. Y. Wu, F. Foong, S. H. Liou, J. C. Ho, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **3** (1993) 1205.
- [85] J. Chrzanowski, S. Meng-Burany, W. B. Xing, A. E. Curzon, J. C. Irwin, B. Heinrich, R. A. Cragg, N. Fortier, F. Habib, V. Angus, G. Anderson, A. A. Fife, *Supercond. Sci. Technol.* **9** (1996) 113.
- [86] D. M. Ogborne, M. T. Weller, P. C. Lanchester, *Physica C* **200** (1992) 167.
- [87] H. Schneidewind, M. Manzel, G. Bruchlos, K. Kirsch, *Supercond. Sci. Technol.* **14** (2001) 200.
- [88] Ch. Yi, F. Hu, D. Zheng, Q. Zhang, Y. Chen, X. Xu, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **37** (2007) 49.
- [89] S. C. Speller, H. Wu, C. R. M. Grovenor, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **13** (2003) 2713.
- [90] M. A. Hein, *Supercond. Sci. Technol.* **10** (1997) 867.

-
- [91] Y. F. Chen, Z. G. Ivanov, L. G. Johansson, R. I. Kojouharov, I. M. Angelov, E. Olsson, V. A. Roddatis, E. A. Stepantsov, A. Ya. Tzalenchuk, A. L. Vasiliev, T. Claeson, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **7** (1997) 2498.
- [92] S. C. Speller, R. B. Dinner, C. R. M. Grovenor, *J. of Crystal Growth* **310** (2008) 4081.
- [93] A. Sin, P. Odier, M. Núñez-Regueiro, *Physica C* **330** (2000) 9.
- [94] T. M. Mendonça, Institut Néel, CNRS, Grenoble, France, *private communication*.
- [95] M. Španková, I. Vávra, Š. Gaži, D. Machajdík, Š. Chromik, K. Fröhlich, L. Hellemans, Š. Beňačka, *J. of Crystal Growth* **218** (2000) 287.
- [96] Š. Chromik, M. Cannaearts, Š. Gaži, C. Van Haesendonc, M. Španková, P. Kúš, Š. Beňačka, *Physica C* **371** (2002) 301.
- [97] Š. Chromik, V. Štrbík, M. Polák, Š. Gaži, D. De Barros, P. Odier, F. Hanic, *Applied superconductivity 2003*, in: *A. Andreone et. al., Proc. of the 6th EUCAS, Sorrento 2003. IoP Conf. Ser. No 181, Bristol: IoP 2004*, p. 1507.
- [98] M. Polak, V. Windte, W. Schauer, J. Reiner, A. Gurevich, H. Wuhl, *Physica C* **174** (1991) 14.
- [99] D. C. van der Laan, *PhD thesis*, Universiteit Twente, Enschede, 2004, p. 25.
- [100] Ch. Wolters, K. M. Amm, Y. R. Sun, J. Schwartz, *Physica C* **267** (1996) 164.
- [101] R. L. Meng, B. Hickey, Y. Q. Wang, Y. Y. Sun, L. Gao, Y. Y. Xue, C. W. Chu, *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 3117.
- [102] Y. Moriwaki, T. Sugano, A. Tsukamoto, C. Gasser, K. Nakanishi, S. Adachi, K. Tanabe, *Physica C* **303** (1998) 65.
- [103] M. T. D. Orlando, A. Sin, A. Alsina, A. G. Cunha, N. Mestres, A. Calleja, S. Piñol, F. G. Emmerich, L. G. Martinez, M. Segarra, X. Obradors, E. Baggio-Saitovitch, *Physica C* **328** (1999) 257.
- [104] M. Reder, J. Krelaus, L. Schmidt, K. Heinemann, H. C. Freyhardt, *Physica C* **306** (1998) 289.
- [105] M. Valeriánová, Š. Chromik, V. Štrbík, G. Plesch, Z. Matkovičová, *Acta physica slovacca* **56** (2006) 35.
- [106] D. W. Face, F. M. Pellicone, R. J. Small, L. Bao, M. S. Warrinbton, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **9** (1999) 2492.
- [107] H. Zhao, J. Z. Wu, *Journal of Applied Physics* **96** (2004) 2136.

-
- [108] S. L. Yan, L. Frang, M. S. Si, H. L. Cao, Q. X. Song, J. Yan, X. D. Zhou, J. M. Hao, *Supercond. Sci. Technol.* **7** (1994) 681.
- [109] W. L. Holstein, L. A. Parisi, D. W. Face, X. D. Wu, S. R. Foltyn, R. E. Muenchausen, *Appl. Phys. Lett.* **61** (1992) 982.
- [110] Ch. Jooss, R. Warthmann, A. Forkl, H. Kronmüller, *Physica C* **299** (1998) 215.
- [111] C. P. Bean, *Phys. Rev. Lett.* **8** (1962) 250.
- [112] W. M. Woch, R. Zalecki, A. Kołodziejczyk, H. Sudra, G. Gritzner, *Supercond. Sci. Technol.* **21** (2008) 085002.
- [113] W. M. Woch, W. Tokarz, R. Zalecki, A. Kołodziejczyk, C. Deinhofer, G. Gritzner, *Supercond. Sci. Technol.* **23** (2010) 025004.
- [114] T. Aytug, Y. Yu, S. L. Yan, Y. Y. Xie, J. Z. Wu, *Physica C* **325** (1999) 56.
- [115] M. Jergel, A. Conde-Gallardo, C. F. Guajardo, V. Štrbík, *Supercond. Sci. Technol.* **9** (1996) 427.
- [116] X. Li, M. Khafizov, Š. Chromik, M. Valeriánová, V. Štrbík, P. Odier, R. Sobolewski, *IEEE Trans. Applied Supercond.* **17** (2007) 3648.
- [117] W. Paul, M. Chen, M. Lakner, J. Rhyner, D. Braun, W. Lanz, *Physica C* **354** (2001) 27.
- [118] J. Kato-Yoshioka, N. Sakai, S. Tajima, S. Miyata, T. Watanabe, Y. Yamada, N. Chikumoto, K. Nakao, T. Izumi, Y. Shiohara, *Journal of Physics: Conference Series* **43** (2006) 166.

Zoznam konferenčných príspevkov:

1. **A. Dujavová**, M. Valeriánová, V. Štrbík, Z. Matkovičová, G. Plesch: The influence of the reaction conditions on the formation of Tl(Re)-Ba-Ca-Cu-O superconducting thin films by thallination in open system (poster), 5th Solid State Surfaces and Interfaces, 19 – 24. 11. 2006, Smolenice, Slovensko.
2. Z. Matkovičová, V. Štrbík, G. Plesch, M. Valeriánová, **A. Dujavová**: Tl-based superconducting films prepared by aerosol spray deposition and thallinated in an open system (poster), 5th Solid State Surfaces and Interfaces, 19 – 24. 11. 2006, Smolenice, Slovensko.
3. **A. Dujavová**, M. Valeriánová, V. Štrbík, Š. Chromik, I. Kostič: The influence of the precursor composition on the properties of the thin superconducting films based on thallium (poster), 8th Conference on Solid State Chemistry, 6. – 11. 7. 2008, Bratislava, Slovensko.
4. **A. Dujavová**, M. Sojková, V. Štrbík, M. Polák, Š. Gaži, I. Abal'osheva, Š. Chromik: The influence of the rhenium in the precursor film on the properties of the thin superconducting films based on thallium (poster), 6th Solid State Surfaces and Interfaces, 24 – 27. 11. 2008, Smolenice, Slovensko.
5. **A. Dujavová**, M. Sojková-Valeriánová, Š. Chromik, V. Štrbík, I. Kostič: Tl-based patterned superconducting structures – fabrication and study (poster), Progress in Applied Surface, Interface and Thin Film Science, 16 – 19. 11. 2009, Florencia, Taliansko.
6. M. Sojková-Valeriánová, **A. Dujavová**, I. Abal'osheva, Š. Chromik, V. Štrbík : Study of the Re-free and Re-based Tl-Ba-Ca-Cu-O superconducting films (poster), Progress in Applied Surface, Interface and Thin Film Science, 16 – 19. 11. 2009, Florencia, Taliansko.

Publikačná činnosť dizertanta:

1. **A. Dujavová**, M. Valeriánová, V. Štrbík, Z. Matkovičová, G. Plesch, I. Kostič: Influence of the reaction conditions on the formation of Tl(Re)-Ba-Ca-Cu-O superconducting thin films by thallination in open system, *Central European J. Phys.* **5** (2007) 229-235.
2. Z. Matkovičová, V. Štrbík, G. Plesch, M. Valeriánová, **A. Dujavová**: Tl-based superconducting films prepared by aerosol spray deposition and thallinated in an open system, *Central European J. Phys.* **5** (2007) 398-404.
3. **A. Dujavová**, M. Sojková-Valeriánová, Š. Gaži, V. Štrbík, M. Polák, I. Kostič, Š. Chromik: The influence of the rhenium in the precursor film on the properties of the thin superconducting films based on thallium, *Physica C* **469** (2009) 308-311.
4. **A. Dujavová**, M. Sojková-Valeriánová, Š. Chromik, V. Štrbík, I. Kostič: Tl-based patterned superconducting structures – fabrication and study, *Supercond. Sci. Technol.* **23** (2010) 045007 (5pp).
5. W. M. Woch, **A. Dujavová**, R. Zalecki, A. Kołodziejczyk, M. Sojková, Š. Chromik: Susceptibility and critical currents of the superconducting Tl,Re-2212 and Tl-2212 thin films, submitted to *Supercond. Sci. Technol.*

Zoznam citácií:

1. **A. Dujavová**, M. Valeriánová, V. Štrbík, Z. Matkovičová, G. Plesch, I. Kostič: Influence of the reaction conditions on the formation of Tl(Re)-Ba-Ca-Cu-O superconducting thin films by thallination in open system, *Central European J. Phys.* **5** (2007) 229-235.

1. Y. F. Chen: *Supercond. Sci. Technol.* **21** (2008) 085005.

2. Z. Matkovičová, V. Štrbík, G. Plesch, M. Valeriánová, **A. Dujavová**: Tl-based superconducting films prepared by aerosol spray deposition and thallinated in an open system, *Central European J. Phys.* **5** (2007) 398-404.

1. R. S. Kalubarme: *J. Alloys Compounds* **479** (2009) 732.