

České vysoké učení technické v Praze
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská

Katedra inženýrství pevných látek

Obor: Inženýrství pevných látek



Příprava tenkých vrstev vysokoteplotních
supravodičů typu REBCO na monokrystalických
substrátech metodou IJD

Preparation of high temperature superconductors
based on REBCO on monocrystalline substrate by
IJD method

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Vypracoval: Martin Kolář

Vedoucí práce: Ing. Jakub Skočdopole

Rok: 2023



ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
FAKULTA JADERNÁ A FYZIKÁLNĚ INŽENÝRSKÁ
Katedra inženýrství pevných látek

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Student: **Martin Kolář**

Studijní program: **Aplikace přírodních věd**

Obor: **Inženýrství pevných látek**

Akademický rok: **2021/2022**

Název práce: **Příprava tenkých vrstev vysokoteplotních supravodičů typu REBCO na monokrystalických substrátech metodou IJD**

(česky)

Název práce: **Preparation of high temperature superconductors based on REBCO on monocrystalline substrate by IJD method**

(anglicky)

Pokyny pro vypracování:

Metoda Ionized Jet Deposition (IJD) představuje pokročilý nástroj přípravy tenkých vrstev zachovávající stechiometrii deponovaného materiálu. Bakalářská práce je zaměřena na přípravu tenkých vrstev vysokoteplotního supravodiče REBCO s charakterizací struktury výsledných vrstev. Na základě rešerše student zvolí depoziční parametry pro přípravu první sady vzorků. Tenké vrstvy bude připravovat na sadu různých monokrystalických substrátů jako jsou MgO, LaAlO₃ atd. Připravené vzorky tenkých vrstev budou analyzovány pomocí rentgenové difrakce, SEM, EDS a dalších metod dle potřeby. Na základě dat z analýz student upraví depoziční parametry tak, aby dosáhl co nejlepších vlastností připravených vrstev s ohledem na využití v průmyslu vysoko teplotních supravodičů.

Při řešení postupujte podle následujících bodů.

I. Rešeršní/teoretická část

- 1) Popis metody Ionized Jet Deposition.
- 2) Vlastnosti tenkých vrstev vysokoteplotních supravodičů na bázi REBCO.
- 3) Základní popis analytických metod využívaných k charakterizaci morfologie a mikrostruktury tenké vrstvy.

II. Experimentální část

- 1) Popis použitých experimentálních zařízení a testovaných vzorků.
- 2) Realizace depozičních a charakterizačních experimentů.
- 3) Zpracování získaných dat.
- 4) Diskuze dosažených výsledků.

Doporučená literatura:

- [1] M.D.Strikovski, J.Kim, S.H.Kologan: Plasma Energetics in Pulsed Laser and Pulsed Electron Deposition. Springer Handbook of Crystal Growth 35 (2010) 1193-1211.
- [2] G. Müller , M. Konijnenberg , G. Krafft, C. Schultheis: Thin film deposition by means of pulsed electron beam ablation. Science and Technology of Thin Films (1995) 89-119.
- [3] J. Skočdopole: IJD deposition of ultra-hard thin layers onto substrates of high-alloy steels - an application in medicine study. Master thesis, ČVUT v Praze, Praha 2017.
- [4] V. I. Dediu, et al.: Deposition of MBa₂Cu₃O_{7-x} thin films by channel-spark method. Superconductor Science and Technology 8(3) (1995) 160-164.
- [5] A. Bussmann-Holder, H. Keller: High-temperature superconductors: underlying physics and applications. Z. Naturforschung 2019. DOI: 10.1515/znb-2019-0103, arXiv:1911.02303 [cond-mat.supr-con].
- [6] A.K. Jha, K. Matsumoto: Superconductive REBCO Thin Films and Their Nanocomposites: The Role of Rare-Earth Oxides in Promoting Sustainable Energy. Front. Phys. 7 (2019) article # 82.

Jméno a pracoviště vedoucího práce:

Ing. Jakub Skočdopole, Katedra inženýrství pevných látek, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, ČVUT v Praze.

Jméno a pracoviště konzultanta:

doc. Ing. Ladislav Kalvoda, CSc., Katedra inženýrství pevných látek, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, ČVUT v Praze.

Datum zadání bakalářské práce: 21. 10. 2021

Termín odevzdání bakalářské práce: 7. 7. 2022

Doba platnosti zadání je dva roky od data zadání.



garant



vedoucí katedry



děkan

V Praze dne 21. 10. 2021

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci vypracoval samostatně a použil jsem pouze podklady (literaturu, projekty, SW atd.) uvedené v příloženém seznamu.

V Praze dne 28.2023.



.....

Martin Kolář

Poděkování

Rád bych poděkoval Ing. Jakubu Skočdopolemu za pomoc a mnoho cenných rad při vedení mé bakalářské práce. Také bych chtěl poděkovat Bc. Michalu Jůzovi za pomoc při depozici vrstev a Jáchymu Lisovi, Ing. Jiřímu Čapkovi Ph.D a Ing. Michalu Lojkovi Ph.D za pomoc při analýze vzorků. Také bych chtěl dát dík své přítelkyni Zuzaně Outratové za jazykovou korekturu práce. Na závěr bych chtěl poděkovat svým rodičům a za podporu během studia.

Martin Kolář

Název práce:

Příprava tenkých vrstev vysokoteplotních supravodičů typu REBCO na monokrystalických substrátech metodou IJD

Autor: Martin Kolář

Studijní program: Aplikace přírodních věd

Obor: Inženýrství pevných látek

Druh práce: Bakalářská práce

Vedoucí práce: Ing. Jakub Skočdopole

Katedra inženýrství pevných látek, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, České vysoké učení technické v Praze

Konzultant: doc. Ing. Ladislav Kalvoda, CSc

Katedra inženýrství pevných látek, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, České vysoké učení technické v Praze

Abstrakt: Tato bakalářská práce je zaměřena na optimalizaci parametrů depozice tenkých vrstev vysokoteplotních supravodičů připravených metodou IJD. Je dělena na teoretickou a praktickou část. Teoretická část obsahuje popis supravodičů, tenkých vrstev a použitých analytických metod. Praktická část obsahuje přípravu 11 vzorků tenkých připravených metodou IJD vrstev rozděleny do dvou sérií podle použitého substrátu. Hlavním parametrem depozice, jež se zkoumal, byla teplota substrátu, ale měnily se i další parametry jako doba depozice, frekvence pulzů IJD nebo typ terčíku. Vzorky byly následně měřeny pomocí AFM, SEM, EDS a XRD. Měření metodou AFM poskytlo tloušťku vrstvy a mapu morfologie povrchu. Tloušťky vrstev byly v rozmezí 100 - 520 nm. Pomocí metody SEM byly vytvořeny snímky povrchu vzorku. Mapy povrchu z AFM a snímky ze SEM poskytli informace o homogenitě povrchu, na některých vrstvách byly objeveny praskliny, $0,4\mu\text{m}$ krystalky a na jedné vrstvě díry po odloupených "kapkách". Metodou EDS byly zjištěny obsahy prvků a metodou XRD obsah fází ve vzorku. V jedné skupině prvků byly zjištěny prekurzory terčíku a v druhé převažovala amorfní fáze.

Klíčová slova: vysokoteplotní supravodiče, tenké vrstvy, Ionized Jet Deposition

Title:

Preparation of high temperature superconductors based on REBCO on monocrystalline substrate by IJD method

Author: Martin Kolář

Abstract: This bachelor's thesis is focused on the optimization of the deposition parameters of thin layer high-temperature superconductors prepared by the IJD method. It is divided into a theoretical and a experimental part. The theoretical part contains a description of superconductors, thin layers and utilized analytical methods. The experimental part includes the preparation of 11 samples of thin layers prepared by IJD divided into two series according to the substrate used. The main deposition parameter investigated was the substrate temperature, but other parameters such as deposition time, IJD pulse frequency or target type were also varied. The samples were subsequently measured using AFM, SEM, EDS and XRD. AFM measurements provided a layer thickness and surface morphology map. The thicknesses of the layers were in the range of 100 - 520 nm. Images of the sample surface were created using the SEM method. Surface maps from AFM and images from SEM provided information on surface homogeneity. Cracks, $0.4\mu\text{m}$ crystals and holes from peeled off "droplets" were discovered on some layers. The content of elements was determined by the EDS method and the phase content in the sample by the XRD method. Target precursors were found in one group of elements, and the amorphous phase was dominant in the others.

Key words: hightemperature superconductors, thin layers, Ionized Jet Depositio

Obsah

Úvod	9
1 Teoretická část	11
1.1 Supravodivost	11
1.1.1 Vysokoteplotní supravodič YBCO	12
1.2 Tenké vrstvy	14
1.2.1 Depoziční metody tenkých vrstev	14
1.2.2 Ion Jet Deposition IJD	15
1.3 Použité analytické metody	17
1.3.1 Mikroskopie atomárních sil (AFM)	17
1.3.2 Elektronová skenovací mikroskopie (SEM) a Energiově disperzní spektrometrie (EDS)	17
1.3.3 Rentgenová difrakce (XRD)	19
2 Praktická část	21
2.1 Tvorba tenkých vrstev	21
2.1.1 Parametry	23
2.2 Analýza tenkých vrstev	27
2.2.1 1. série - MgO	30
2.2.2 2. série - $SrTiO_3$	49
2.3 Diskuze výsledků	63
Závěr	65
Reference	66

Úvod

Tato práce je zaměřena na optimalizaci parametrů přípravy tenkých vrstev vysokoteplotních supravodičů metodou Ion Jet Deposition (IJD). Práce je rozdělena na teoretickou část, která obsahuje supravodivost, tenké vrstvy a analytické metody a na praktickou část přípravy a analýzy tenkých vrstev.

Supravodivost byla objevena již na začátku minulého století u rtuti. Tento jev způsobil vymizení elektrického odporu po ochlazení kapalným heliem. Jednalo se tedy o supravodič s velmi nízkou kritickou teplotou ($4^{\circ}K$), tedy teplotou pod kterou se u nich objeví supravodivost. V 80. letech se našli tzv. vysokoteplotní supravodiče, jež mají kritickou teplotu nad bodem kapalnění dusíku, tudíž jsou výrazně jednodušší a levnější na použití.

Od svého vzniku (převážně v posledních desetiletích) našli uplatnění v mnoha oborech od elektroniky až po lékařství. Díky jejich elektrickým vlastnostem jsou vhodné pro výrobu velmi silných elektromagnetů. Mohou být také využity jako efektivnější kabely pro rozvody elektrického proudu. Díky chování v externím magnetickém poli, kdy supravodič vytlačuje externí magnetické pole (Meissnerův–Ochsenfeldův jev), našli uplatnění např. v setrvačnicích, kde redukuje tření, nebo v lékařství u homogenizéru léčiv, kde slouží pro přenos pohybu do uzavřené nádoby. Pro tato použití je potřeba větších objemových supravodičů. Jedna z metod pro výrobu většího objemu supravodiče je růst ze zárodku. Jako ten se může použít tenká vrstva s dostatečně homogenním povrchem.

Metoda IJD je jednou z možností pro vytvoření tenké vrstvy. Kvůli jejímu univerzálnímu použití a relativní nízké cenové nákladnosti je vhodná do průmyslu. Jako supravodivý materiál byl vybrán jeden z nejznámějších vysokoteplotních supravo-

dičů $YBa_2Cu_3O_7$ (YBCO) a jako substráty MgO a $SrTiO_3$, které vydrží teploty při výrobě vrstvy a následném růstu supravodiče.

Pro tuto metodu je nutno optimalizovat podmínky, za jakých se vrstva YBCO nanes ve správné supravodivé fázi a s homogenním povrchem. Další z upravovaných parametrů je složení terčíku, z kterého se deponuje. Během nanášení také dochází k redukci kyslíku ve vrstvě, tudíž je ji nutno po depozici dodatečně oxidovat za definovaných podmínek.

Tloušťka vrstvy a její topologii povrchu se měří pomocí mikroskopie atomárních sil (AFM). Určení fázového složení tenké vrstvy se provádí pomocí rentgenové difrakce (XRD). Topologie povrchu se určuje elektronovým skenovacím mikroskopem (SEM). Chemické složení připravené vrstvy se analyzuje pomocí energiově disperzní spektroskopie (EDS)

Kapitola 1

Teoretická část

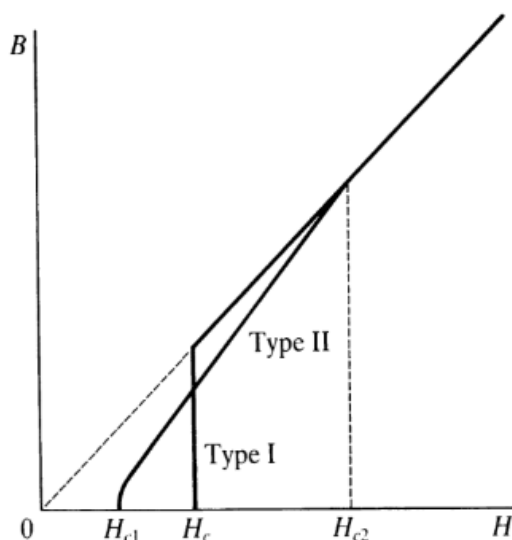
1.1 Supravodivost

Když se v roce 1908 v Leidenu týmu H. Kamerlingho Onnese podařilo zkapalnit hélium, otevřela se tak, mimo jiné, možnost ochlazení kovů na teplotu 1,5 K. O tři roky později byla u rtuti při 3 K naměřen nulový odpor.[1]

Tento jev nazývaný supravodivost zůstal dlouhé roky nevysvětlen. Objevovaly se nové supravodiče s vyšší kritickou teplotou, ale teorie vysvětlující supravodivost byla vytvořena až v roce 1957 [2]. BCS (Bardeen, Cooper, Schrieffer) teorie vysvětlila supravodivost vytvořením tzv. cooprových párů, tedy elektronů interagujících s fonony mřížky supravodiče.[3]

V roce 1933 bylo objeveno, že po ochlazení pod kritickou teplotu supravodič ze sebe úplně vypudí magnetické pole. Tento jev se podle jeho objevitelů nazval Meissnerův-Oschenfeldův.[3]

Podle reakce na magnetické pole se dají rozdělit na Supravodiče typu I a II. Typ I se vyznačuje náhlou ztrátou supravodivosti po překročení kritické hodnoty intenzity magnetického pole H_c . U typu II po překročení H_{c1} přejde supravodič do tzv. vortexového stavu. Po překročení H_{c2} dojde k úplné ztrátě supravodivosti viz obrázek 1.1.[3]



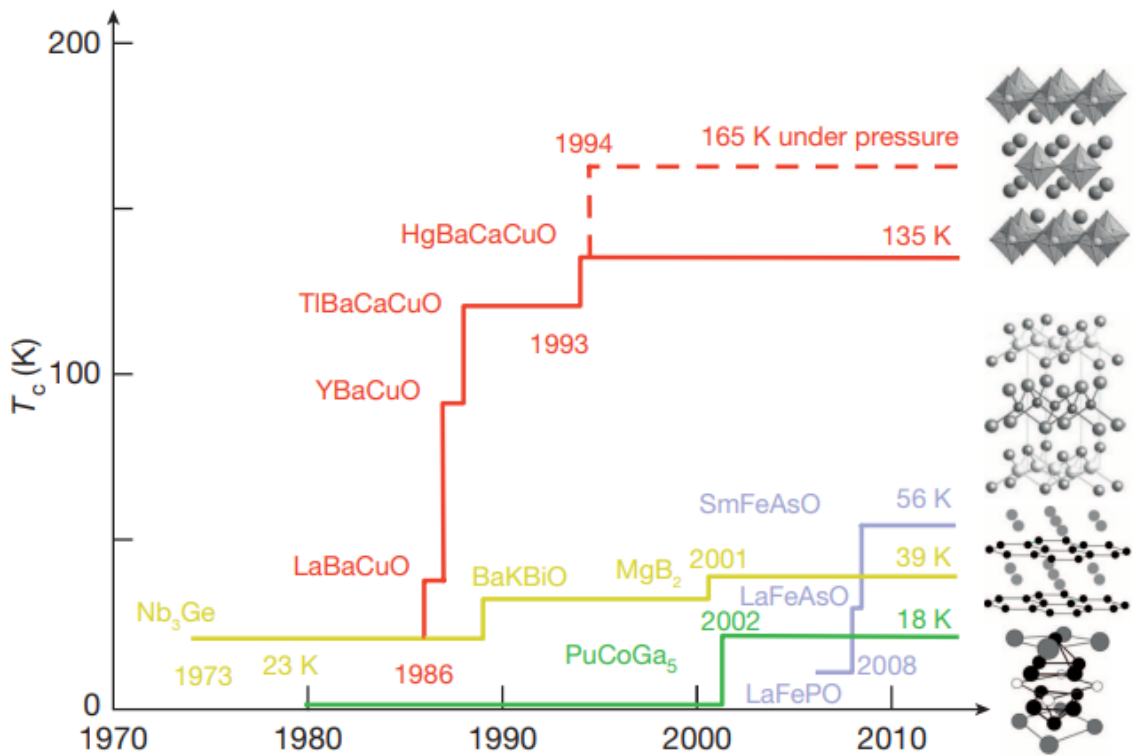
Obrázek 1.1: magnetizace supravodiče typů I a II v závislosti na intenzitě magnetického pole [1]

1.1.1 Vysokoteplotní supravodič YBCO

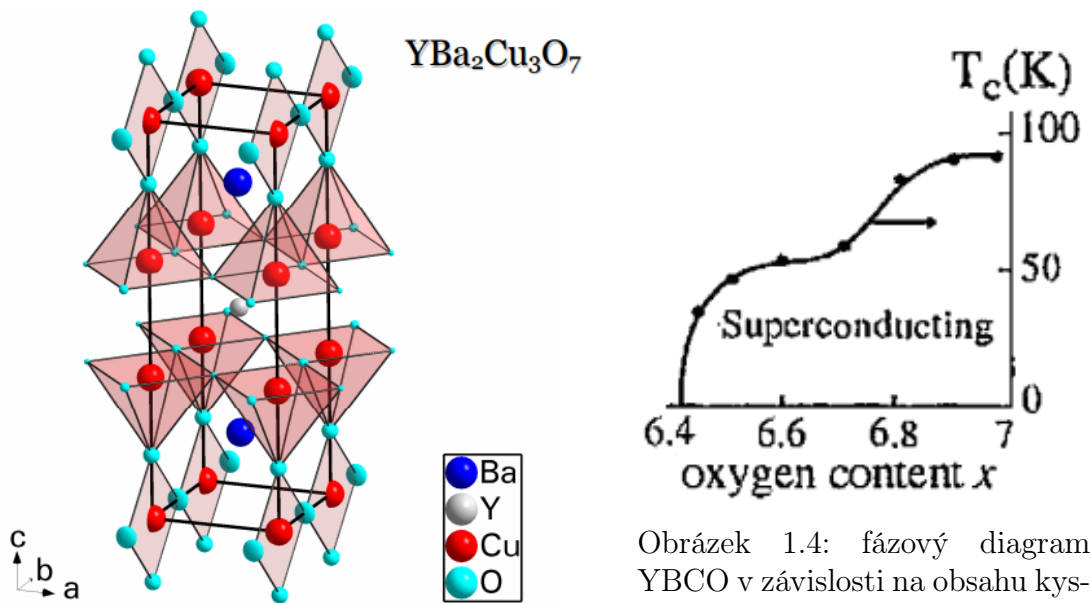
BCS teorie vysvětlovala supravodivost za nízkých teplot (pod 30 K [4]). Za vyšších teplot by se, podle ní, supravodivost neměla vyskytovat. Toto tvrzení však bylo v roce 1986 vyvráceno objevem tzv. vysokoteplotního supravodiče J. Bednorzem a K. Müllerem. Jednalo se o $Ba_yLa_{5-y}Cu_5O_{5(3-x)}$ pro $y = 1$ a 0.75 a $x > 0$. [5]

Další supravodivé oxidy mědi se objevovali s vyššími kritickými teplotami viz obrázek 1.2. Jeden z nich byl $YBa_2Cu_3O_x$ pro $x < 7$ (YBCO) s kritickou teplotou větší než 90 K, tudíž bylo možné chlazení pomocí tekutého dusíku (77 K), což zlevňuje a usnadňuje použití supravodiče. [6]

Tyto oxidy mědi vytvářejí roviny, mezi nimiž jsou v případě YBCO atomy yttria. Jsou tak supravodivé pouze ve směrech rovnoběžných s těmito rovinami. Při teplotě 92 K má $YBa_2Cu_3O_7$ ortorombickou strukturu s kyslíkovými vakancemi. Elementární buňka má rozměry: $a = 3.8185 \text{ \AA}$, $b = 3.8856 \text{ \AA}$ (rozdíl způsobený absencí kyslíku) a $c = 11.6804 \text{ \AA}$ viz obrázek 1.3. V $YBa_2Cu_3O_x$ x značí obsah kyslíku v supravodiči. Se zmenšujícím se obsahem kyslíku klesá kritická teplota a pod 6,4 obsahu kyslíku se supravodivost úplně vytrácí a YBCO se mění na antiferomagnetikum viz obrázek 1.4. [7]



Obrázek 1.2: vývoj kritické teploty vysokoteplotných supravodičů, červeně měděné oxidy [4]



Obrázek 1.3: struktura YBCO [7]

Obrázek 1.4: fázový diagram YBCO v závislosti na obsahu kyslíku [7]

1.2 Tenké vrstvy

1.2.1 Depoziční metody tenkých vrstev

Jako tenká vrstva se považuje vrstva materiálu s tloušťkou od atomů až po několik mikronů. Díky její tenkosti může nabývat zajímavých vlastností nebo může propůjčovat vlastnosti deponované látky objemovému materiálu, na který je nanesena. Metody nanášení tenkých vrstev můžeme rozdělit do dvou kategorií:

- Fyzikální depozice z plynu (PVD)
- Chemická depozice z plynu (CVD)

PVD označuje metody, při níž kondenzuje odpařená/odprašená látka (z terčíku) na pevném povrchu (substrátu). Tyto metody se používají na nanášení vrstev s tloušťkou od jednotek nanometrů do jednotek mikrometrů. PVD metody se mohou dále dělit:

Tepelné (nebo vakuové) napařování - zahřátím na vysokou teplotu se z použitého materiálu vznikají výpary, jež se přes vakuové prostředí přesunou na substrát, kde se usazují.

Depozice katodovým/anodovým obloukem - elektrický oblouk s nízkým napětím a velkým proudem odpařuje atomy z elektrody (terčíku). Tyto vysoce ionizované atomy se posléze usazují na substrátu.

Naprašování - energetickými částicemi se z terčíku odprašuje materiál, jež se usazuje na substrátu. Ten musí být blíže v porovnání s ostatními metodami.

CVD označuje metody, kdy se látka na povrch usazuje pomocí chemické reakce. Zástupcem této kategorie je například depozice atomárních vrstev (ALD), jež využívá samoukončovacího procesu, tedy že se látka nedeponuje sama na sebe, a proto je možné pomocí této metody připravovat velmi tenké vrstvy. Další depoziční metoda řadící se do této kategorie je například Plazmatem posílená CVD (PECVD), kde probíhá chemická reakce ve vytvořeném plazmatu, což umožňuje použití za nízkých teplot. [8]

1.2.2 Ion Jet Deposition IJD

Dělení depozičních metod na PVD a CVD není jednoznačné. U IJD předvládají PVD procesi, ale využívá i chemických reakcí. Jedná se o novou metodu vyvinutou firmou Noivion srl. Funguje na principu odprašování materiálu z terčíku elektrony z elektronového děla. Z tohoto důvodu musí pracovat za tlaku odpovídajícího Paschenovu zákonu:

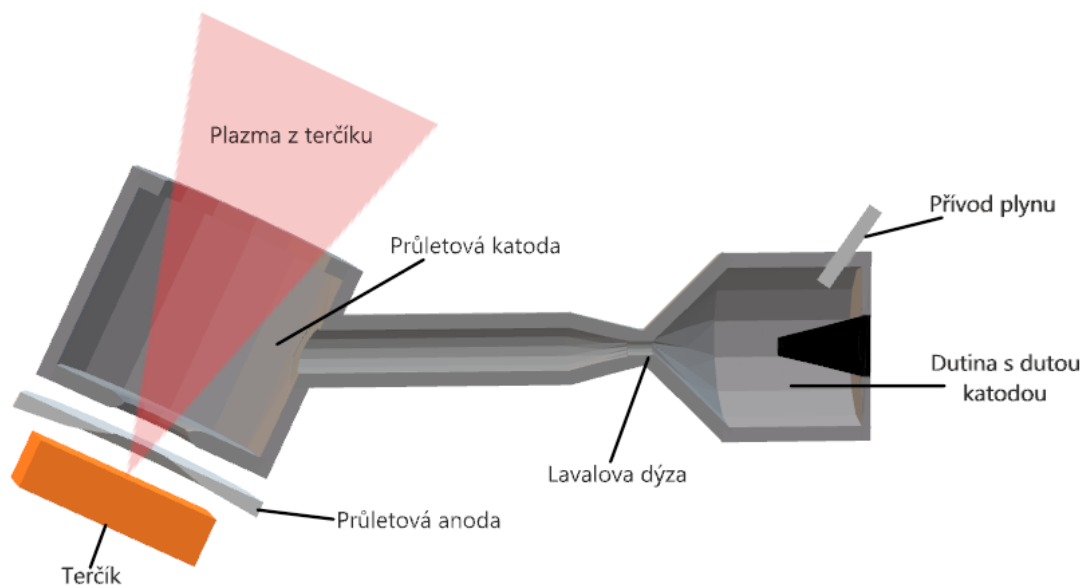
$$V_z = \frac{Bpd}{\ln(Apd/\ln\frac{1}{y})}$$

kde V_z je zápalné napětí, B koeficient spojen s excitačními a ionizačními energiemi plynu, A koeficient nasycení ionizace v plynu, p tlak, d vzdálenost, kterou musí výboj překonat a y koeficient sekundární emise elektronu. Aby nemuselo být napětí příliš vysoké, pracuje IJD za nižšího tlaku. Je tedy nutné využít vakuovou komoru. Výstřel z elektronového děla viz obrázek (1.5) začíná přivedením duté katody na potenciál země. Rozdíl potenciálů mezi katodou a centrální elektrodou (na obrázku vyznačena černě), jež je držena na vysokém záporném potenciálu, vytvoří výboj, který produkuje elektrony a ionizuje pracovní plyn přivedený do dutiny.

Vytvořené plazma se rozpíná Lavalovou dýzou až do průletové katody. Lavalova dýza způsobí laminární proudění a tak minimalizuje kontakt se stěnami. Plazma vytvoří v negativně nabitě průletové katodě pozitivní prostor ve středu, díky čemuž začnou elektrony oscilovat a tak generují další elektrony ionizací pracovního plynu (efekt duté katody).

Vytvořením dostatečného množství elektronů dojde k překonání potenciálové bariéry mezi terčíkem a katodou. Takto vytvořený plazmový kanál velice rychle odvádí elektrony. V kombinaci s tvorbou elektronů efektem duté katody a další dodáváním elektronů přes kondenzátory se vytvoří potencionální rozdíl tzv. double layer. Elektrony jsou tak urychlovány směrem k terčíku, kde dochází k ablaci, při níž se tvoří plazma deponovaného materiálu.

Vytvořené plazma z terčíku proletí skrz průletovou anodu/katodu a dále se deponuje na substrátu. Mimo plazma se z terčíku mohou uvolňovat i kusy terčíku. Ty jsou při depozici nežádoucí, ale vylétají pod menším úhlem, tudíž se mohou zachytit na průletové anodě/katodě.[9]



Obrázek 1.5: schéma IJD

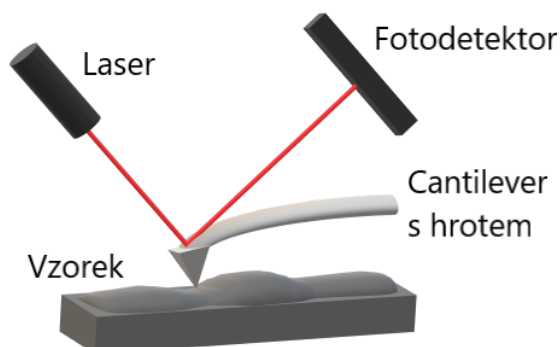
Výhoda této metody je zachování stechiometrie deponované látky. Může deponovat většinu pevných látek, například na rozdíl od pulzní laserové depozice (PLD) může deponovat transparentní látky. Oproti PLD je také levnější.[10]

1.3 Použité analytické metody

1.3.1 Mikroskopie atomárních sil (AFM)

AFM (Atomic force microscopy) patří mezi metody mikroskopie skenovací sondou (SPM). Do této skupiny patří také Řádkovací tunelující mikroskopie (STM) a Optická skenovací mikroskopie v blízkém poli (NSOM).[11]

Využívá se jako nedestruktivní metoda pro analýzu topologie povrchu vzorku, magnetických vlastností, tvrdosti a další. Pro měření topologie povrchu je udržován cantilever s hrotem v konstantní vzdálenosti od povrchu. Atomy vzorku silově působí na hrot cantilevru. Síla může být buďto přitažlivá nebo odpuzivá podle módu, v jakém AFM pracuje. Působení síly způsobí ohnutí cantilevru. To je následně detekováno (nejčastěji pomocí laseru) a cantilever s hrotem je posunut do základní pozice. Výsledkem je výšková mapa povrchu.[11] [12]

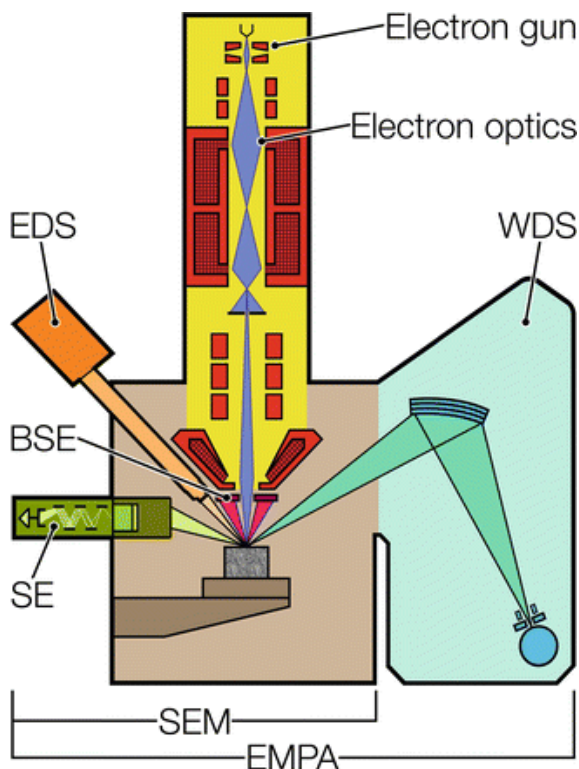


Obrázek 1.6: schéma AFM

1.3.2 Elektronová skenovací mikroskopie (SEM) a Energiově disperzní spektrometrie (EDS)

SEM je nedestruktivní metoda získání vizualizace povrchu vzorku. Spočívá ve vytvoření a následné detekci záření těsně pod povrchem vzorku pomocí svazku vysokoenergetických elektronů. Svazek elektronů se pomocí vysokého napětí vytvoří

v elektronovém dělu a pomocí elektromagnetů a clon je usměrněn a zaostřen na zkoumaný vzorek viz obrázek (1.7).[13]



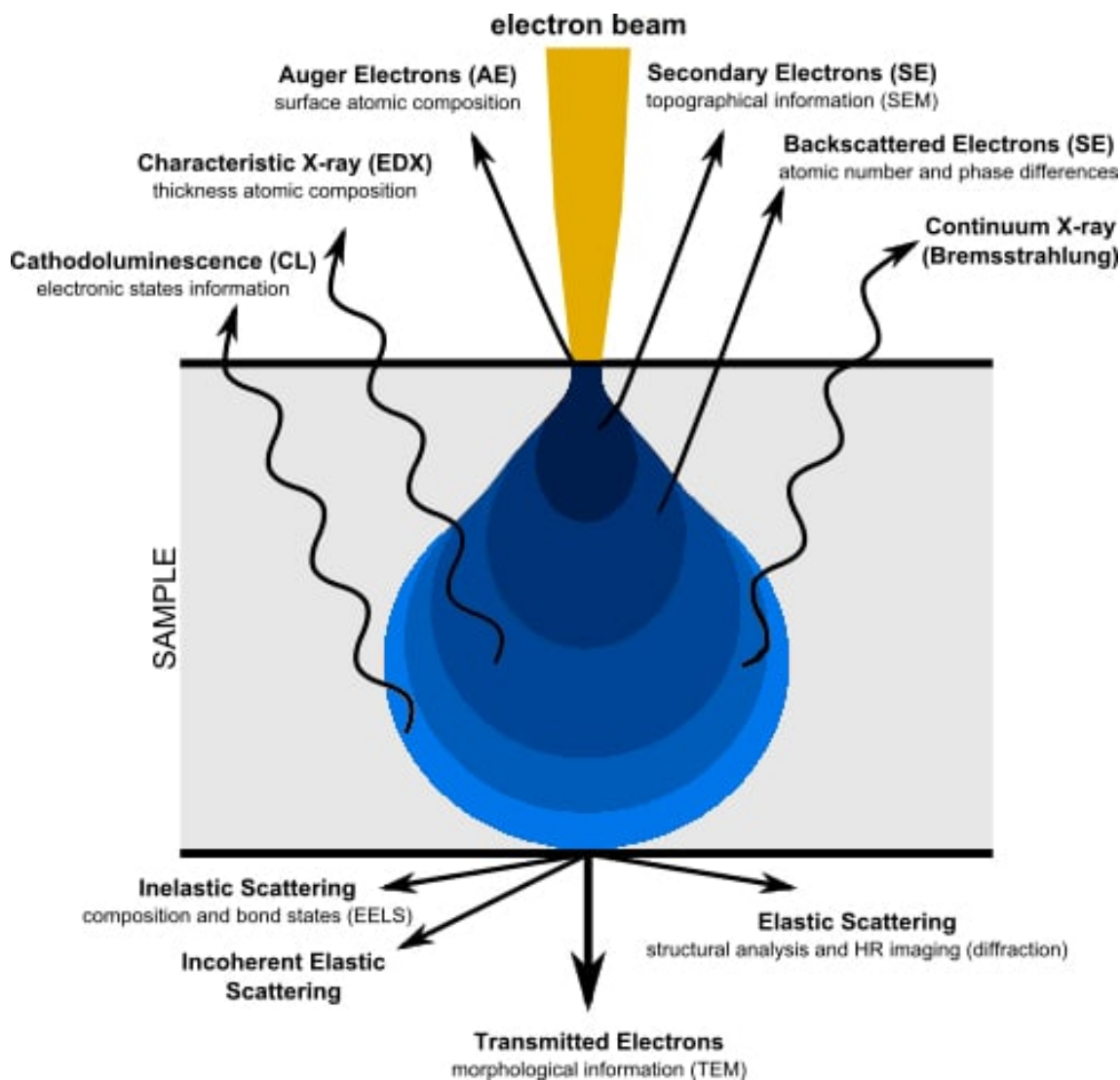
Obrázek 1.7: schéma SEM[14]

Dopadem elektronů vzniká velké množství signálů viz obrázek (1.8), jež se dají zkoumat. Pro SEM jsou zásadní sekundární elektrony. Elektromagnety natáčí elektronový svazek, tak aby se detekcí sekundárních elektronů vytvořil obrázek povrchu. Pro chemickou analýzu může být SEM spojen s mikroanalýzou elektronové sondy (EPMA) viz obrázek (1.7). Detekcí zpětně odražených elektronů (BSE) lze dále získat informace o složení vzorku a o obsažených fázích. Další detektor může měřit charakteristické záření. SEM nabízí rychlé získání informací o topologii povrchu vzorku, ale přináší limitace na velikost vzorku a ještě musí být pevného skupenství za vysokého vakua.[13]

EDS

EDS je metoda poskytující informace o chemickém složení vzorku pomocí detekce charakteristického záření jednotlivých prvků. Detekci záření běžně zajišťují krystaly

(např. Si(Li)), jež záření absorbují a přemění na elektrický pulz odpovídající určitému prvku. Stejně jako u SEM je možno vytvořit obrázek. Tentokrát se jedná o mapu prvkového složení. EDS nabízí možnost rychlého získání informací o chemickém složení, ale může dojít k záměně prvků s blízkými energetickými píky a podle typu detektoru nemusí detekovat lehčí prvky.[15]



Obrázek 1.8: schéma vznikajících signálů[16]

1.3.3 Rentgenová difrakce (XRD)

XRD je nedestruktivní metoda používaná pro určení chemického a fázového složení krystalických materiálů (s použitím např. Rietveldovi metody i poměr těchto složek). Využívá stejnojmenného efektu, při kterém atomové roviny vzorku způsobují

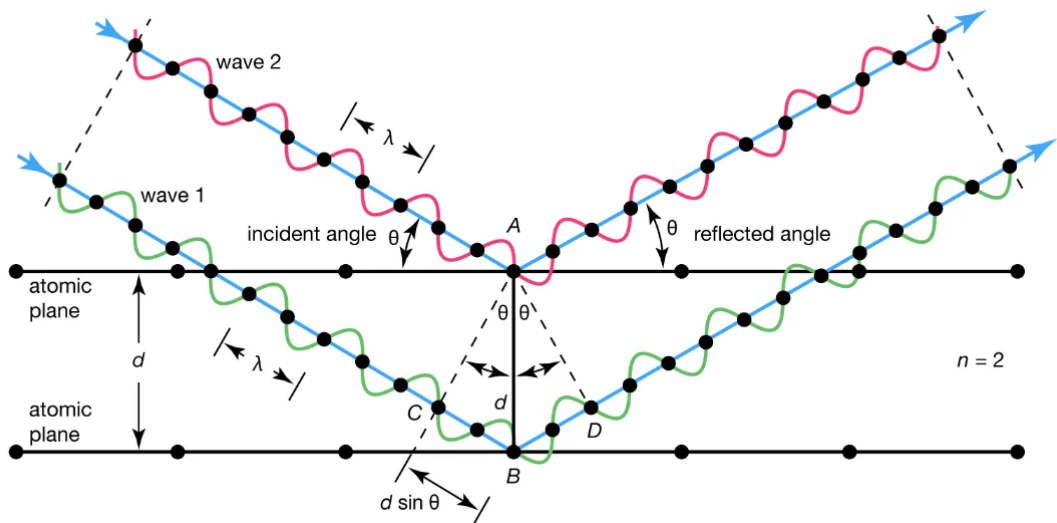
interferenci vln rentgenového svazku, kterým je vzorek ozařován viz obrázek (1.9). Rentgen proniká do materiálu a záření se pružně rozptyluje na elektronech atomů vzorku. To způsobí rozdíl v drahách rentgenových vln a vznik konstruktivní interference, kde je splněn Braggův zákon:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta)$$

kde n je celé číslo, λ vlnová délka rentgenového záření, d mezivzrostová vzdálenost a θ úhel difrakce.

Difraktované vlny jsou poté zachyceny detektorem. Výsledkem takového měření je četnost zachycení vln v závislosti na úhlu θ . Každá látka má specifické rozložení této četnosti a tak je možno rozpoznat složení vzorku.[17][18]

Výhodou této metody je například jednoduchá příprava vzorku, nedestruktivnost a rychlost měření. Nevýhodou může být ovlivnění difrakčního záznamu velikostí zrn, nastavením přístroje nebo vnitřní napětím ve vzorku. Další nevýhodou je, že u texturovaných látek může dojít k vymizení difrakčních linií v určitých směrech.[17][18]



Obrázek 1.9: schéma Braggovské difrakce[19]

Kapitola 2

Praktická část

2.1 Tvorba tenkých vrstev

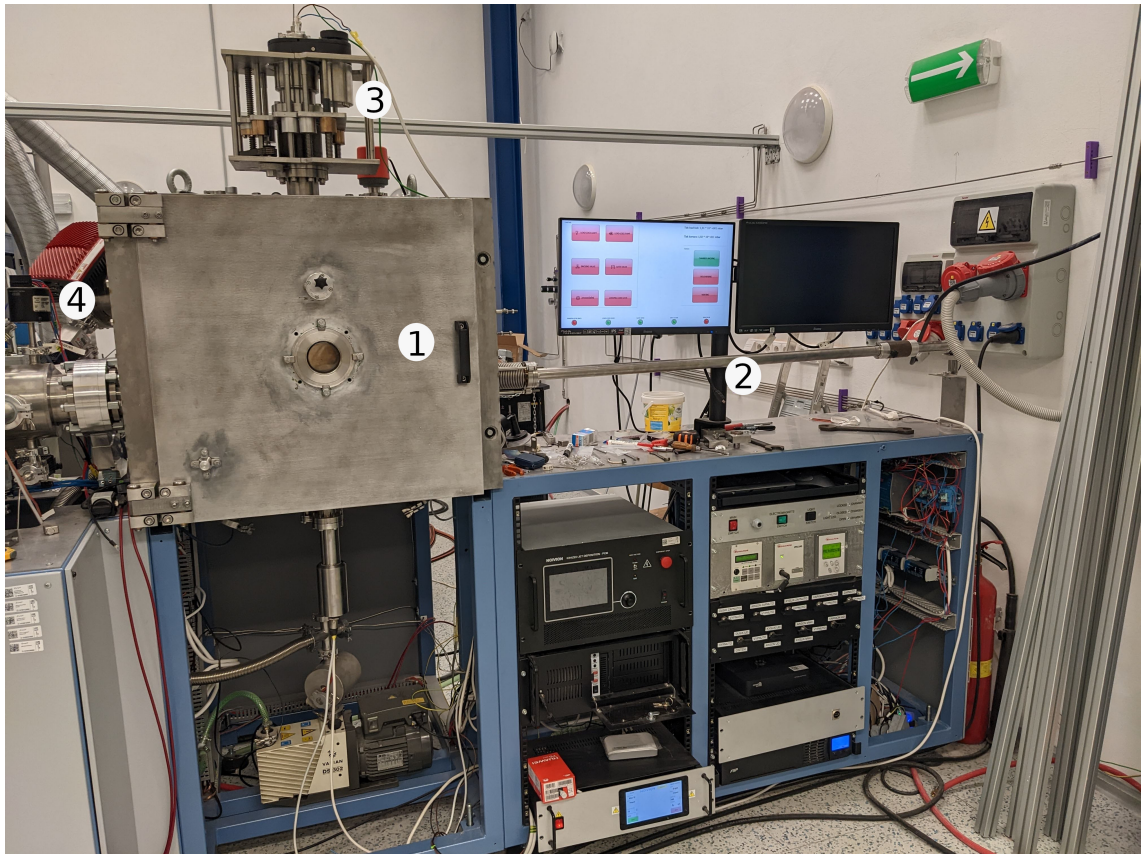
Tenkých vrstev byly nanoseny 2 série: první na substrát z MgO a druhou na substrát z $SrTiO_3$. MgO se běžně používá jako substrát pro YBCO, ale $SrTiO_3$ má s YBCO podobnější rozměry mřížky, tudíž by měla být vhodnější pro epitaxní růst.

Jako terčik bylo použito:

1. monokrystal $Y_{0,83}Ba_{2,2}Cu_3O_x$ pro $x < 7$
2. polykrystal $YBa_2Cu_3O_x$ pro $x < 7$
3. monokrystal $YBa_2Cu_3O_x$ pro $x < 7$
4. monokrystal obsahující fáze $YBa_2Cu_3O_x$ a Y_2BaCuO_x pro $x < 7$

Vzorky byly připraveny pomocí IJD viz. obrázek 2.1 v laboratoři Katedry inženýrství pevných látek na Fakultě jaderné a fyzikálně inženýrské Českého vysokého učení technického v Praze. Použité IJD se nachází v hranaté vakuové komoře, která na rozdíl od kulové poskytuje větší prostor jednodušší manipulaci a více možností na uchycení dalších aparatur, je však cenově nákladnější.[9]

Komora byla vybavena spirálovou a turbomolekulární vývěvou pro dosažení vysokého vakua. Tlak v rozmezí $10^3 - 10^{-2}$ mbar měřilo Piranicho čidlo a v rozmezí

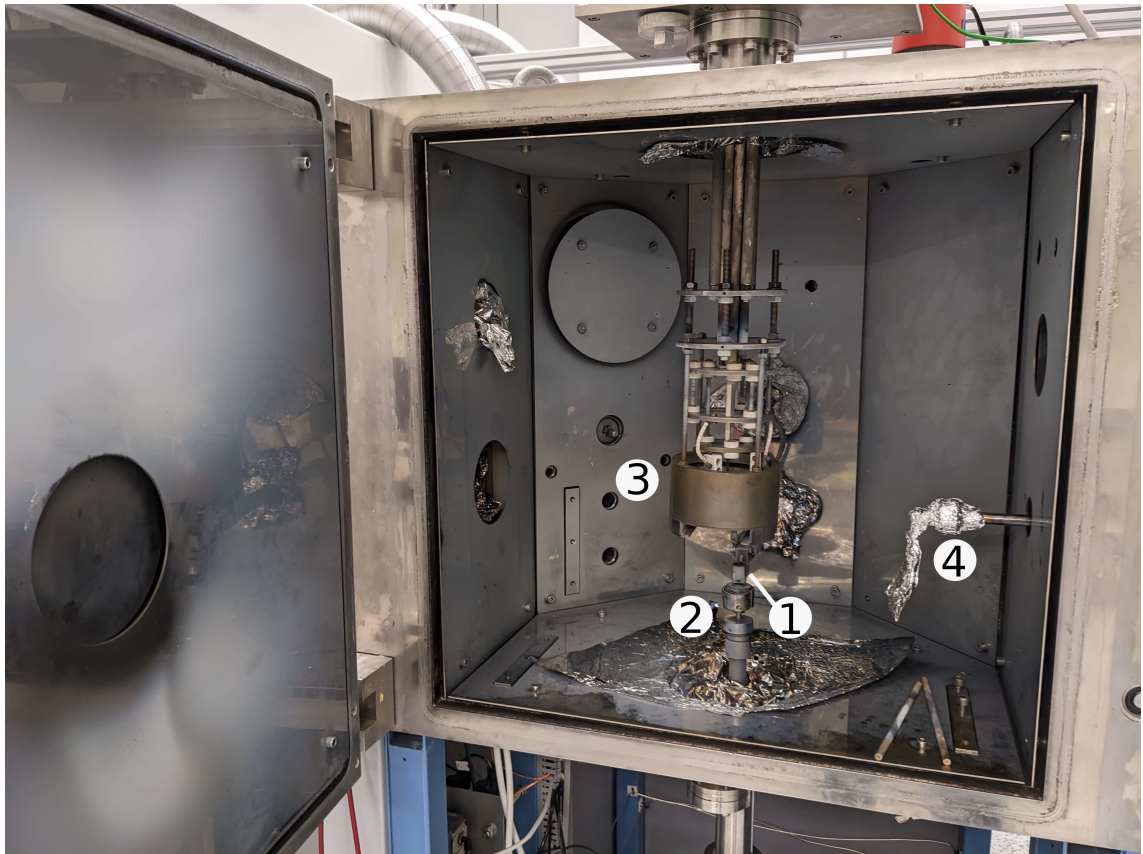


Obrázek 2.1: 1 - komora IJD, 2 - ovládací prvky IJD, 3 - měřáky tlaku, 4 - tubomolekulární vývěva

10^{-4} - 10^{-9} mbar měřilo Penningovo čidlo (tlak mezi těmito rozmezími se neměřil). Terčík byl umístěn na rotující držák uvnitř komory viz. obrázek 2.2, aby elektrony nedopadaly jen na jedno místo terčíku, neboť by rychle došlo k prostřelení. Držák substrátu byl vybaven žárovkami pro zahřátí na požadovanou teplotu. Aby se na substrát nedeponovalo během ustalování depozičních podmínek na začátku každé depozice a prvotní stříbě na terčík, mohl být substrát zakryt mechanickým krytem na posuvném držáku.

Ovládání celého depozičního systému bylo umístěno vedle vakuové komory. Odtud byli ovládány vývěvy, rotace terčíku, teplota substrátu, přísun pracovního plynu a IJD. Součástí byla také obrazovka s hodnotou tlaku v komoře.

Před depozicí byl substrát nařezán na cca 1x2 cm velké dílky, připevněn pomocí šroubu k držáku a zasunut do komory. Do otočného držáku byl vsazen terčík, a poté byla nastavena jeho vzdálenost od katody elektronového děla a byl odstíněn mechanickým krytem na posuvném manipulátoru. Po zavření komory nejprve spirá-



Obrázek 2.2: 1 - elektronové dělo IJD, 2 - otočný držák na terčích, 3 - držák substrátu substrátu s žárovkami, 4 - posuvný kryt

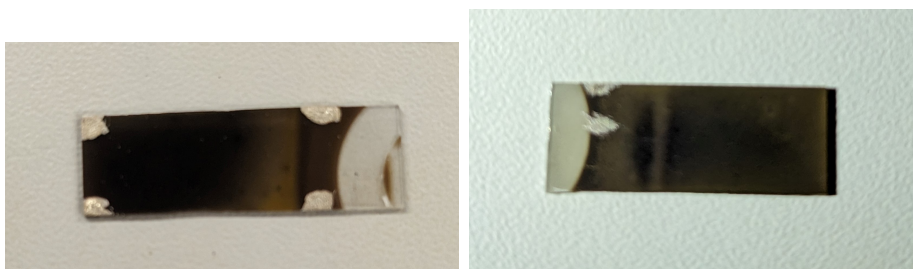
lová vývěva vypumpovala komoru na cca 10^{-1} mbar, a poté turbomolekulární vývěva vypumpovala komoru do vysokého vakua. Následně byl substrát zahřát na požadovanou teplotu a byl na ní udržován po danou dobu, aby bylo zajištěno ustálení teploty na substrátu. Do IJD byl přiveden kyslík a pár minut probíhala depozice s krytím substrátu, aby se stabilizovaly podmínky depozice. Po ustálení podmínek byl kryt odstraněn a začala depozice, která byla po zvolené době ukončena, případně byla ukončena předčasně pokud docházelo k problémům s udržením depozičních podmínek. Během depozice dochází vlivem vysoké teploty k redukování YBCO, proto musí být po skončení depozice prováděna dodatečná oxidace.

2.1.1 Parametry

Hlavním zkoumaným parametrem byla teplota substrátu a byla tedy snaha udržet ostatní parametry konstantní. Docházelo i ke změnám ostatních parametrů (napří-

klad doba depozice závisela na dobrém chodu IJD).

Mezi parametry depozice patří urychlovací napětí, frekvence střelby děla, doba depozice, počáteční tlak před depozicí, pracovní tlak zvýšený prouděním pracovního plynu (kyslík), vzdálenost trysky od terčičku, doba ustálení depozice se zakrytým substrátem a doba ustálení teploty substrátu. Vzdálenost substrátu od trysky zůstala stejná na 110 mm. První vzorky byly připevněny jen na jedné straně a proto na druhé straně nepřiléhaly k držáku. To vedlo k gradientu teploty při depozici, což způsobilo nehomogenitu vrstvy viz obrázek 2.3.



Obrázek 2.3: gradient vrstev na MgO respektive $SrTiO_3$

Substráty tak byly později připevňovány na obou stranách viz obrázek 2.4 pro zajištění tepelné homogenity vzorku.



Obrázek 2.4: substrát, který byl upevněný na obou stranách

1. série - MgO

Tato série byla vytvořena z terčičků monokrystalického $Y_{0,83}Ba_{2,2}Cu_3O_x$ (YBCO1), polykrystalického $YBa_2Cu_3O_x$ (YBCO2) a monokrystalického $YBa_2Cu_3O_x$ (YBCO3).

Při depozici vzorku M1 docházelo k zaplnění komory, a proto byla depozice ukončena předčasně. Vzorky M2 a M3 byly dodatečně oxidovány na 380°C při pokojovém

označení	M1	M2	M3	M4	M5	M6
napětí [kV]	14	17	17	14	17	17
doba depozice [min]	5	30	7	15	15	15
frekvence [Hz]	40	15	15	40	15	30
teplota substrátu [°C]	840	780	830	740	550	575
terčik	YBCO1	YBCO2		YBCO3		
tlak počáteční [10^{-4} mbar]	1,7	1,1	1,8	0,77	0,82	0,93
tlak pracovní [10^{-4} mbar]	13	5,1	7,6	7,5	6,1	7,0
vzdálenost trysky a terčiku [mm]	4,5	2,5	2,5	3	3	3
ustálení depozice [min]	2	3	3	0	5	5
ustálení teploty substrátu [min]	20	30	30	0	45	0

Tabulka 2.1: parametry 1. sady

tlaku po dobu 1 hodiny. U vzorku M6 byl nejdříve substrát vyhřán na 710°C a poté byl ochlazen na 575°C, kde kolísal o $\pm 10^\circ\text{C}$.

2. série - SrTiO_3

Tato série byla vytvořena z terčiků monokrystalu obsahujícího fáze $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ a Y_2BaCuO_x (YBCO4) a monokrystalu $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (YBCO3).

označení	S1	S2	S3	S4
napětí [kV]	16	16	17	17
doba depozice [min]	20	30	30	45
frekvence [Hz]	30	30	20	8
teplota substrátu [°C]	800	790	785	790
terčik	YBCO4		YBCO3	
tlak počáteční [10^{-4} mbar]	2,0	0,88	1,2	2,0
tlak pracovní [10^{-4} mbar]	15	6,4	4,4	7,4
vzdálenost trysky a terčiku [mm]	3	3	4	4
ustálení depozice [min]	10	10	3	20
ustálení teploty substrátu [min]	20	30	15	30

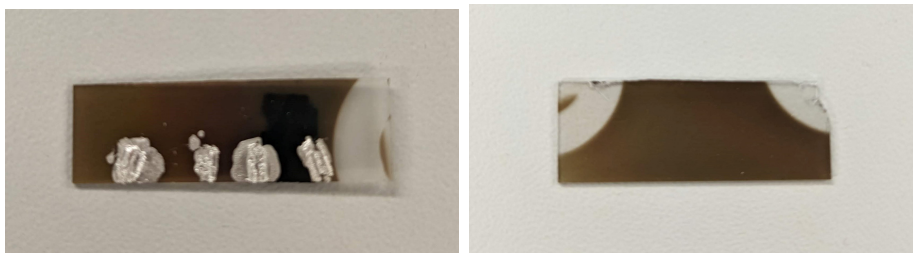
Tabulka 2.2: parametry 2. sady

Při depozici vzorku S1 docházelo k zaplynění komory, proto byla depozice 2x zastavena, aby mohla být komora vypumpována. Také docházelo k ucpání trysky, což vedlo k nehomogennímu výkonu IJD. Urychlovací napětí bylo okolo 16 kV. Během depozice vzorku S2 muselo být vytváření drážky v terčiku kompenzováno posunutím elektronového děla IJD, aby se udržela vzdálenost trysky a terčiku. Také docházelo

ke kolísání urychlovacího napětí. Při depozici vzorku S3 došlo k ucpání trysky a ke konci depozice došlo k výraznému snížení přenosu materiálu způsobeného zvětšením vzdálenosti trysky a terčiku vlivem prohloubení drážky během samotné depozice. Nižší frekvence při depozici vzorku S4 byla kompenzována delší dobou depozice. Také mělo IJD během depozice vzorku S4 poloviční počet kondenzátorů.

2.2 Analýza tenkých vrstev

První informace o vzorcích byly získány pouhým pohledem, viz změna barvy v důsledku gradientu teploty u vzorků M1, M3 a S1. Další informací je celková barva. YBCO má černou barvu. Vzorky M1, M5 černé nejsou, tudíž mají odlišné složení viz obrázek 2.5, stejně tak části vzorečků s gradientem teploty viz obrázek 2.3. Na vzorečku M4 lze pozorovat popraskání a odlupování vrstvy viz obrázek 2.6



Obrázek 2.5: zbarvení vzorku M1 (s uhlíkovou páskou na pravé straně) a M5



Obrázek 2.6: popraskání na vzorku M4

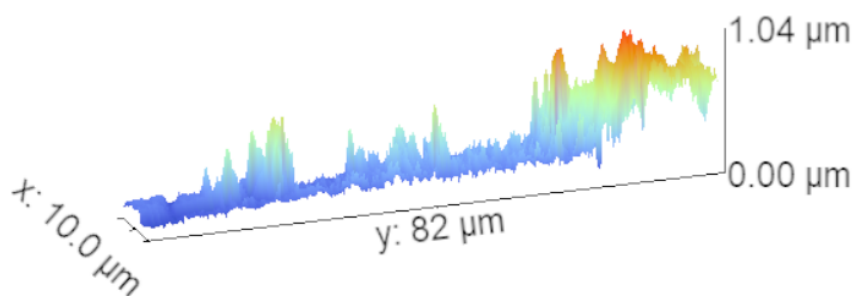
Také lze vidět, že na žádném vzorku není dominantní fáze Y_2BaCuO_x , jež je zelená.[20]

Další jednoduchá možnost, kterou lze získat informace o vzorcích, je otestovat, zda je vrstva supravodivá. Vrstva byla tedy ochlazena tekutým dusíkem pod teoretickou kritickou teplotu a následně byl testován Meissnerův jev pomocí malého neodymového magnetu. Na vzorcích byly vytvořeny kontakty pomocí stříbrné pasty a byl měřen elektrický odpor. Na žádné vrstvě supravodivost nebyla prokázána.

AFM

Měření pomocí AFM poskytlo 3D zobrazení povrchu vzorku a tloušťku vrstvy. K měření bylo využito přístroje LiteScope™ 2. generace od firmy NenoVision s.r.o. se

sondou Akiyama. Ohyb cantileveru není v tomto přístroji měřen pomocí laseru, ale pomocí oscilací [21]. Tloušťka vrstvy byla naměřena buďto na přechodu mezi vrstvou a substrátem, který byl při depozici krytý viz obrázek 2.7, nebo na vytvořené rýze.



Obrázek 2.7: Přejchod mezi substrátem a vrstvou měřen pomocí AFM

SEM

Metoda SEM poskytla detailnější obrázky povrchu vzorku. Toto měření bylo provedeno v laboratořích Vysoké školy chemicko-technologické v Praze.

EDS

Analýza vzorku metodou EDS poskytla informace o chemickém složení vzorku a poměru prvků ve vzorku. Toto měření bylo opět provedeno v laboratořích Vysoké školy chemicko-technologické v Praze. Komora EDS byla bohužel kontaminována uhlíkem, tudíž nebylo možné určit jeho přesnou koncentraci ve vzorku. Provedly se celkově 3 měření z toho u M1, M2, M3, M4, S1, S2 a S3 byl zjištěn poměr atomů jednotlivých prvků a u M5, M6, S4 byla zjištěna hmotnostní koncentrace prvků.

XRD

XRD analýza poskytla informace o fázovém složení připravených vrstev. Měřilo se na Katedře inženýrství pevných látek na Fakultě jaderné a fyzikálně inženýrské Českého vysokého učení technického v Praze. Přístroj Empyrean serie 3 byl od firmy Malvern Panalytical. Fokusační uspořádání bylo Bragg-Brentano, jež umožňuje měřit i pod

malými úhly na rozdíl od fokusace Seman-Bohli. Uspořádání měření pod malým dopadovým úhlem (Grazing incidence diffraction) je důležité, neboť vrstvy byly tenčí než hloubka vnikání rentgenového záření. Záření kobaltové rentgenky tedy dopadlo pod úhlem 2° . Malý úhel dopadu způsobil snížení kvality měřených dat, což bylo kompenzováno delším měřením, cca 2 hodiny.

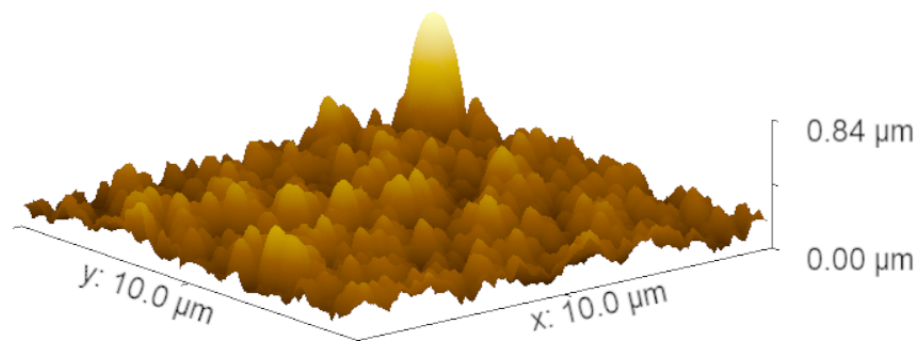
2.2.1 1. série - MgO

Vzorek M1

Depoziční parametry vzorku M1: napětí 14 kV, doba depozice 5 min, frekvence 40 Hz, teplota substrátu 840 °C, terčik $Y_{0,83}Ba_{2,2}Cu_3O_x$.

V předchozím textu bylo již uvedeno, že vzorek M1 vykazoval nehomogenitu vrstvy v důsledku gradientu teploty a měl odlišnou barvu viz obrázek 2.5.

Měření pomocí AFM určilo tloušťku vrstvy na 150 nm a byl také vytvořen 10x10 μ m obrázek morfologie povrchu vzorku M1 v rozlišení 512x512 px viz obrázek 2.8.

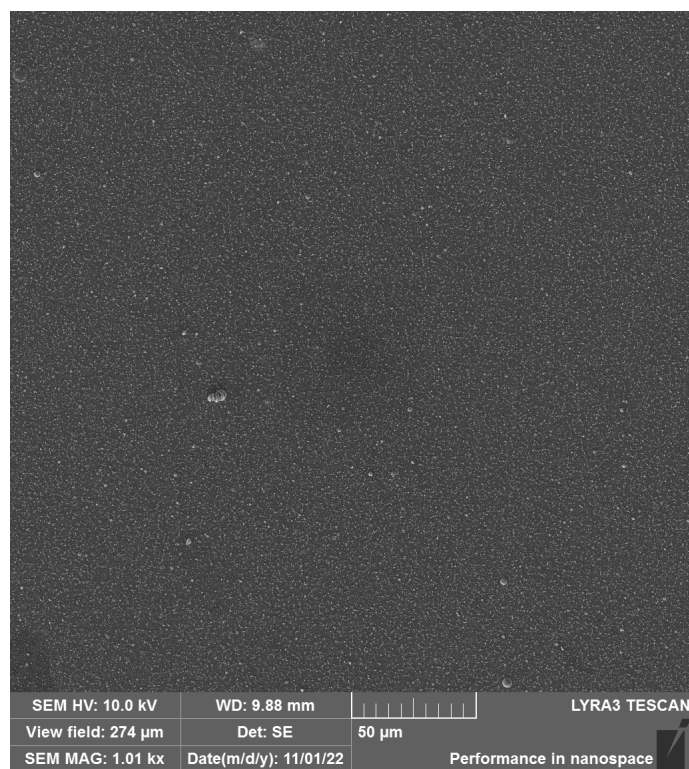


Obrázek 2.8: Mapa povrchu vzorku M1 z AFM

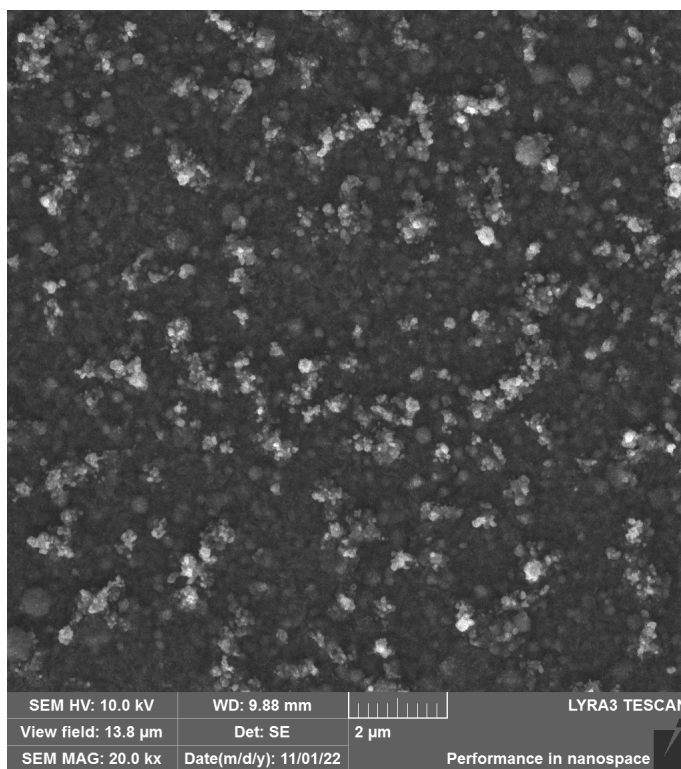
Snímek ze SEM s přiblížením 1,01 kx viz obrázek 2.9 vzorku M1 ukázal, že vrstva je relativně homogenní. Na snímku s přiblížením 20 kx viz obrázek 2.10 je možno rozpoznat tyčinkovité krystaly s velikostí až 0,4 μ m viz obrázek 2.11.

Pomocí metody EDS byl zjištěn poměr prvků ve vzorku: 47,5 % O, 18,7 % C, 14,4 % Cu, 12,5 % Ba, 3,5 % Mg, 3,4 % Y viz obrázek 2.12. Vrstva byla pro tuto metodu měření příliš tenká, tudíž byla zachycena i část substrátu obsahující Mg a O.

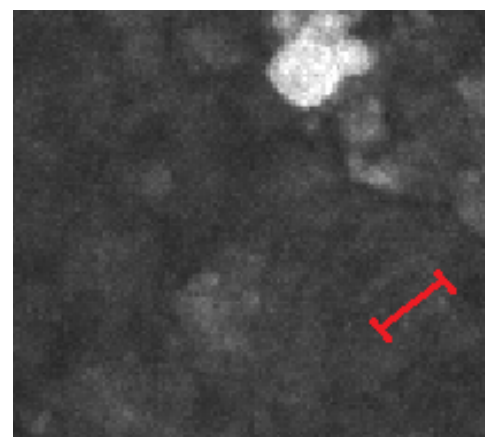
Pomocí kvalitativní fázové analýzy XRD byly zjištěny fáze ve vrstvě: $BaCO_3$, Y_2O_3 , CuO a z kontaktů pro zjištění supravodivosti i Ag viz obrázek 2.13.



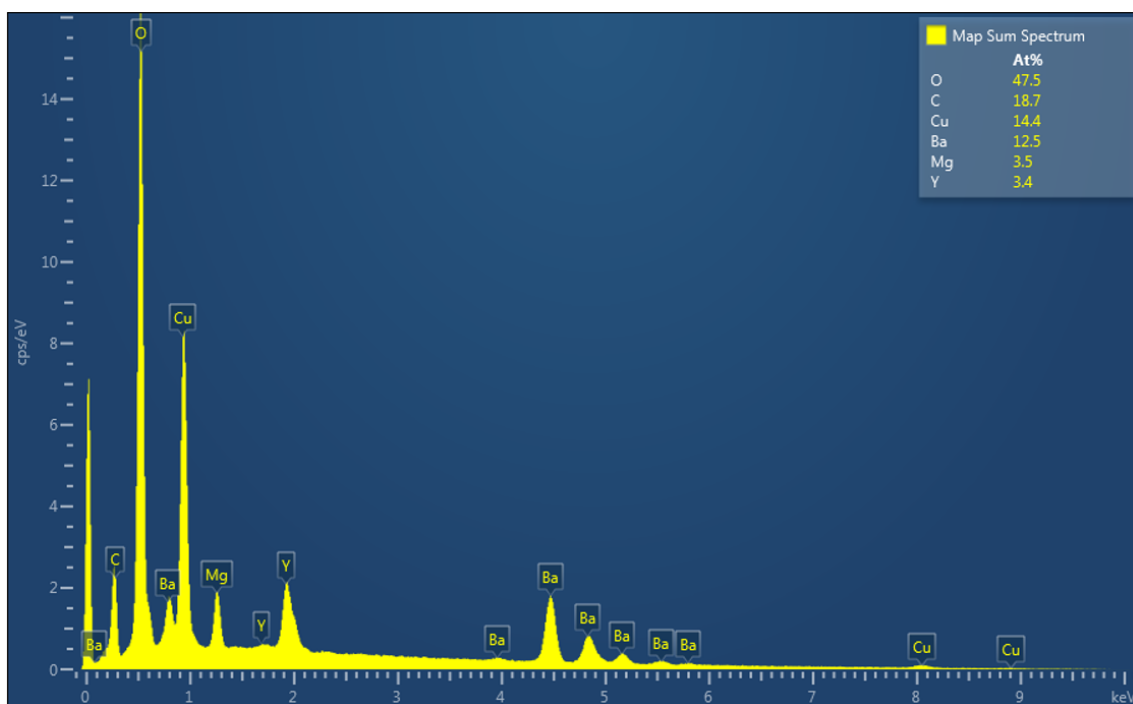
Obrázek 2.9: Snímek ze SEM s přiblížením 1,01 kx vzorku M1



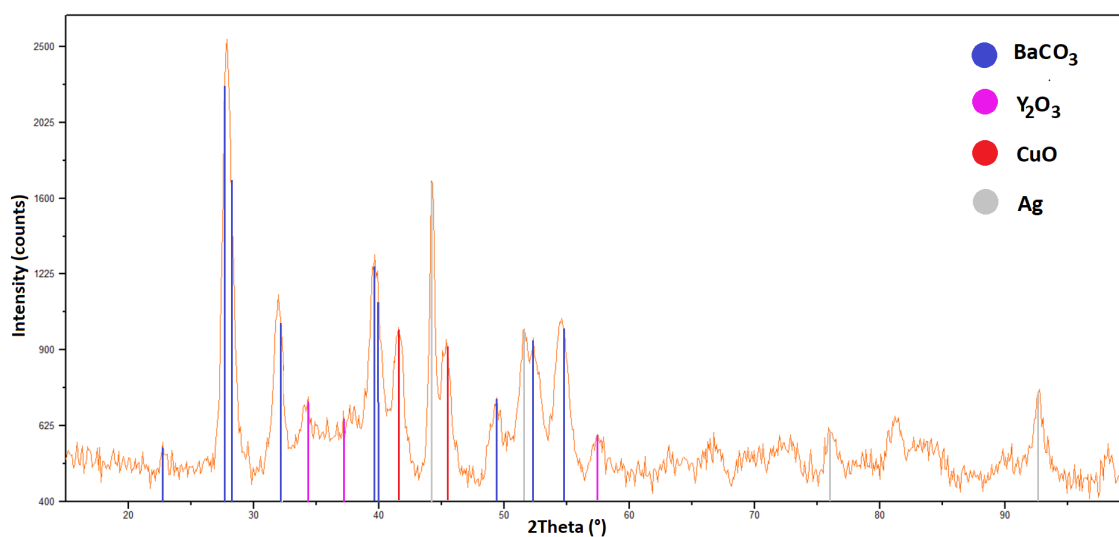
Obrázek 2.10: Snímek ze SEM s přiblížením 20 kx vzorku M1



Obrázek 2.11: Krystalek na vzorku M1



Obrázek 2.12: Graf EDS vzorku M1



Obrázek 2.13: Difrakční záznam vzorku M1

Vzorek M2

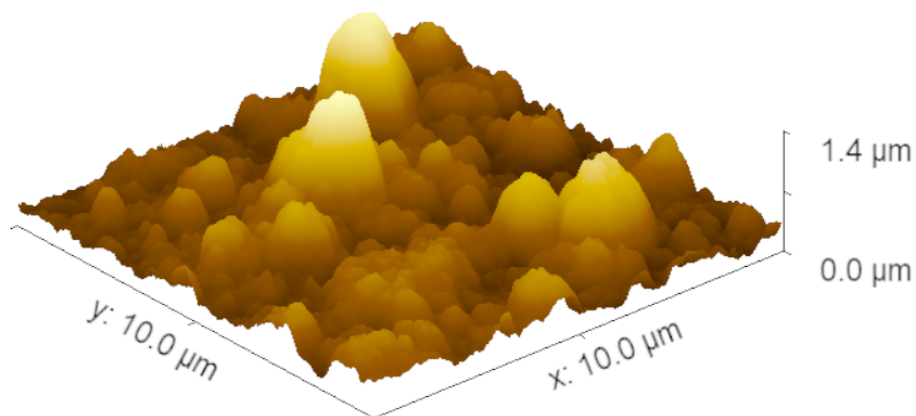
Depoziční parametry vzorku M2: napětí 17 kV, doba deposice 30 min, frekvence 15 Hz, teplota substrátu 840 °C, terčik polykrystalický $YBa_2Cu_3O_x$.

Vzorek M2 byl sice přichycen během deposice jen na jedné straně, ale nebyl na něm pozorován gradient vlivem rozdílu telet a jeho barva byla černá viz obrázek 2.14.



Obrázek 2.14: Vzorek M2

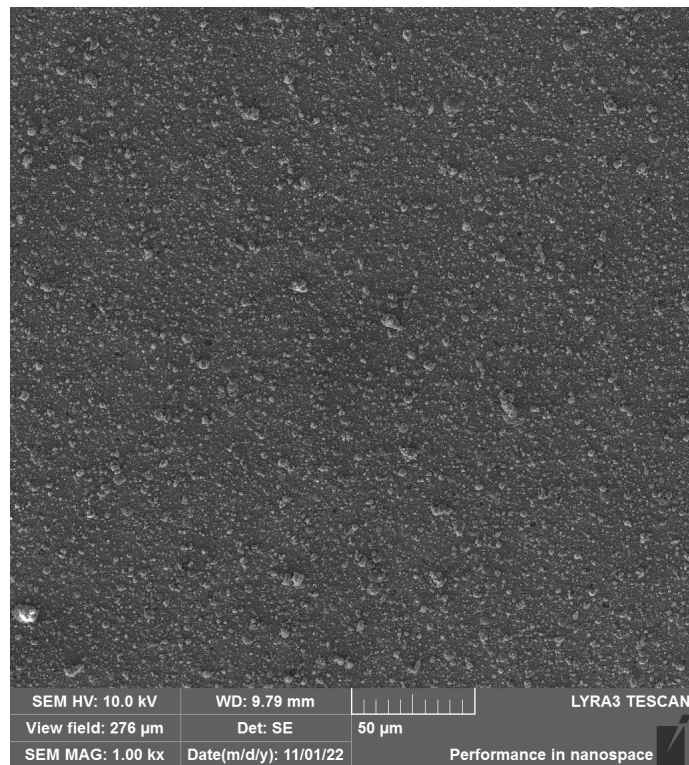
Měření pomocí AFM určilo tloušťku na 230 nm a byl vytvořen obrázek 10x10 μm morfologie povrchu vzorku v rozlišení 512x512 px viz obrázek 2.15.



Obrázek 2.15: Mapa povrchu vzorku M2 z AFM

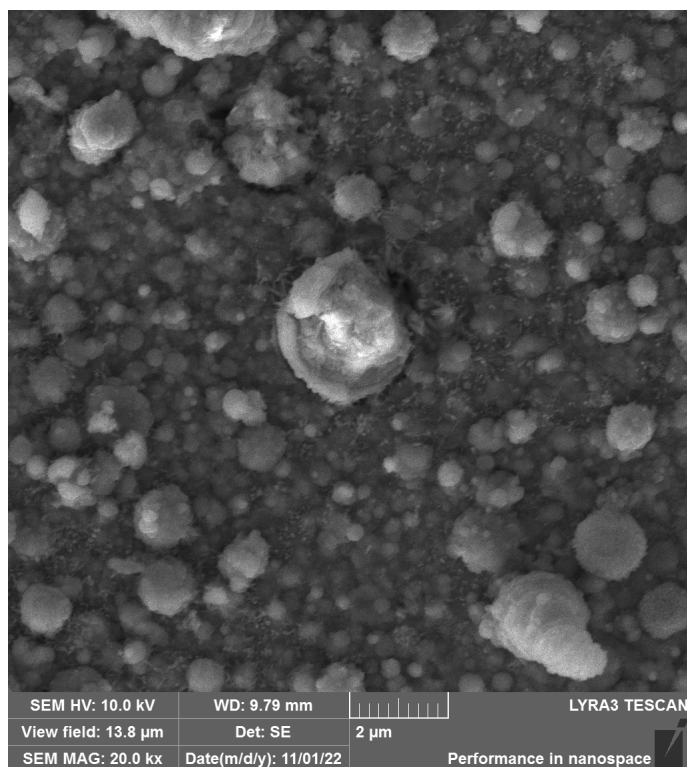
Na snímku ze SEM s přiblížením 1 kx viz obrázek 2.16 jdou rozpoznat větší částice, než je tomu u vzorku M1. To naznačuje menší homogenitu nanášení vzorku M2. Na snímku s přiblížením 20 kx viz obrázek 2.17 jsou opět rozlišitelné 0.4 μm krystalky.

Pomocí metody EDS byl zjištěn poměr prvků ve vzorku: 46,3 % O, 16,6 % C, 15,7 % Cu, 15,3 % Ba, 7 % Y viz obrázek 2.18.

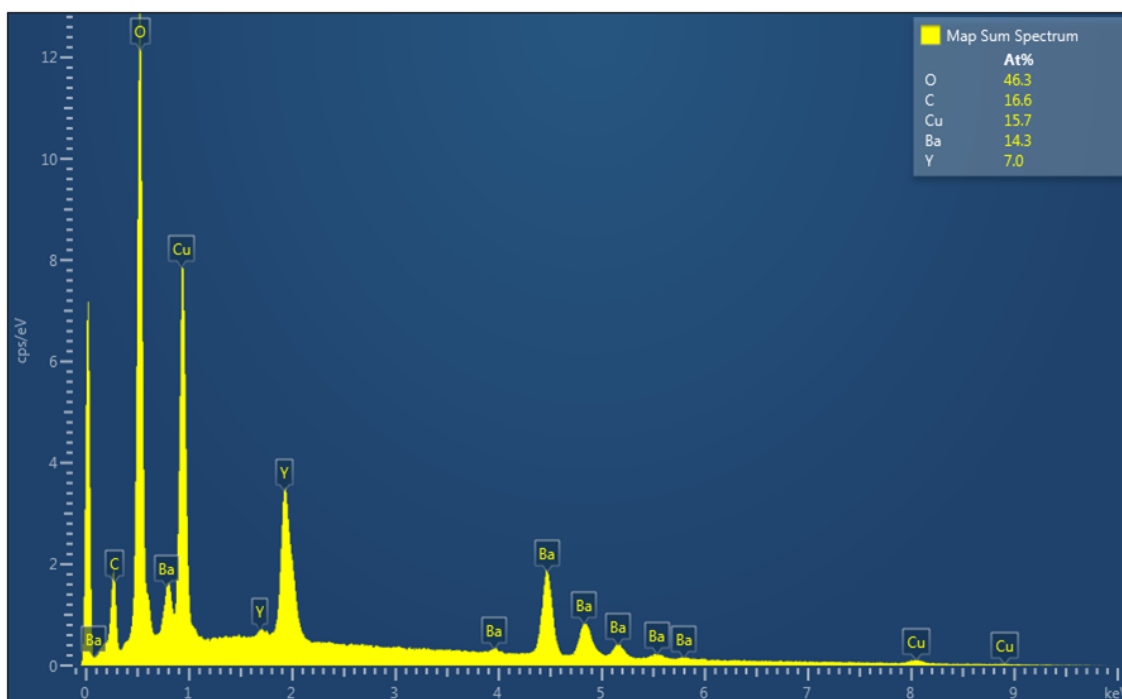


Obrázek 2.16: Snímek ze SEM s přiblížením 1 kx vzorku M2

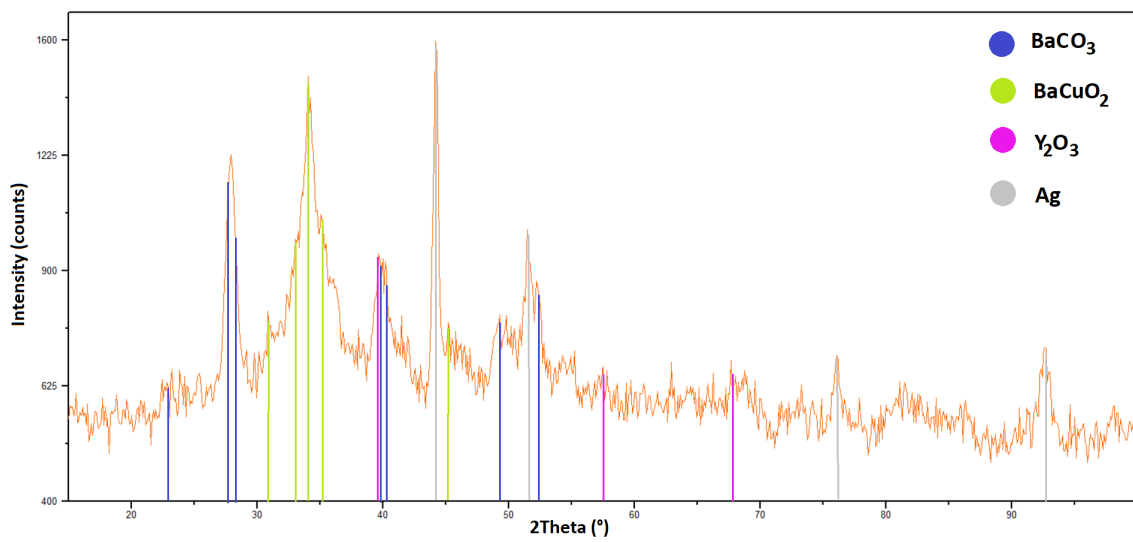
Pomocí kvalitativní fázové analýzy byly zjištěny fáze $BaCO_3$, Y_2O_3 , $BaCuO_2$ a z kontaktů pro zjištění supravodivosti Ag viz obrázek 2.19.



Obrázek 2.17: Snímek ze SEM s přiblížením 20 kx vzorku M2



Obrázek 2.18: Graf EDS vzorku M2



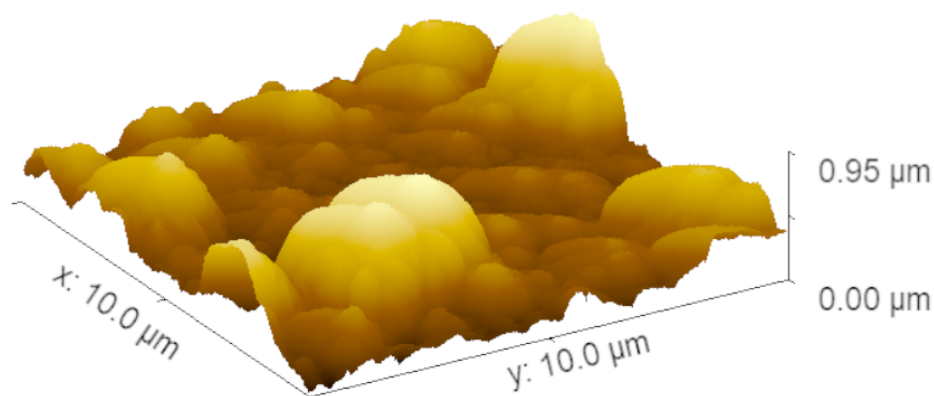
Obrázek 2.19: Difrakční záznam vzorku M2

Vzorek M3

Depoziční parametry vzorku M3: napětí 17 kV, doba depozice 7 min, frekvence 15 Hz, teplota substrátu 830 °C, terčik polykrystalický $YBa_2Cu_3O_x$.

Uchycení vzorku na jedné straně způsobilo gradient teploty, jehož důsledek je patrný na obrázku 2.3.

Měření pomocí AFM určilo tloušťku na 100 nm a byl vytvořen 10x10 μm obrázek morfologie povrchu s rozlišením 512x512 px viz obrázek 2.20.

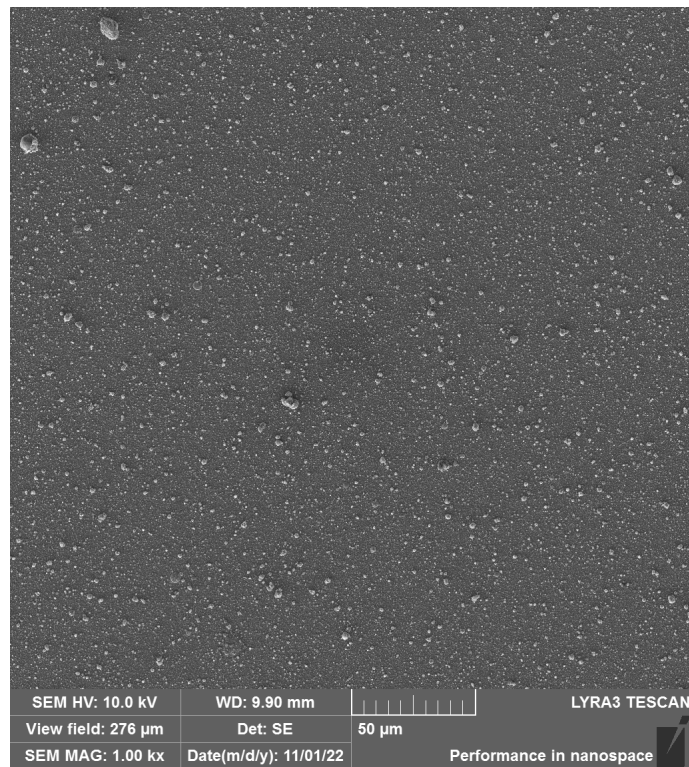


Obrázek 2.20: Mapa povrchu vzorku M3

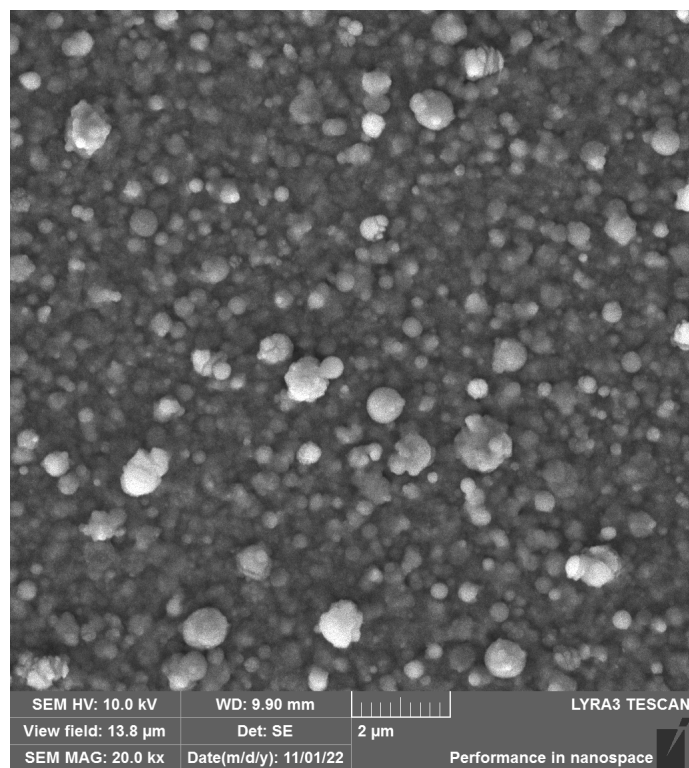
Na snímku ze SEM s přiblížením 1 kx viz obrázek 2.21 je možno pozorovat srovnatelnou homogenitu vrstvy jako v případě vzorku M2. Na snímku s přiblížením 20 kx viz obrázek 2.22 nabyly pozorovány žádné krystalky.

Pomocí metody EDS byl zjištěn poměr prvků ve vzorku: 42,2 % O, 18,1 % Cu, 16,1 % C, 14,1 % Ba, 9,6 % Y viz obrázek 2.23.

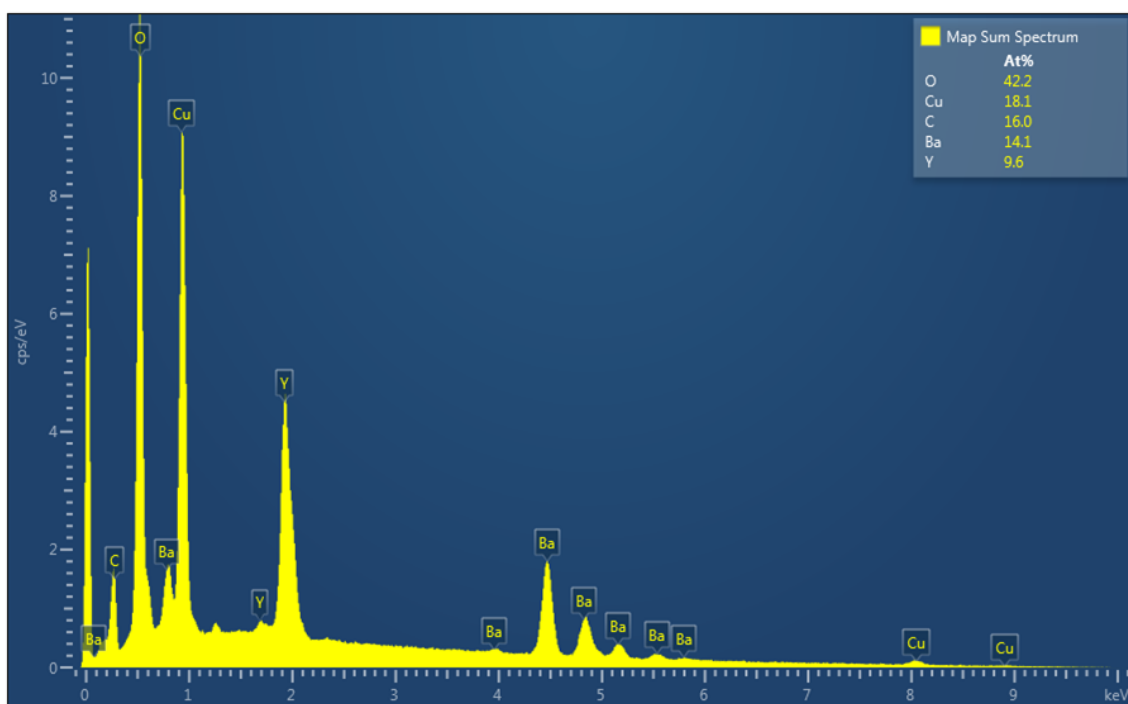
Pomocí kvalitativní fázové analýzy byly zjištěny fáze $BaCO_3$, Y_2O_3 , Ba_2CuO_3 , CuO viz obrázek 2.24. Stříbrné kontakty pro zjištění supravodivosti byly dostatečně daleko od středu vzorku, tudíž nebyly zachyceny měřením.



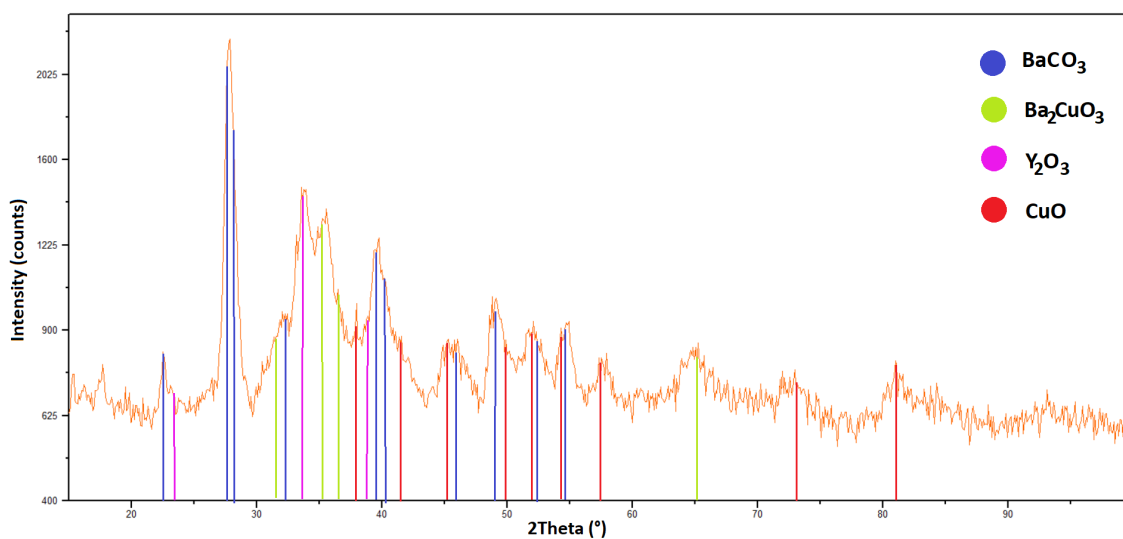
Obrázek 2.21: Snímek ze SEM s přiblížením 1 kx vzorku M3



Obrázek 2.22: Snímek ze SEM s přiblížením 20 kx vzorku M3



Obrázek 2.23: Graf EDS vzorku M3



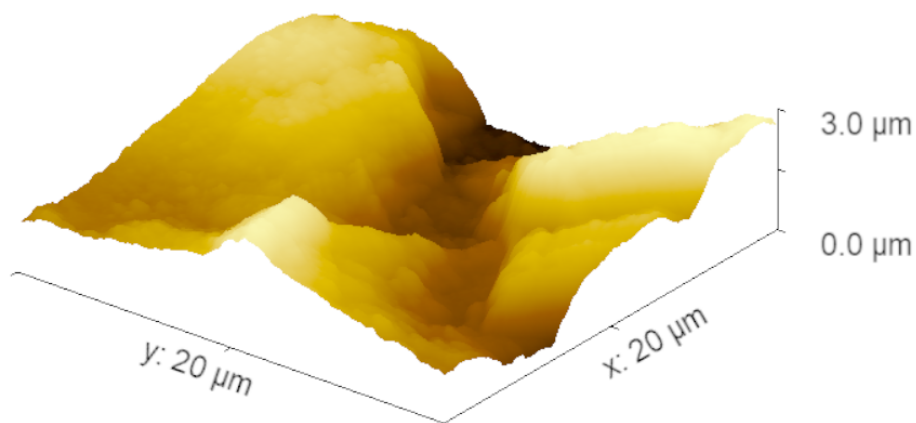
Obrázek 2.24: Difrakční záznam vzorku M3

Vzorek M4

Depoziční parametry vzorku M4: napětí 14 kV, doba depozice 15 min, frekvence 40 Hz, teplota substrátu 740 °C, terčik polykrystalický $YBa_2Cu_3O_x$.

Na obrázku 2.6 lze pozorovat popraskání a odlupování vrstvy.

To se promítlo na výškové mapě 20x20 μm vzorku z AFM s rozlišením 256x256 px viz obrázek 2.25, kde jsou rozdíly až 3 μm , i přes tloušťku 500 nm naměřenou na hraně vzorku. To bylo způsobeno, popraskáním a následným vzedmutím částí vrstvy.

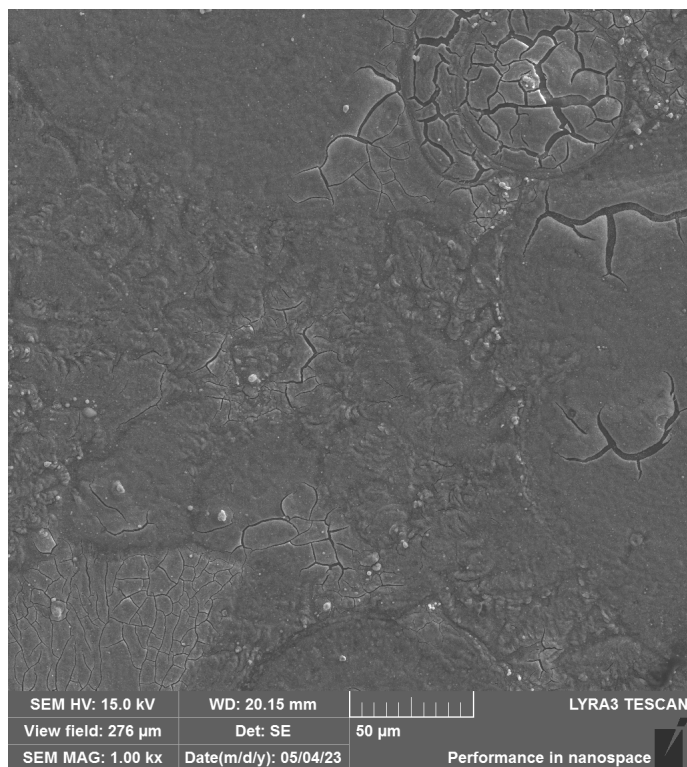


Obrázek 2.25: Mapa povrchu vzorku M4 z AFM

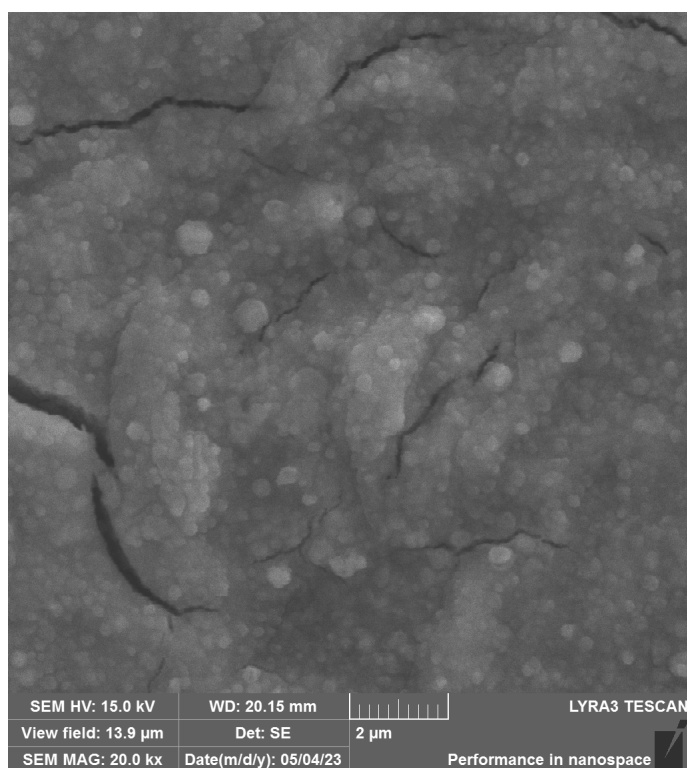
Popraskání je rovněž patrné ze snímku SEM s přiblížením 1 kx viz obrázek 2.26 a na snímku s přiblížením 20 kx viz obrázek 2.27 je možno rozpoznat i praskliny na úrovni stovek nm.

Pomocí metody EDS byl zjištěn poměr prvků ve vzorku: 53,5 % O, 22,9 % C, 10,3 % Ba, 9 % Cu, 4,1 % Y viz obrázek 2.28.

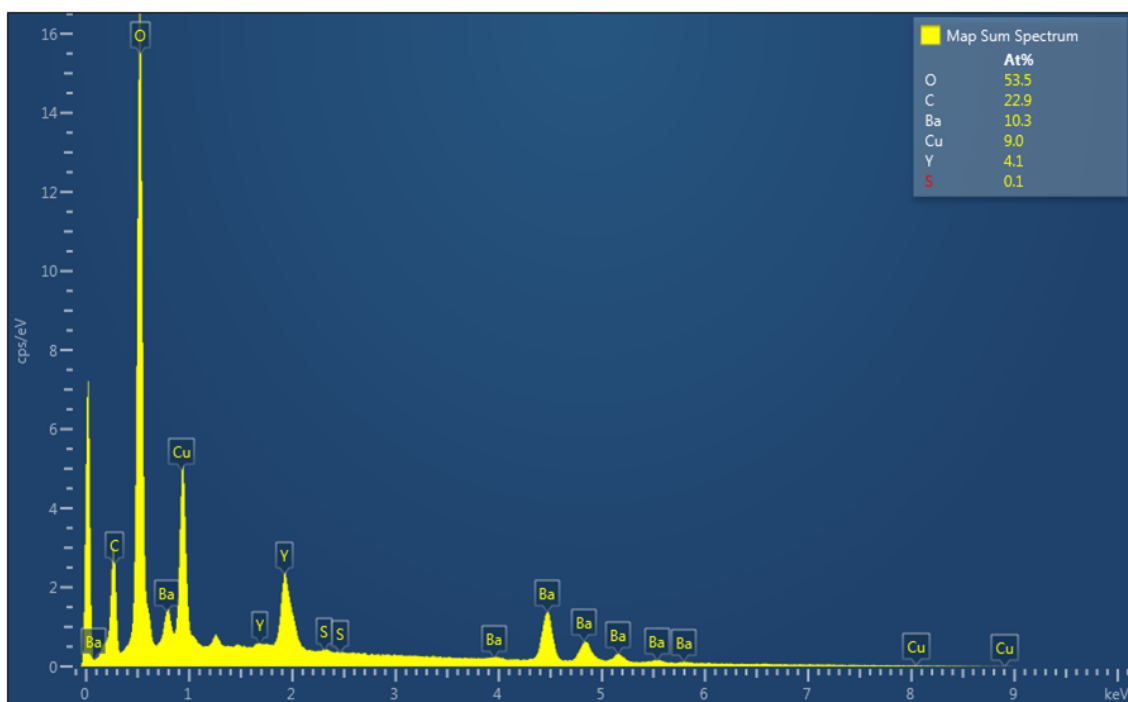
Z důvodu popraskání a malé tloušťky vrstvy nebyl vzorek vybrán pro kvalitativní fázovou analýzu XRD.



Obrázek 2.26: Snímek ze SEM vzorku M4 s přiblížením 1 kx



Obrázek 2.27: Snímek ze SEM vzorku M4 s přiblížením 20 kx



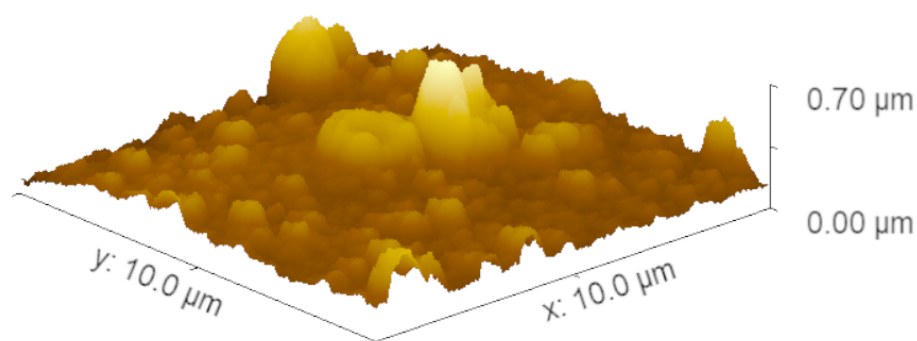
Obrázek 2.28: Graf EDS vzorku M4 (0,1 % S je chyba měření)

Vzorek M5

Depoziční parametry vzorku M5: napětí 17 kV, doba depozice 15 min, frekvence 15 Hz, teplota substrátu 550 °C, terčik monokrystalický $YBa_2Cu_3O_x$.

Jak bylo zmíněno v sekci 2.2, vzorek M5 nemá černou barvu viz obrázek 2.5.

Měřením metodou AFM byla zjištěna tloušťka vrstvy 150 nm. Pomocí AFM byla rovněž zhotovena 10x10 μm mapa morfologie povrchu vzorku s rozlišením 512x512 px viz obrázek 2.29.

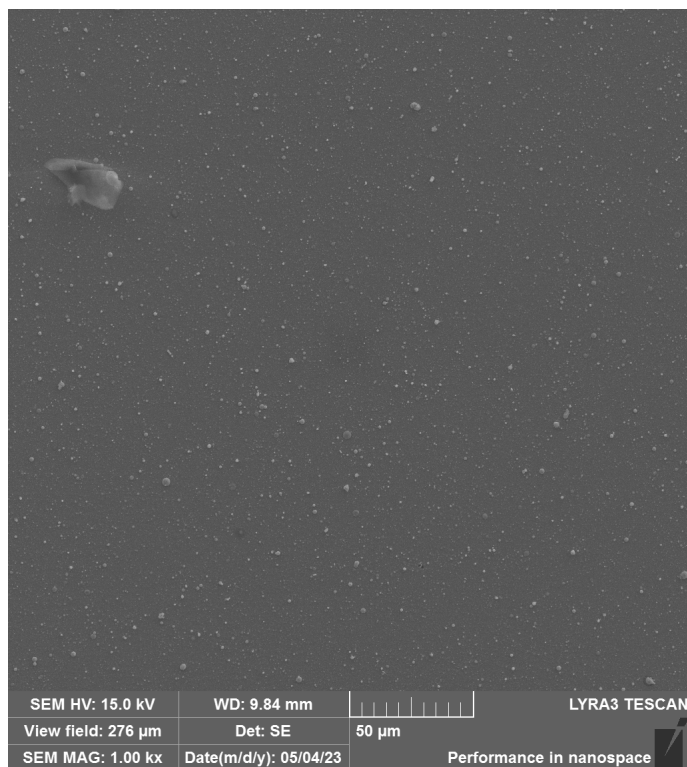


Obrázek 2.29: Mapa povrchu vzorku M5

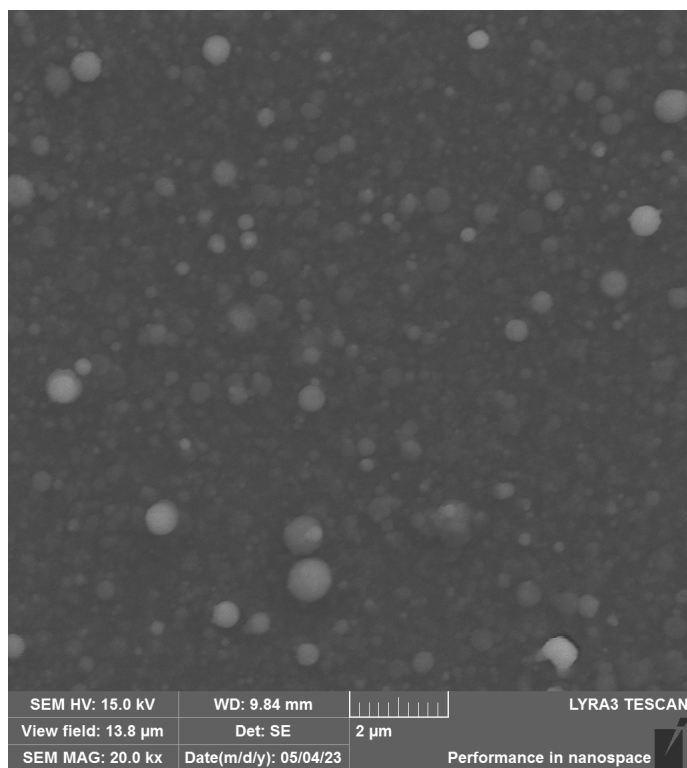
Na snímku ze SEM s přiblížením 1 kx viz obrázek 2.30 je možné pozorovat srovnatelnou homogenitu povrchu jako v případě vzorku M1. Snímek s přiblížením 20 kx viz obrázek 2.31 neprokázal výskyt krystalků na povrchu vrstvy.

Pomocí metody EDS byl zjištěn poměr hmotností prvků ve vzorku: 29,8 % Ba, 25,7 % Cu, 20,6 % O, 9,6 % Y, 7,5 % C a ze substrátu 6,8 % Mg viz obrázek 2.32.

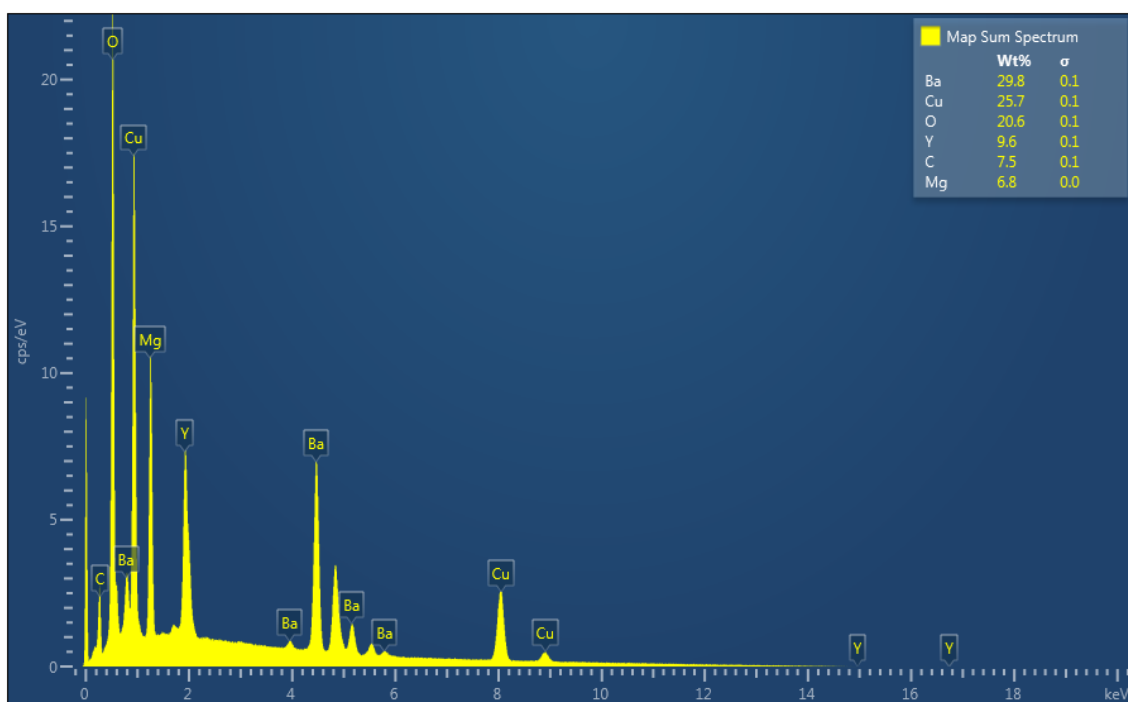
Na záznamu XRD lze vidět převažující amorfnní fáze a jediná rozlišitelná krystalická fáze $BaCu_2O_2$ viz obrázek 2.33.



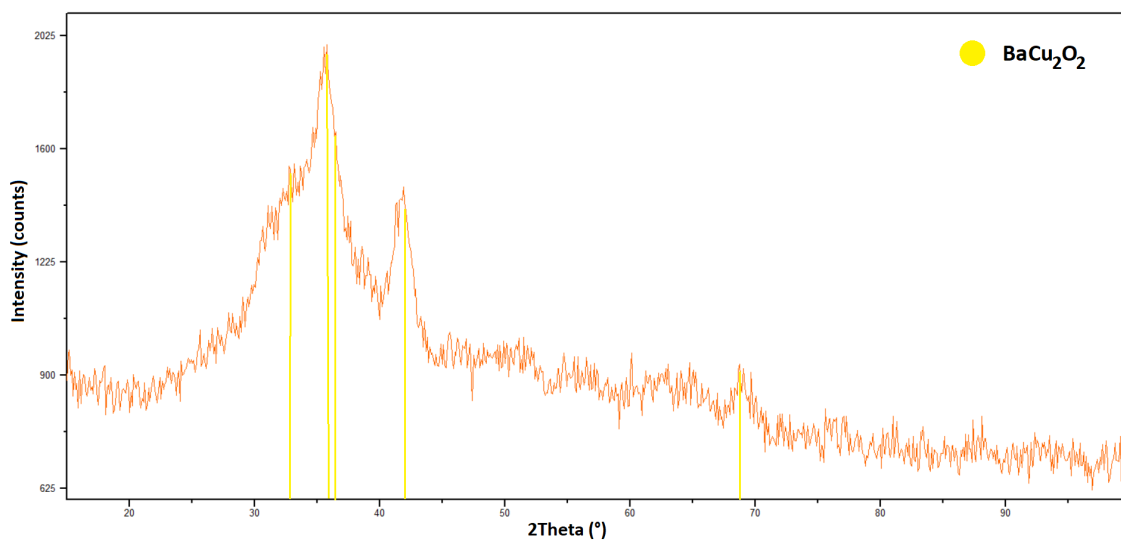
Obrázek 2.30: Snímek ze SEM vzorku M5 s přiblížením 1 kx



Obrázek 2.31: Snímek ze SEM vzorku M5 s přiblížením 20 kx



Obrázek 2.32: Graf EDS vzorku M5

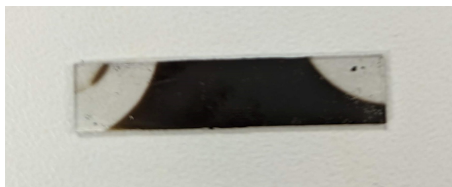


Obrázek 2.33: Difrakční záznam vzorku M5

Vzorek M6

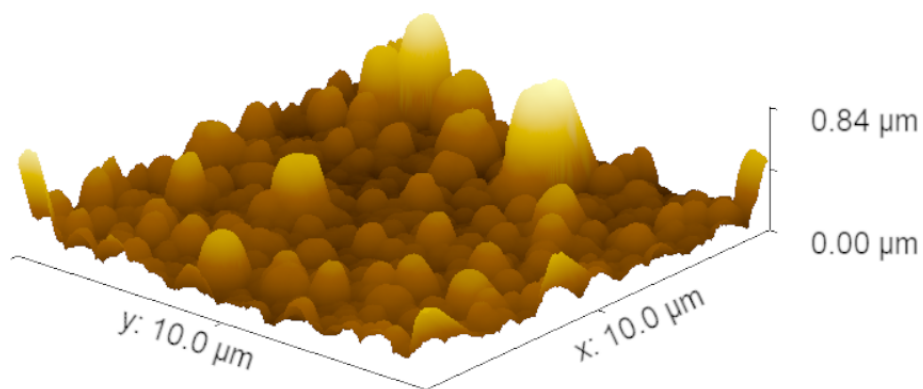
Depoziční parametry vzorku M6: napětí 17 kV, doba depozice 15 min, frekvence 30 Hz, teplota substrátu 575 ± 5 °C, terčik monokrystalický $YBa_2Cu_3O_x$.

Vzorek M5 byl připevněn na obou stranách a měl černou barvu viz obrázek 2.34.



Obrázek 2.34: Vzorek M6

Tloušťka vrstvy naměřená pomocí AFM byla 320 nm a byla vytvořena 10x10 μm mapa povrchu vzorku s rozlišením 512x512 px viz obrázek 2.35.

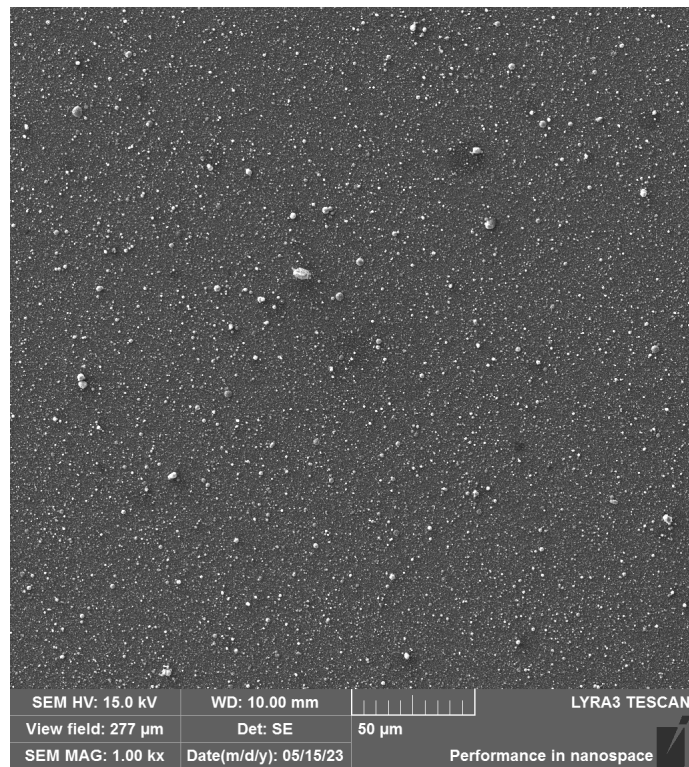


Obrázek 2.35: Mapa povrchu vzorku M6 z AFM

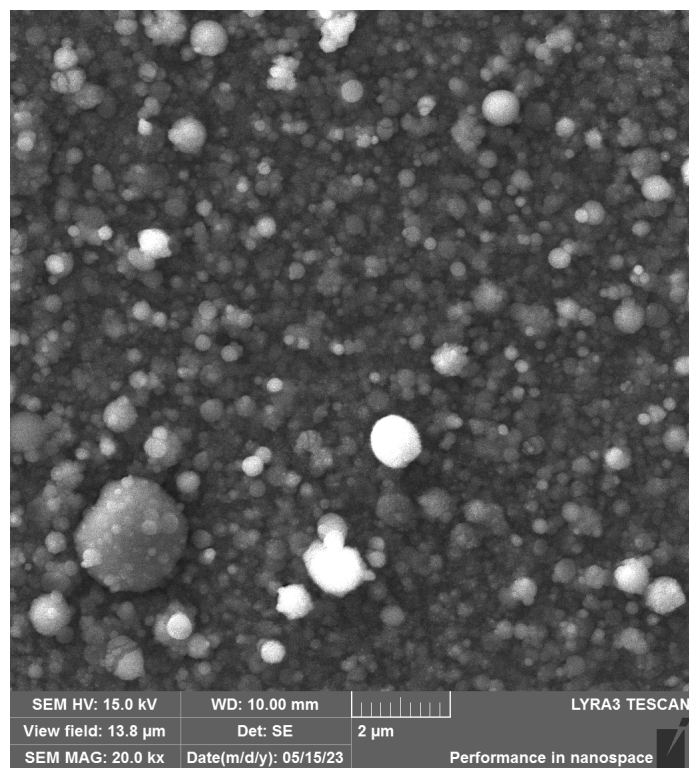
Snímek ze SEM vzorku M6 s přiblížením 1 kx viz obrázek 2.36 vykazuje menší homogenitu povrchu než vzorky M1 a M5. Snímek s přiblížením 20 kx viz obrázek 2.37 neprokázal výskyt krystalků na vrstvě.

Pomocí metody EDS byl zjištěn poměr hmotností prvků ve vzorku: 35,8 % Ba, 25,7 % Cu, 19 % O, 12,9 % Y a 6,7 % C viz obrázek 2.38.

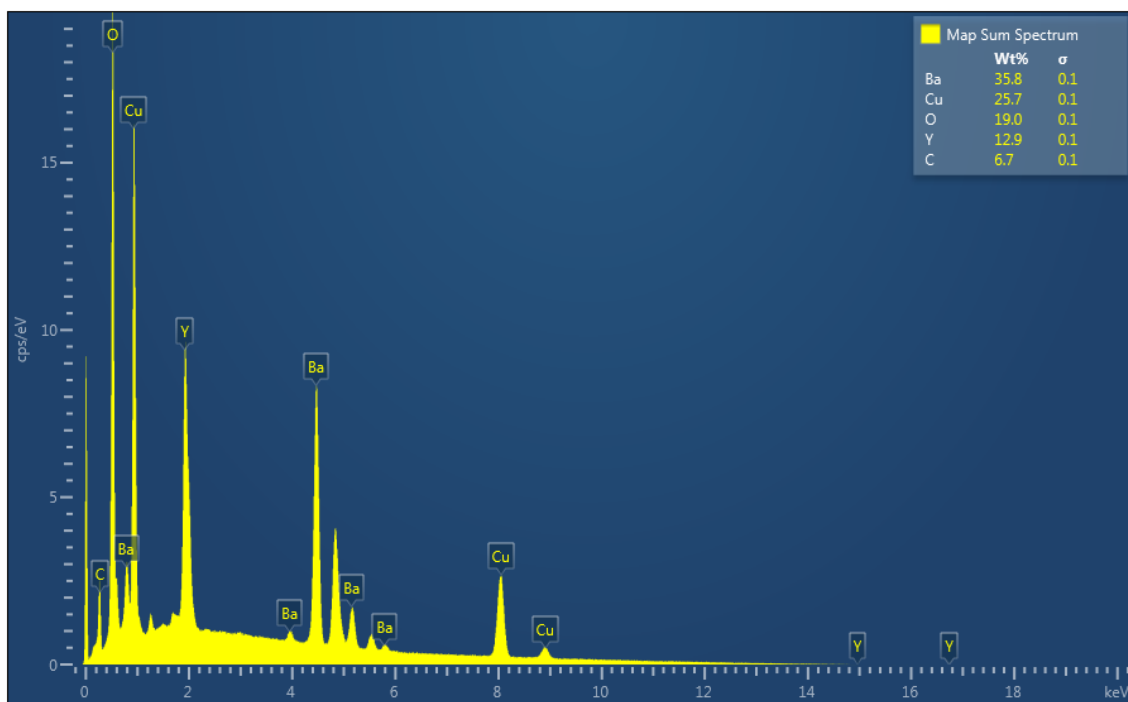
Na difrakčním záznamu z XRD viz obrázek 2.39 je rozlišitelný jediný pík patřící pravděpodobně železu, které obsahoval držák vzorku při měření. Jinak je vzorek amorfní.



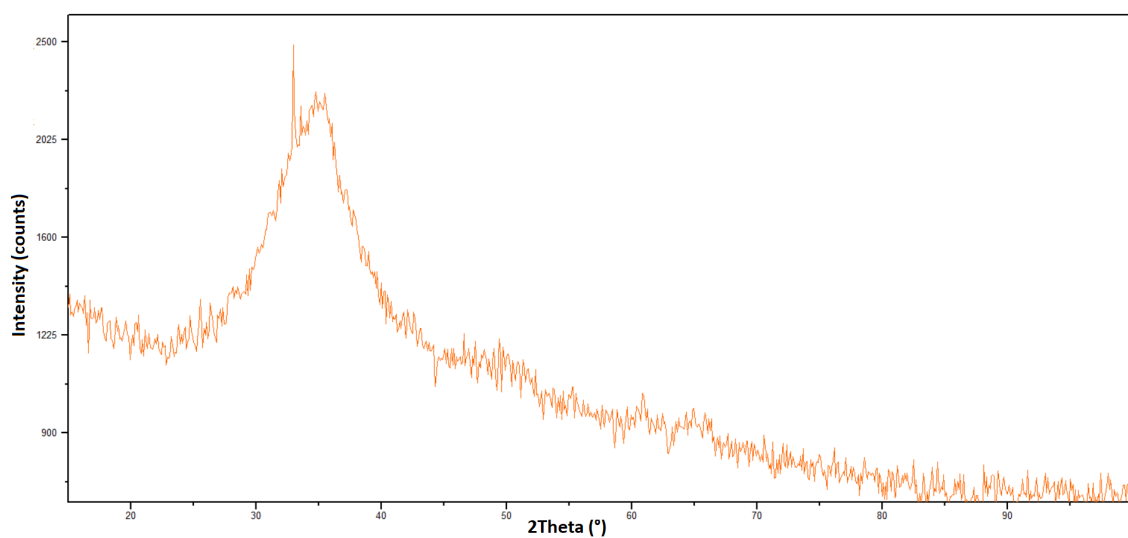
Obrázek 2.36: Snímek ze SEM vzorku M6 s přiblížením 1 kx



Obrázek 2.37: Snímek ze SEM vzorku M6 s přiblížením 20 kx



Obrázek 2.38: Graf EDS vzorku M6



Obrázek 2.39: Difrakční záznam vzorku M6

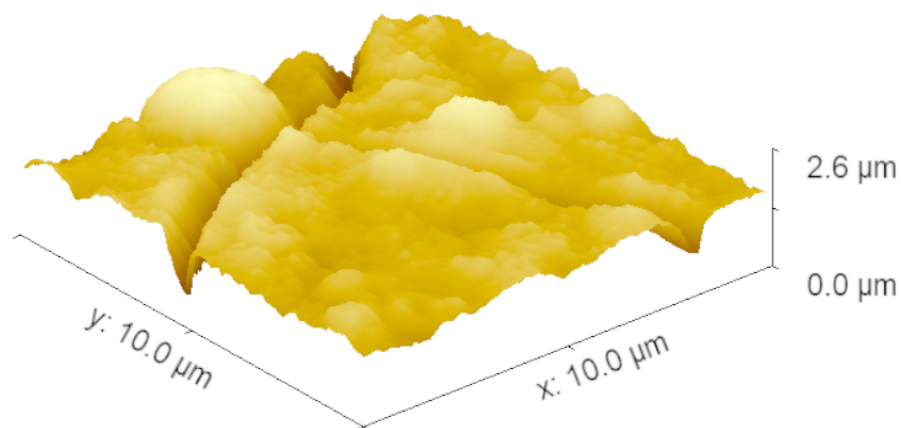
2.2.2 2. série - $SrTiO_3$

Vzorek S1

Depoziční parametry vzorku S1: napětí 16 kV, doba depozice 20 min, frekvence 30 Hz, teplota substrátu 800 °C, terčik monokrystal obsahující fáze $YBa_2Cu_3O_x$ a Y_2BaCuO_x .

Vzorek byl uchycen na jedné straně, tudíž došlo ke gradientu teploty viz začátek části 2.1.1.

Měření pomocí AFM určilo tloušťku vrstvy na 320 nm. Na 10x10 μm obrázku z AFM s rozlišením 256x256 px jsou pozorovatelné až 1 μm velké praskliny.

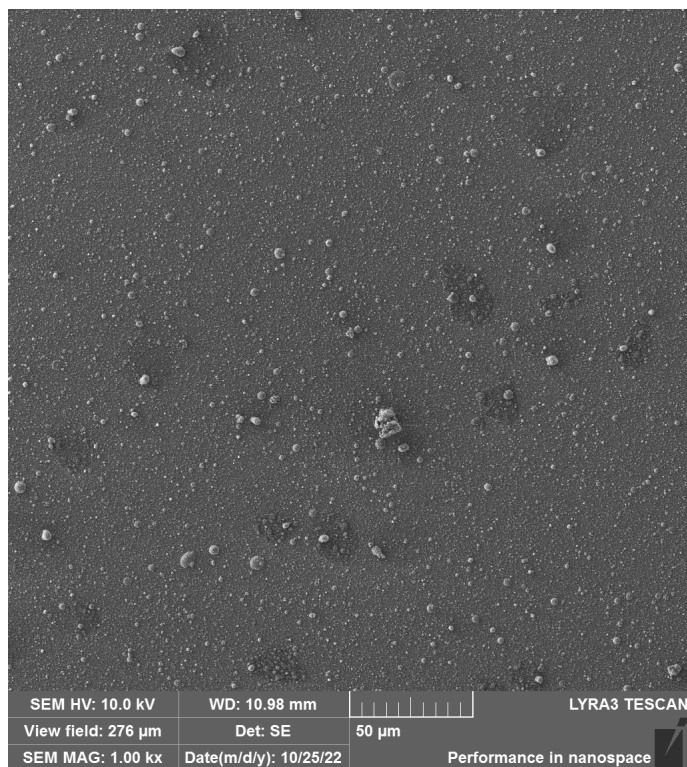


Obrázek 2.40: Mapa povrchu vzorku S1 z AFM

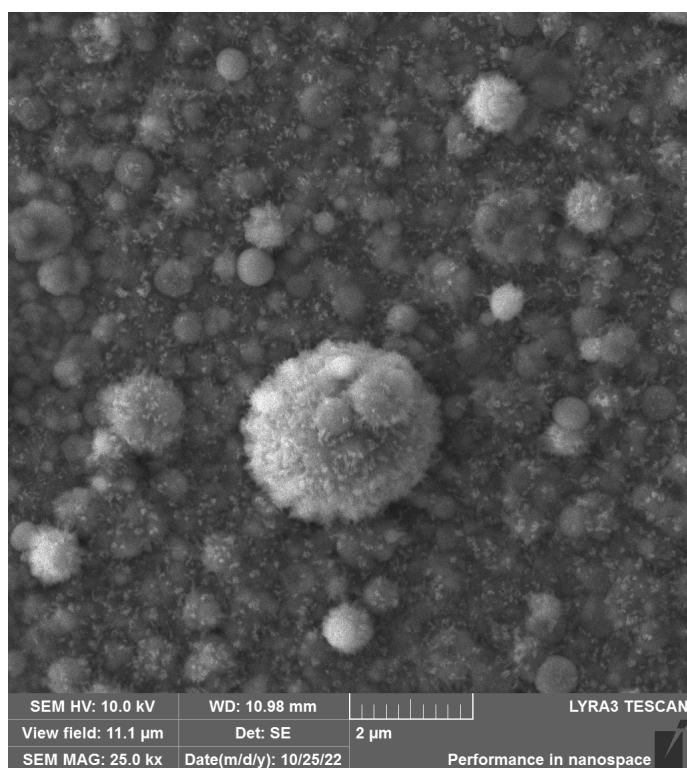
Na snímku ze SEM s přiblížením 1 kx viz obrázek 2.41 je možné pozorovat srovnatelnou homogenitu povrchu, jako je to u vzorku M2, M3 a M6. Na snímku s přiblížením 25 kx viz obrázek 2.42 jsou opět viditelné krystalky.

Pomocí metody EDS byl zjištěn poměr prvků ve vzorku: 45,1 % O, 18,7 % C, 13,2 % Ba, 11,6 % Cu a 11,4 % Y viz obrázek 2.43.

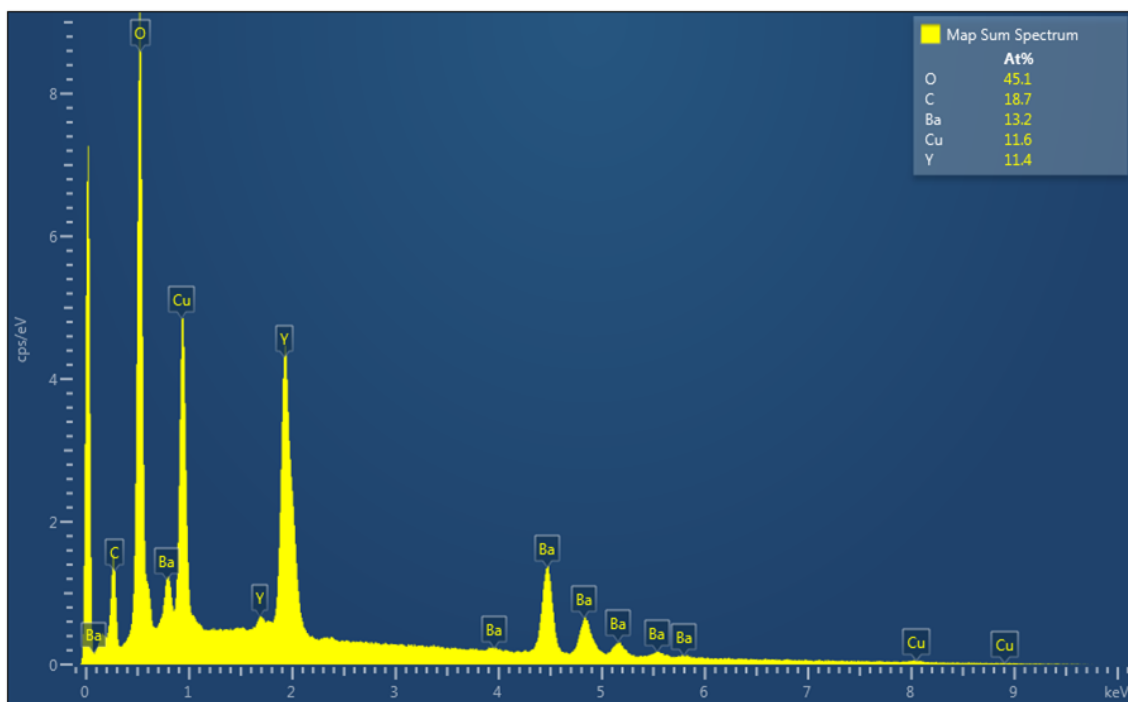
Pomocí kvalitativní fázové analýzy byly zjištěny fáze $BaCO_3$, Y_2O_3 a CuO viz obrázek 2.44.



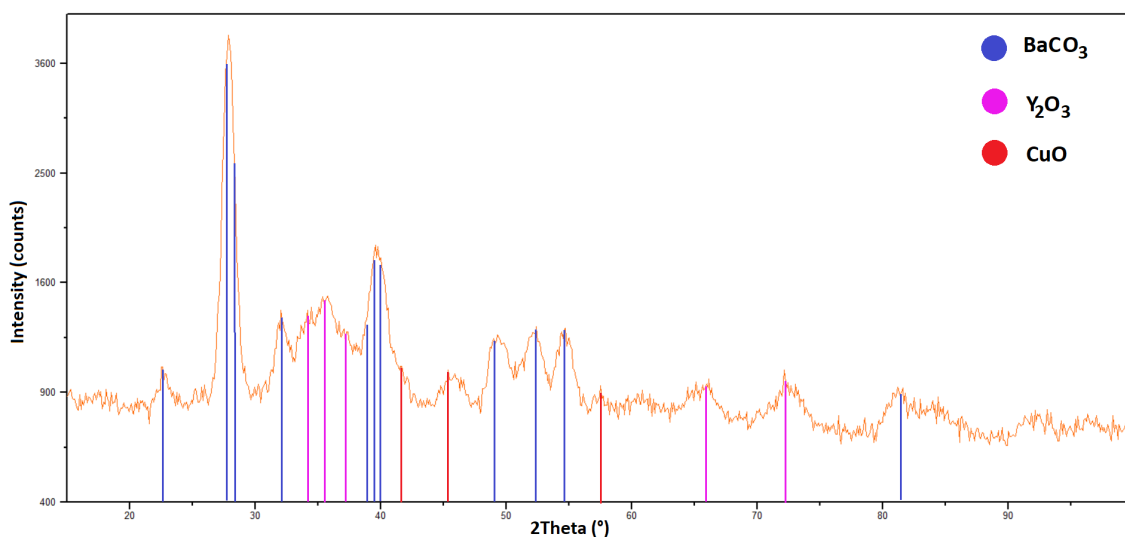
Obrázek 2.41: Snímek ze SEM vzorku S1 s přiblížením 1 kx



Obrázek 2.42: Snímek ze SEM vzorku S1 s přiblížením 25 kx



Obrázek 2.43: Graf EDS vzorku S1



Obrázek 2.44: Difrakční záznam vzorku S1

Vzorek S2

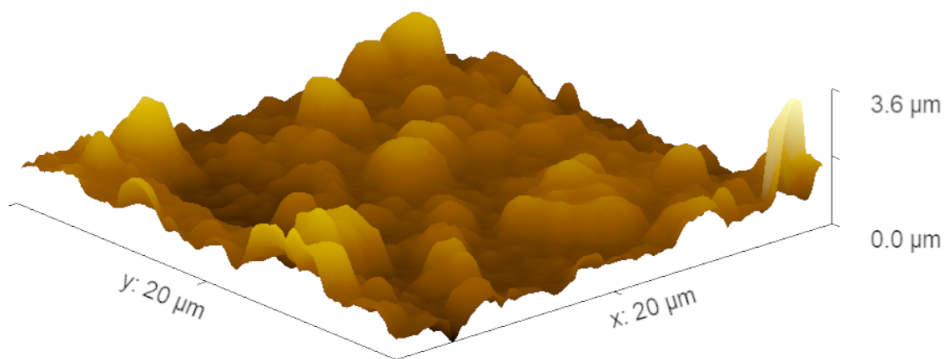
Depoziční parametry vzorku S2: napětí 16 kV, doba depozice 30 min, frekvence 30 Hz, teplota substrátu 790 °C, terčik monokrystal obsahující fáze $YBa_2Cu_3O_x$ a Y_2BaCuO_x .

Vzorek byl uchycen na jedné straně, ale nebyla pozorována nehomogenita vrstvy vlivem gradientu teploty viz obrázek 2.45.



Obrázek 2.45: Vzorek S2

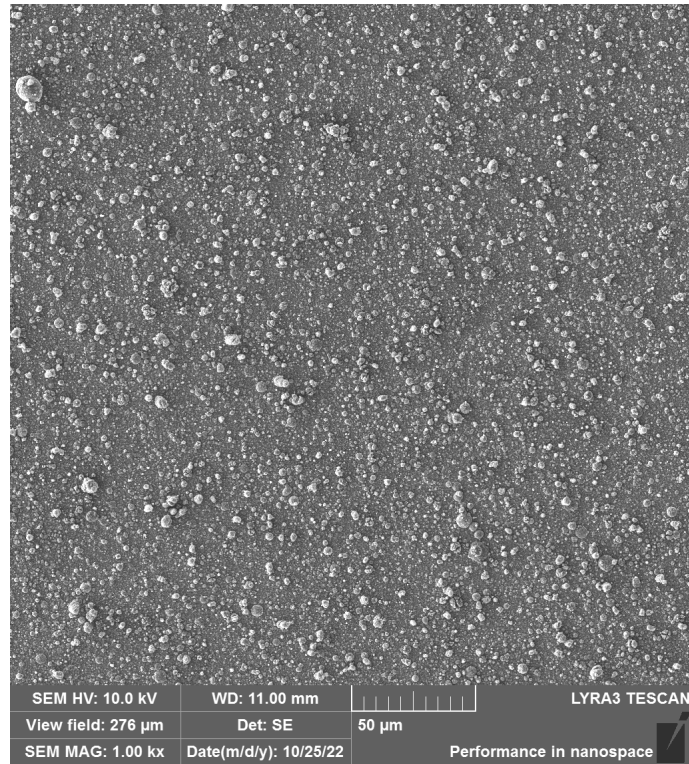
Měření pomocí AFM určilo tloušťku vrstvy na 400 nm a byl vytvořen 20x20 μ m obrázek morfologie povrchu s rozlišením 256x256 px viz obrázek 2.46.



Obrázek 2.46: Mapa povrchu vzorku S2 z AFM

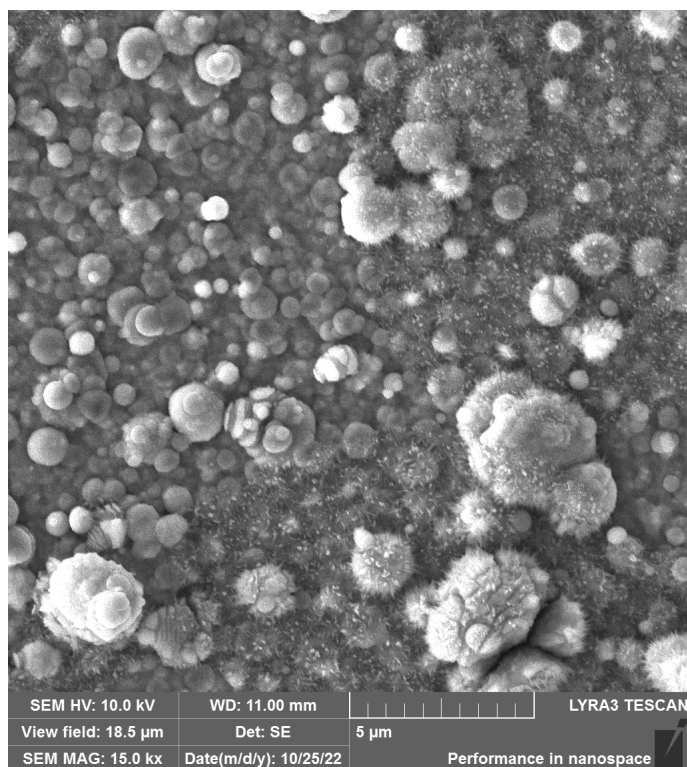
Na snímku ze SEM s přiblížením 1 kx viz obrázek 2.47 je možné pozorovat srovnatelnou homogenitu povrchu, jako je to u vzorku M2, M3, M6 s S1. Na snímku s přiblížením 15 kx viz obrázek 2.48 jsou opět viditelné krystalky na povrchu vrstvy.

Pomocí metody EDS byl zjištěn poměr prvků ve vzorku: 46,7 % O, 18,7 % C, 14,1 % Y, 11,3 % Ba a 9,2 % Cu viz obrázek 2.49.

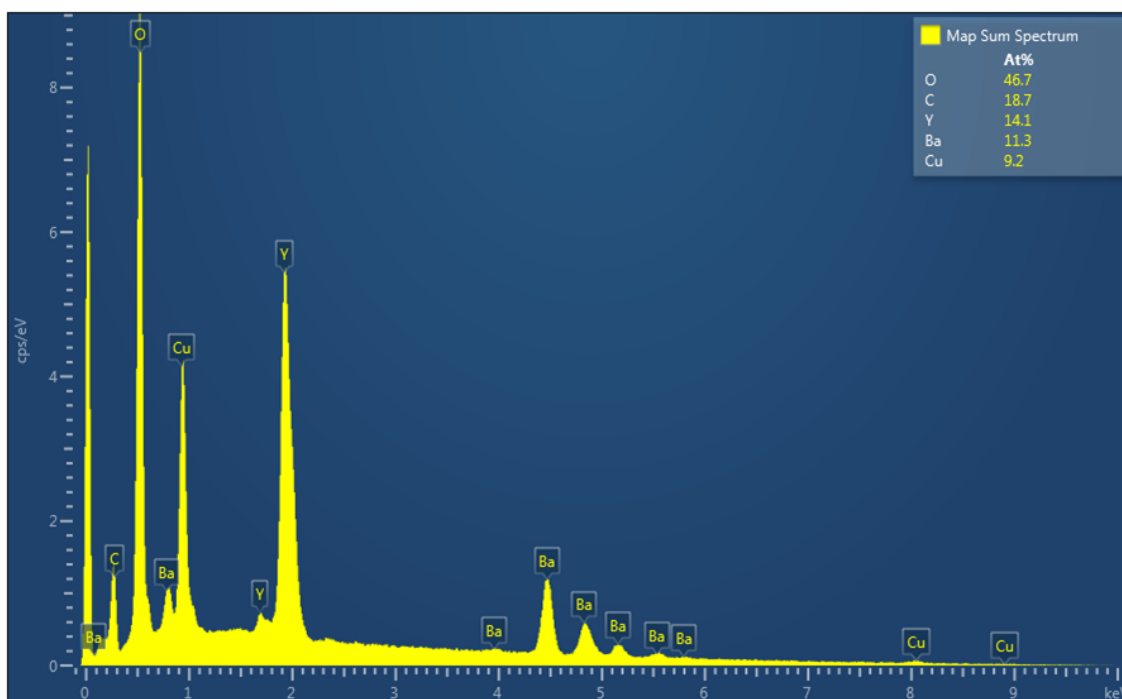


Obrázek 2.47: Snímek ze SEM vzorku S2 s přiblížením 1 kx

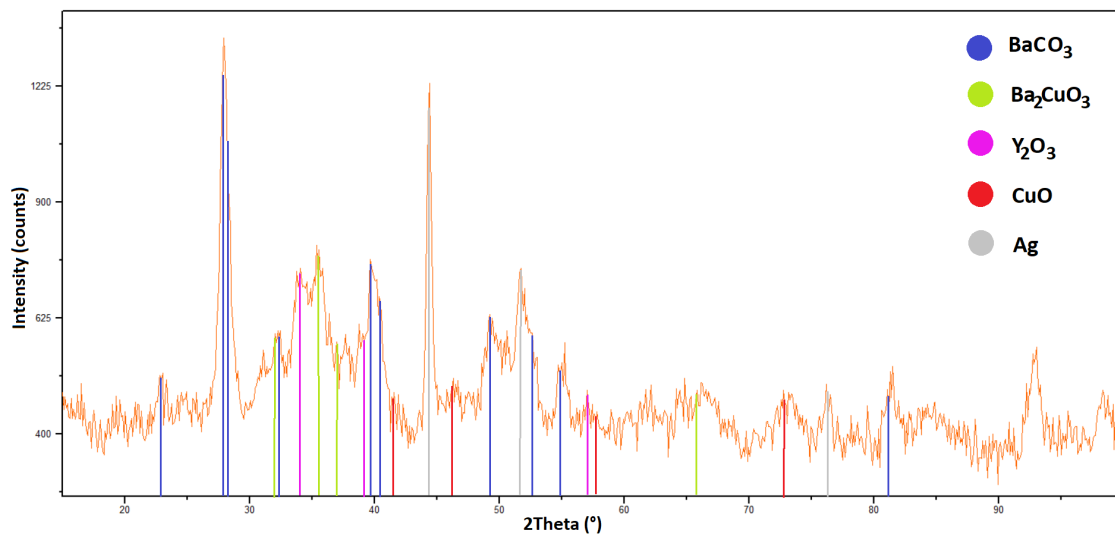
Pomocí kvalitativní fázové analýzy byly zjištěny fáze $BaCO_3$, Ba_2CuO_3 , Y_2O_3 , CuO a Ag z kontaktů pro zjištění supravodivosti viz obrázek 2.50.



Obrázek 2.48: Snímek ze SEM vzorku S2 s přiblížením 15 kx



Obrázek 2.49: Graf EDS vzorku S2



Obrázek 2.50: Difrakční záznam vzorku S2

Vzorek S3

Depoziční parametry vzorku S3: napětí 17 kV, doba depozice 30 min, frekvence 20 Hz, teplota substrátu 785 °C, terčik monokrystal obsahující fáze $YBa_2Cu_3O_x$ a Y_2BaCuO_x .

Vzorek byl uchycen na jedné straně, ale nebyla pozorována nehomogenita vrstvy v důsledku gradientu teploty viz obrázek 2.51.



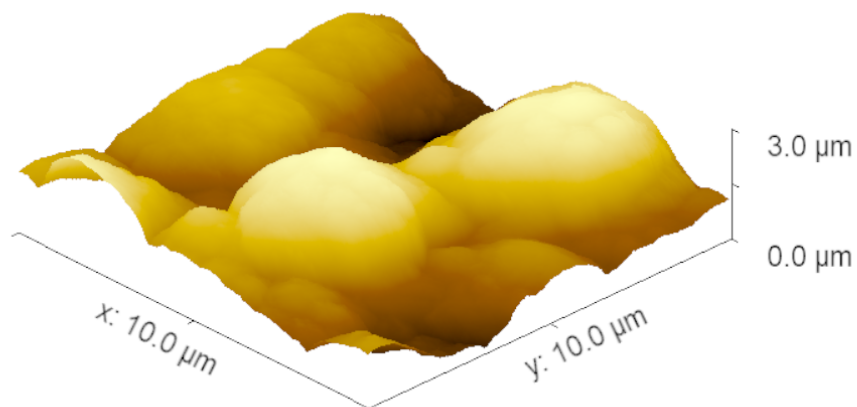
Obrázek 2.51: Vzorek S3

Měření pomocí AFM určilo tloušťku vrstvy na 400 nm a byl vytvořen 10x10 μm obrázek morfologie povrchu s rozlišením 512x512 px viz obrázek 2.52.

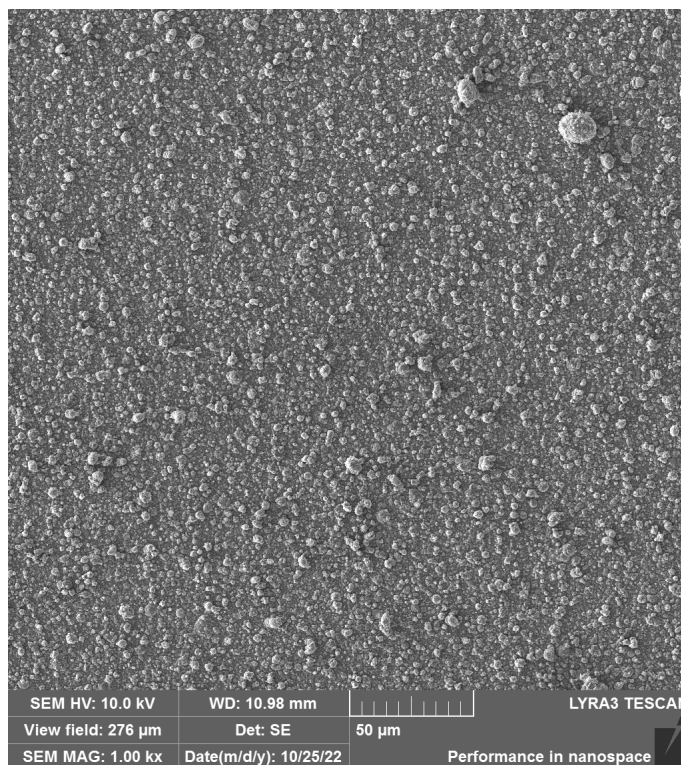
Na snímku ze SEM s přiblížením 1 kx viz obrázek 2.53 je možné pozorovat menší homogenitu povrchu než u předchozích vzorků. Na snímku s přiblížením 15 kx viz obrázek 2.54 nejsou známky o výskytu krystalků na vrstvě.

Pomocí metody EDS byl zjištěn poměr prvků ve vzorku: 45,8 % O, 17,11 % Y, 16,4 % C, 11,7 % Ba a 8,9 % Cu viz obrázek 2.55.

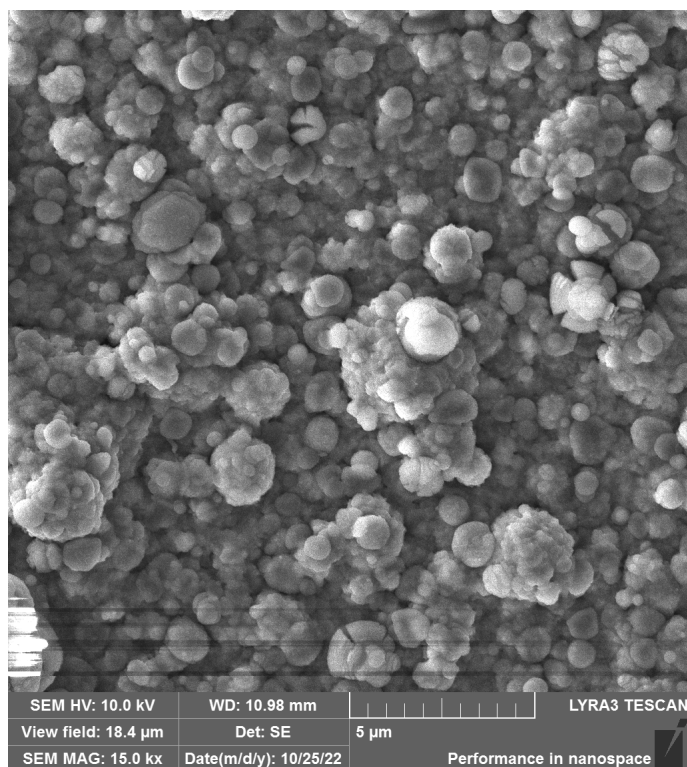
Pomocí kvalitativní fázové analýzy byly zjištěny fáze $BaCO_3$, Y_2O_3 a CuO ve vzorku viz obrázek 2.56.



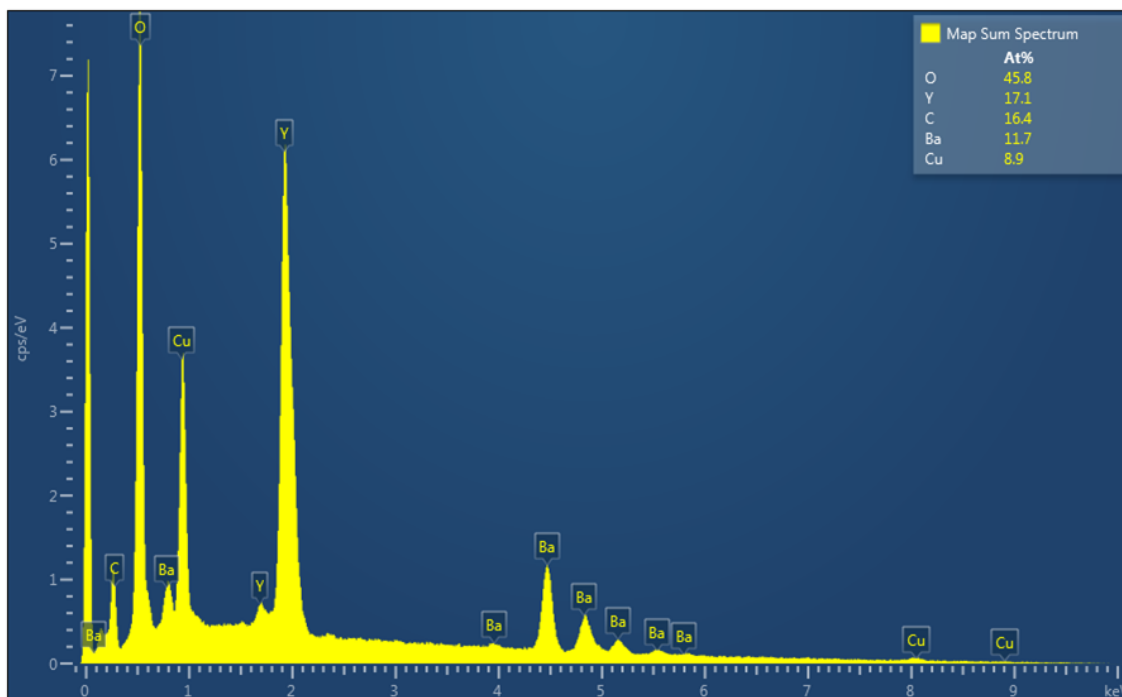
Obrázek 2.52: Mapa povrchu vzorku S3 z AFM



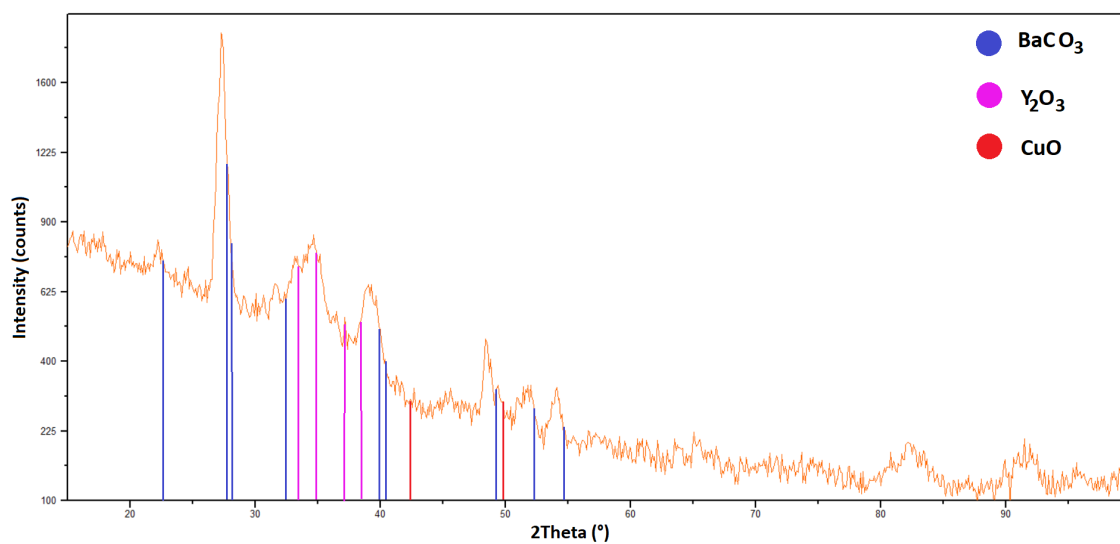
Obrázek 2.53: Snímek ze SEM vzorku S3 s přiblížením 1 kx



Obrázek 2.54: Snímek ze SEM vzorku S3 s přiblížením 15 kx



Obrázek 2.55: Graf EDS vzorku S3



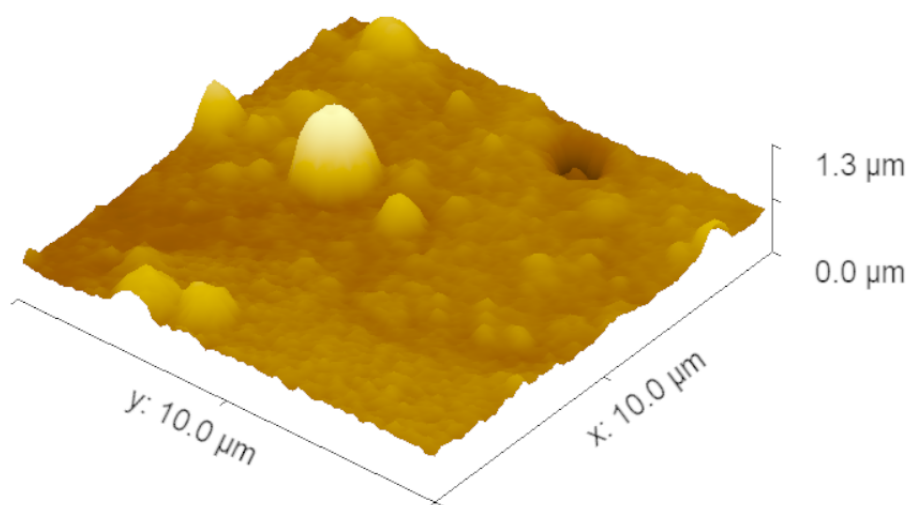
Obrázek 2.56: Difrakční záznam vzorku S3

Vzorek S4

Depoziční parametry vzorku S4: napětí 17 kV, doba depozice 45 min, frekvence 8 Hz, teplota substrátu 790 °C, terčik monokrystal $YBa_2Cu_3O_x$.

Vzorek byl uchycen na obou stranách, tudíž nebyla pozorována nehomogenita vrstvy v důsledku gradientu teploty viz obrázek 2.4.

Měření pomocí AFM určilo tloušťku vrstvy na 520 nm. 10x10 μm mapa povrchu z AFM s rozlišením 256x256 px viz obrázek 2.57 ukazuje díru po odloupené "kapce" ve vrstvě.

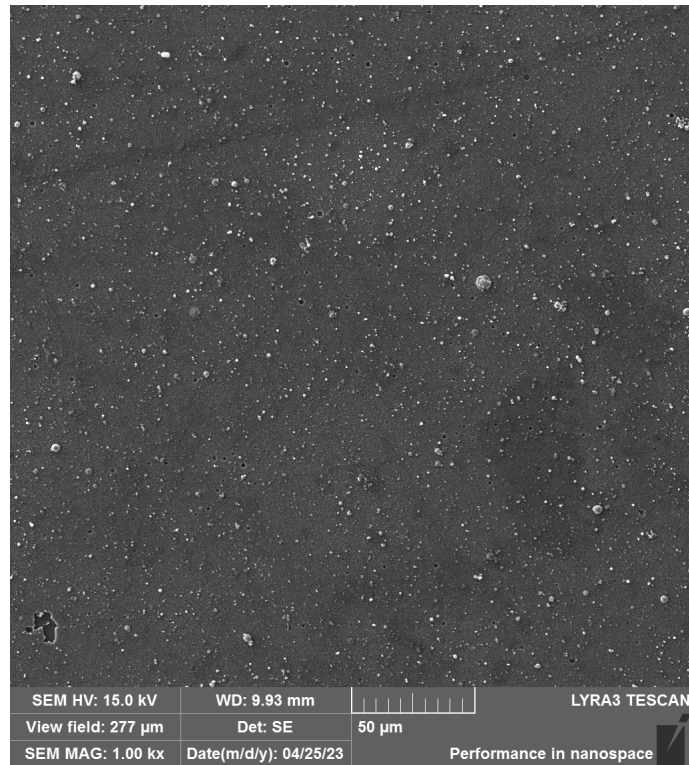


Obrázek 2.57: Mapa povrchu vzorku S4 z AFM

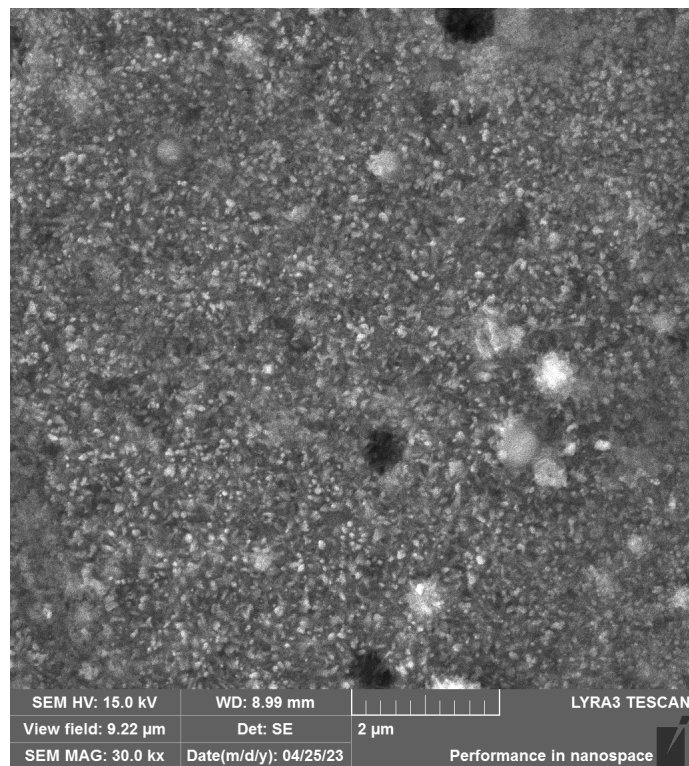
Na snímku ze SEM s přiblížením 1 kx viz obrázek 2.58 je možné pozorovat srovnatelnou homogenitu povrchu, jako tomu bylo u vrstvy M1 a M5. Společně ze snímkem s přiblížením 30 kx viz obrázek 2.59 ukazuje stejné díry po odlupování, jako obrázek z AFM 2.57. Na snímku s přiblížením 30 kx jsou také pozorovatelné krystalky na povrchu.

Pomocí metody EDS byl zjištěn poměr hmotností prvků ve vzorku: 40 % Ba, 22 % Cu, 18,7 % O, 12,1 % Y a 7,1 % C viz obrázek 2.60.

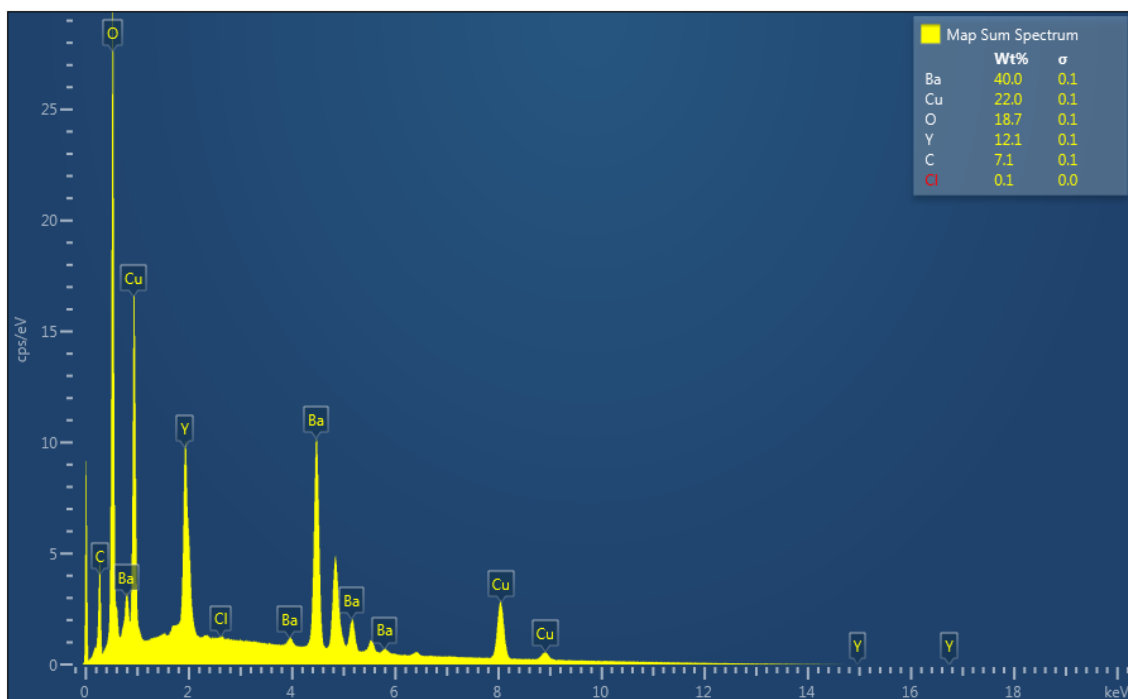
Pomocí kvalitativní fázové analýzy byly zjištěny fáze $BaCO_3$, $BaCuO_2$, Y_2O_3 a CuO ve vzorku viz obrázek 2.61



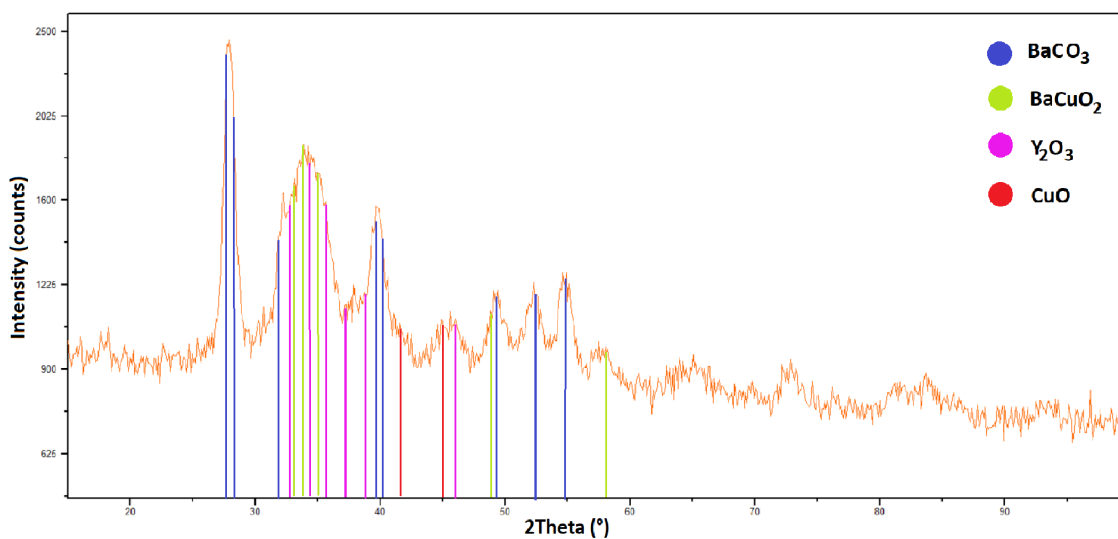
Obrázek 2.58: Snímek ze SEM vzorku S4 s přiblížením 1 kx



Obrázek 2.59: Snímek ze SEM vzorku S4 s přiblížením 30 kx



Obrázek 2.60: Graf EDS vzorku S4 (0,1% Cl je chyba měření)

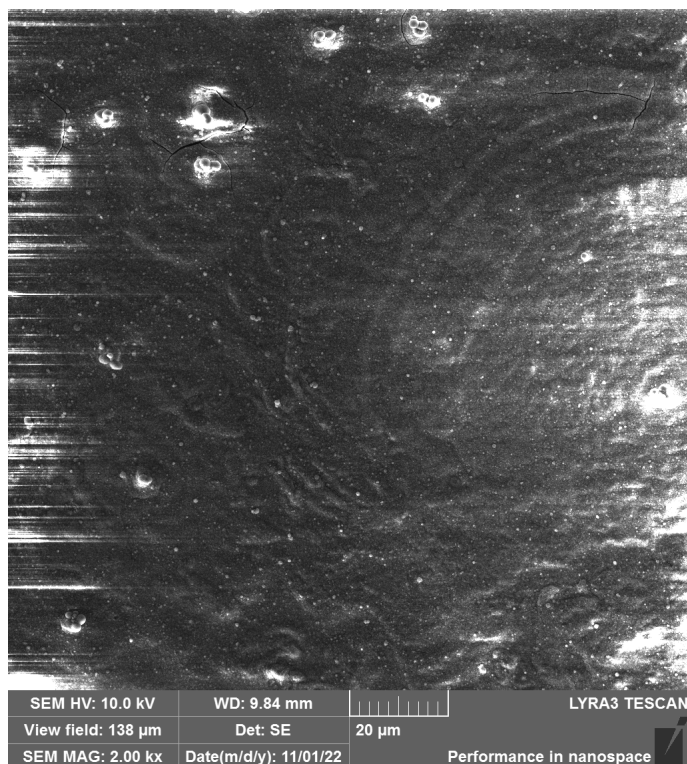


Obrázek 2.61: Difrakční záznam vzorku S4

2.3 Diskuze výsledků

Na výsledcích z měření tloušťky jednotlivých vzorků pomocí AFM je vidět očekávaná závislost na době depozice. Krom toho tloušťka vrstvy pozitivně závisí taky na frekvenci střelby děla, jak jde vidět například v porovnání vzorku M2 a M4 nebo M5 a M6.

Měření pomocí AFM v kombinaci se snímky ze SEM ukázaly popraskání vzorků M4 a S1. Další vrstvy mohly být také popraskané, ale metody AFM a SEM zobrazily jen limitovanou část vzorku a například vlivem gradientu teploty mohly být vrstvy popraskané v jiné části. Na vzorku M4 byly provedeny 2 měření SEM: 1. měření viz obrázek 2.62 ukazuje relativně méně prasklin než snímek z 2. měření viz obrázek 2.26.



Obrázek 2.62: Snímek ze SEM vzorku M4 s přiblížením 2 kx (čáry na stranách je chyba měření)

Na mapě povrchu z AFM a snímcích ze SEM vzorku M1 jsou vidět menší "kapky", než je tomu například u vzorků M2, M3, S2, S3. To odpovídá dříve pozorovaným výsledkům, neboť na teplotě 840 °C, na níž byl vzorek M1 vytvořen, dochází k rekrytalizaci vrstvy.[22]

S4 byl jediný vzorek u, kterého bylo na mapě povrchu z AFM a snímcích ze SEM pozorováno odloupení "kapek". To mohlo být způsobeno dlouhou dobou depozice, jelikož byl vzorek S4 deponován ze všech vzorků nejdelší dobu (45 min).

Na snímcích ze SEM s přiblížením 15, 20 nebo 30 kx je možno pozorovat krystalky na povrchu u vzorků M1, M2, S1, S2 a S4. U těchto vzorků se ale mění velké množství parametrů, tudíž nebylo možno určit podmínky vzniku krystalků na povrchu vrstev. Zároveň z kvalitativní fázové analýzy není vidět fáze, která by to mohla způsobovat viz tabulka 2.3.

Nejpodstatnější k zjištění supravodivé fáze $YBa_2Cu_3O_x$ ve vrstvě, byla kvalitativní fázová analýza XRD. Tato fáze na vzorku nevznikla nebo vlivem malé koncentrace a vlivem textury nebyla na difrakčních záznamech rozlišitelná. Podle vzniklých fází můžeme vzorky rozdělit na 2 skupiny: 1. skupinu (M1, M2, M3, S1, S2, S3 a S4) u níž se vlivem vysoké teploty fáze vytvořily dvouprvkové a tříprvkové prekurzory terčiku a 2. skupinu (M5, M6) u níž vlivem nízké teploty nepřevažuje amorfnní fáze viz tabulka 2.3. Kvůli kontaminaci komory EDS nebylo možno určit obsah uhlíku ve vrstvách, ale zároveň nemohl být vyloučen. Kvalitativní fázovou analýzou byl prokázán výskyt uhlíku ve vrstvách konkrétně ve sloučenině $BaCO_3$.

Vzorek	Fáze
M1	$BaCO_3, Y_2O_3, CuO, Ag$
M2	$BaCO_3, BaCuO_2, Y_2O_3, Ag$
M3	$BaCO_3, Ba_2CuO_3, Y_2O_3, CuO$
M5	amorfnní, $BaCu_2O_2$
M6	amorfnní
S1	$BaCO_3, Y_2O_3, CuO$
S2	$BaCO_3, Ba_2CuO_3, Y_2O_3, CuO, Ag$
S3	$BaCO_3, Y_2O_3, CuO$
S4	$BaCO_3, BaCuO_2, Y_2O_3, CuO$

Tabulka 2.3: Výsledky kvalitativní fázové analýzy jednotlivých vzorků

Závěr

Cílem práce byla optimalizace parametrů přípravy tenkých vrstev vysokoteplotního supravodiče $YBa_2Cu_3O_x$ pro $x < 7$ metodou IJD.

První optimalizací, bylo uchycení substrátu na obou stranách, aby nedocházelo ke gradientu teploty způsobeného nerovnoměrným přilnutím substrátu k držáku. Tím byla zmenšena oblast, na které byla deponována vrstva, což společně se stříbrnými kontakty komplikovalo další měření. Pro budoucí experimenty bude lepší použít větší substrát a nenanášet stříbrné kontakty před analýzou vzorku.

Podle kvalitativní fázové analýzy XRD byla vytvořena fáze $YBa_2Cu_3O_x$ v nedostatečném množství nebo vůbec, neboť nebyla rozeznána na difrakčním záznamu žádného vzorku. Rozdělení do 2 skupin naznačuje, že optimální teplota leží mezi 575 a 780 °C. Dále bylo zjištěno, že se do vrstev dostává uhlík ze vzduchu viz tabulka 2.3.

Na mapách povrchů vrstev z AFM a snímcích ze SEM je možno pozorovat praskliny nebo odloupenuté "kapky" na některých vzorcích. Porovnání 2 měření vzorku M4 ukázalo nehomogenitu rozložení těchto struktur. Pro získání úplnější informace o vzorku v budoucích experimentech bude lepší provést měření na více místech vzorku.

Kvůli velkému množství měření se parametrů nebylo možno určit příčinu vzniku krystalků na povrchu vzorků M1, M2, S1, S2 a S4. V budoucích experimentech by měly být určeny hlavní parametry k optimalizaci a ostatní drženy konstantní.

Reference

- [1] D. van Delft. “History and significance of the discovery of superconductivity by Kamerlingh Onnes in 1911”. In: *Physica C: Superconductivity* 479 (2012). Proceedings of VORTEX VII Conference, s. 30–35. ISSN: 0921-4534. DOI: 10.1016/j.physc.2012.02.046.
- [2] J. R. Schrieffer J. Bardeen L. N. Cooper. “Theory of Superconductivity”. In: *Phys. Rev.* 108 (5 1957), s. 1175–1204. DOI: 10.1103/PhysRev.108.1175.
- [3] M. Tinkham. *Introduction to Superconductivity*. 2. vyd. Dover publications, 2004.
- [4] J. Zaanen B. Keimer S. A. Kivelson M. R. Norman S. Uchida. “From quantum matter to high-temperature superconductivity in copper oxide”. In: *Natur* 518 (2015), s. 179–186. DOI: 10.1038/nature14165.
- [5] K. A. Müller J. G. Bednorz. “Possible highTc superconductivity in the BaLa-CuO system”. In: *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* 64 (1986), s. 189–193. DOI: 10.1007/BF01303701.
- [6] K. A. Müller J. G. Bednorz. “The discovery of a class of high - temperatur superconductors”. In: *Science* 237 (1987), s. 1133–1139. DOI: 10.1126/science.237.4819.1133.
- [7] F. Pattini. “Growth of oxide thin films for energy devices by Pulsed Electron Deposition”. Dis. pr. Parma, Itálie: Universita’ degli studi di Parma, 2009.
- [8] A. U. Ude O. O. Abegunde E. T. Akinlabi O. P. Oladijo S. Akinlabi. “Overview of thin film deposition techniques”. In: *AIMS Materials Science* 6(2) (2019), s. 174–199. DOI: 10.3934/materci.2019.2.174.

- [9] J. Skočdopole. *Studium naprašování velmi tvrdých tenkých vrstev metodou IJD na podložky z legovaných oceli s přihlédnutím k aplikacím ve zdravotnictví*. 2017.
- [10] Noivion. *IONIZED JET DEPOSITION*. [Online; accessed 17.5.2023]. 2013.
- [11] Javanmard A. Vahabi S. Nazemi B. “Atomic force microscopy application in biological research”. In: *Iranian journal of medical sciences* 38,2.6 (2013), s. 76–83.
- [12] M. L. Mecartney C. M. Hoo N. Starostin P. West. “A comparison of atomic force microscopy (AFM) and dynamic light scattering (DLS) methods to characterize nanoparticle size distributions”. In: *Journal of Nanoparticle Research* 10 (led. 2008), s. 89–96. DOI: 0.1007/s11051-008-9435-7.
- [13] S. Swapp. *Scanning Electron Microscopy (SEM)*. [Online; accessed 19.5.2023]. 2017.
- [14] E. Frahm. “Scanning Electron Microscopy (SEM)”. In: *Encyclopedia of Geoarchaeology*. Springer Netherlands, 2017, s. 755–764. DOI: 10.1007/978-1-4020-4409-0_25.
- [15] J. Goodge. *Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS)*. [Online; accessed 20.5.2023]. 2017.
- [16] Atria Innovation. *Scanning electron microscopy (SEM), what is it for?* [Online; accessed 20.5.2023]. 2020.
- [17] H. Y. Aboul-Enein A. A. Bunaciu E. G. Udriștioiu. “X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications”. In: *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 45.4 (2015), s. 289–299. DOI: 10.1080/10408347.2014.949616.
- [18] N. Ganev I. Kraus. “Technické aplikace difrakční analýzy”. In: *České vysoké učení technické v Praze*, 2004.
- [19] The Editors of Encyclopaedia Britannica. *X-ray diffraction*. [Online; accessed 15.6.2023]. 2023.

- [20] D. T. Shaw X. W. Wang H. S. Kwok L. Shi J. P. Zheng P. Mattocks. “Superconducting properties of mixtures of $Y_{1-x}Ba_xCu_3O_{7-x}$ and $Y_{1.8}Ba_{0.2}CuO_5$ ”. In: *Journal of Materials Research* 3 (1988), s. 1297–1303. DOI: 10.1557/JMR.1988.1297.
- [21] NenoVision s.r.o. “LiteScope™ Measurement Handbook”. In: (2022).
- [22] M. Jůza. *Optimalizace depozičních parametrů tenkých vrstev vysokoteplotních supravodičů na bázi YBCO připravených pomocí IJD*. 2022.